

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**PROCEEDINGS OF THE
KABARDINO-BALKARIAN
STATE UNIVERSITY**

ТОМ XIII, № 1, 2023

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

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

Редакционная коллегия

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

Свидетельство Роскомнадзора о регистрации СМИ *ПИ № ФС 77-76623 от 15.08.2019 г.*

Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» ф 43720.

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования
основных научных результатов диссертаций.

Доступ к рефератам статей журнала осуществляется на сайте научной электронной библиотеки
«eLIBRARY.RU» (<http://elibrary.ru>).

ISSN 2221-7789

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

Телефоны: (88662) 722313

E-mail: rio@kbsu.ru, <http://izvestia.kbsu.ru>

© Авторы, 2023

© Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова, 2023

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

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

Editorial board

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

Registration certificate Roskomnadzora *PI № FS 77-76623* from 15.08.2019

Subscription index in the catalog «Russian Press» F 43720

Access to abstracts of articles of the magazine is carried out on the Scientific Electronic Library Online
«eLIBRARY.RU» (<http://elibrary.ru>).

ISSN 2221-7789

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

Phone number: (88662)722313

E-mail: rio@kbsu.ru, <http://izvestia.kbsu.ru>

© Authors, 2023

© Kabardino-Balkarian State University, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

Яхьяева Х.Ш., Оракова С.М., Джамалова С.А. Теоретический анализ формирования межфазных областей в дисперсно-наполненных нанокompозитах на основе бутадиен-стирольного каучука (БСК)	5
Озрокова Е.М., Бицуев А.Б., Дышеков А.А., Кяров А.Х., Савинцев А.П., Унежева Ф.Х. Модифицированная теория неоднородного электронного газа	10
Ципинова А.Х., Карданова З.И., Шебзухова М.А. Дисперсионный анализ микрокристаллов галогенида серебра в фотоэмульсии	16
Канаметов А.А., Кодзоков А.Х. Динамическая сила Ван-дер-Ваальса при движении зонда АСПМ параллельно поверхности	21

ХИМИЯ

Бегиева М.Б., Гудова Ю. Х., Хашхожева Д.А., Суншева Б.М., Бегиева М.Х., Паритов А.Ю., Хараев А.М. Синтез поли-N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты и исследование его мутагенного действия на тест-системе <i>drosophila melanogaster</i>	25
Власов Р.Р., Рябова Д.И., Краснов О.В., Рябов С.А., Бузаева М.В. Синтез и исследование свойств нанокompозиционных полиуретановых пенопластов, модифицированных функционализированными метилдиэтаноломином многослойными углеродными нанотрубками	30
Годзишевская А.А., Лопатинова Е.П., Николаев А.А., Курасова М.Н., Критченков А.С., Андреева О.И. Механические, антибактериальные и антипролиферативные свойства иридий- и родийсодержащих хитозановых плёнок	34
Ильясов В.Х., Карамов Д.Д., Лачинов А.Н., Пономарев А.Ф., Мошелев А.В., Богданов Н.П. Измерение токов деполяризации многослойных полимерных пленок полидифениленфталата	41
Кичигина Г.А., Куш П.П., Кирюхин Д.П., Василец В.Н., Кабачков Е.Н., Шульга Ю.М. Структура и теплофизические свойства радиационно-синтезированных перфторированных теломеров тетрафторэтилена в карбогале	45
Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Малаховский С.С., Горбунова И.Ю. Разработка эпоксидных связующих, модифицированных термостойкими термопластами, для создания армированных композиционных материалов	52
Куклева А.С., Полоник В.Д., Антонюк С.Н., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Никольский В.Г., Наумова Ю.А. Влияние способа изготовления полимерно-битумных материалов на их реологические структурные параметры	58
Малкандуев Ю.А., Кокоева А.А., Джалилов А.Т., Бегиева М.Б. Полимеризация виниловых мономеров в присутствии аминированных полимеров и ионов металлов	64
Мильто В.И., Ножнин Н.А., Тарасов А.В., Рыбина Г.В. Разработка прикладного метода синтеза 4,4'-(<i>m</i> -фенилендиокси)- <i>n</i> -метилфталимида – полупродукта для получения полиэфиримидов	69
Молокитина Н.С., Плетнева К.А., Кибкало А.А., Драчук А.О. Роль полимеров в промотировании гидратообразования метана	74
Мухиддинов Д.С., Бобоев М.Д., Халиков Д.Х. Сорбция ионов урана природными сорбентами на основе пектиновых полисахаридов	79
Петров П.А., Агзамова Д.Р., Шмакова Н.С., Пустовалов В.А., Сапрыкин Б.Ю., Чмутин И.А., Жихарева Е.Д. Влияние количества слоев на оптическую пропускную способность пластика PET-G	82
Попок В.Н. Линеаризация и обобщенные зависимости напряжение-деформация для наполненных эластомеров	90
Пузатова А.В., Сокольников С.Р. Прочность и реологические характеристики полимербетонов для аддитивных технологий в строительстве	95
Цурова А.Т., Хакаяшева Э.В., Микитаев М.А., Ужахова Л.Я., Долбин И.В., Давыдова В.В., Хаширова С.Ю. Свойства слоистосиликатных нанокompозитов на основе полиамида-6 и органомодифицированного монтмориллонита	102
Шаов А.Х., Хараев А.М., Борукаев Т.А. Исследование влияния олигосульфокетона на физико-механические свойства полиэтилена высокой плотности	109
Шишкина Н.Н., Закирова Л.Ю. Исследование упруго-прочностных свойств резин с добавками на основе блокированных изотианатов	114
Шляпцева М.Д., Гордеева И.В., Горбатова В.Н., Пшихачева М.С., Зверева У.Г., Наумова Ю.А. О роли серы как модификатора пбв при анализе кривых течения битумных материалов	119
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	125

CONTENTS

PHYSICS

Yakh'yaeva Kh.Sh., Orakova S.M., Jamalova S.A. Theoretical analysis of formation of interphase regions in dispersed-filled nanocomposites based on styrene-butadiene rubber (SBR).....	5
Ozrokov E.M., Bitsuev A.B., Dyshekov A.A., Kyarov A.Kh., Savintsev A.P., Unezheva F.Kh. Modified theory of inhomogeneous electron gas.....	10
Tsipinova A.H. Kardanova Z.I., Shebzukhova M.A. Dispersion analysis of silver halide microcrystals in photoemulsion.....	16
Kanametov A.A., Kodzokov A.Kh. Dynamical Van-der-Waals forces on an afm probe moving parallel to a surface.....	21

CHEMISTRY

Begieva M.B., Gudova Yu.Kh., Khashkozheva D.A., Sunsheva B.M., Begieva M.Kh., Paritov A.Yu., Kharaev A.M. Synthesis of poly-n,n-diallylaminobutanedinoic acid and investigation of his mutagenic action on the test system drosophila melanogaster.....	25
Vlasov R.R., Ryabova D.I., Krasnov O.V., Ryabov S.A., Buzaeva M.V. Synthesis and study of the properties of nanocomposite polyurethane foams modified with multiwalled carbon nanotubes functionalized with methyldiethanolamine.....	30
Godzishevskaya A.A., Lopashinova E.P., Nikolaev A.A., Kurasova M.N., Kritchenkov A.S., Andreeva O.I. Mechanical, antibacterial and antiproliferating properties of iridium- and rhodium-containing chitosan films.....	34
Ilyasov V.Kh., Karamov D.D., Lachinov A.N., Ponomarev A.F., Moshelev A.V., Bogdanov N.P. Measurement of depolarization currents of multilayer polymer films of polydiphenylene phthalide.....	41
Kichigina G.A., Kushch P.P., Kiryukhin D.P., Vasilets V.N., Kabachkov E.N., Shulga Yu.M. Structure and thermophysical properties of radiation-synthesized tetrafluoroethylene telomers in flutec pp3.....	45
Kostromina N.V., Olikhova Yu.V., Malakhovskii S.S., Gorbunova I.Yu. Development of epoxy binders modified with heat-resistant thermoplastics to create reinforced composite materials.....	52
Kukleva A.S., Polonik V.D., Antonyk S.N., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Nikol'skii V.G., Nuamova Yu.A. Influence of the method of producing of polymer-bitumen materials on their rheological structural parameters.....	58
Malkanduev Yu.A., Kokoeva A.A., Dzhililov A.T., Begieva M.B. Polymerization of vinyl monomers in the presence of laminated polymers and metal ions.....	64
Milto V.I., Nozhnin N.A., Tarasov A.V., Rybina G.V. Development of an applied method for the synthesis of 4,4'-(m-phenylenedioxy)-n-methylphthalimide – an intermediate for the production of polyetherimides.....	69
Molokitina N.S., Pletneva K.A., Kibkalo A.A., Drachuk A.O. Role of polymers in promoting methane hydrate formation.....	74
Mukhiddinov D.S., Boboyorov M.D., Khalikov D.Kh. Sorption of uranium ions by natural sorbents based on pectin polysaccharides.....	79
Petrov P.A., Agzamova D.R., Shmakova N.S., Pustovalov V.A., Saprykin B.Yu., Chmutin I.A., Zhikhareva E.D. Research into the effect of the number of layers on the optical transparency of petg plastic.....	82
Popok V.N. Linearization and generalized stress-strain relationships for filled elastomers.....	90
Puzatova A.V., ¹Sokolnikova S.R. Strength and rheological characteristics of polymer concrete for additive technologies in construction.....	95
Tsurova A.T., Khakhyasheva E.V., Mikitaev M.A., Uzhakhova L.Ya., Dolbin I.V., Davydova V.V., Khashirova S.Yu. Properties of layered silicate nanocomposites based on polyamide-6 and organomodified montmorillonite.....	102
Shaov A.Kh., Kharaev A.M., Borukaev T.A. Investigation of the effect of oligosulfoketone on physico-mechanical properties of high-density polyethylene.....	109
Shishkina N.N., Zakirova L.Yu. Study of elastic-strength properties of rubbers with additives based on blocked isocyanates.....	114
Shlyaptseva M.D., Gordeeva I.V., Gorbatova V.N., Pshikhacheva M.S., Zvereva U.G., Naumova Yu.A. Sulfur as a pmb modifier according to the results of the analysis of the flow curves of bitumen materials.....	119
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University»	125

ФИЗИКА

УДК 541.64: 546.26

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ МЕЖФАЗНЫХ ОБЛАСТЕЙ В ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА (БСК)

¹Яхьяева Х.Ш.*, ^{1,2}Оракова С.М., ³Джамалова С.А.

¹Дагестанский государственный аграрный университет им. М.М. Джамбулатова

²Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН

³Дагестанский государственный университет народного хозяйства

*khasaybat@bk.ru

Изучено влияние диффузионных процессов на формирование межфазных областей в нанокompозитах на основе бутадиен-стирольного каучука (БСК): БСК/технический углерод (БСК/ТУ), БСК/микрошунгит и БСК/наношунгит. Проведен теоретический анализ формирования межфазных областей в полимерных дисперсно-наполненных нанокompозитах в рамках фрактальной и перколяционной концепций. Предложено детальное количественное описание структуры и свойств как межфазных областей, так и нанокompозита в целом.

Ключевые слова: межфазная область, бутадиен-стирольный каучук, нанокompозит, диффузионный механизм, фрактальная размерность.

THEORETICAL ANALYSIS OF FORMATION OF INTERPHASE REGIONS IN DISPERSED-FILLED NANOCOMPOSITES BASED ON STYRENE-BUTADIENE RUBBER (SBR)

¹Yakh'yaeva Kh.Sh., ^{1,2}Orakova S.M., ³Jamalova S.A.

¹Dagestan State Agrarian University, named after M.M. Dzhambulatov

²Kh.I. Amirkhanov Institute of Physics of the Russian Academy of Sciences

³Dagestan State University of National Economy

The effect of diffusion processes on the formation of interfacial regions in nanocomposites based on styrene-butadiene rubber (SBR) was studied: SBR/carbon black (SBR/TU), SBR/microshungite, and SBR/nano-shungite. A theoretical analysis of the formation of interfacial regions in particulate-filled polymer nanocomposites has been carried out within the framework of the fractal and percolation concepts. A detailed quantitative description of the structure and properties of both interfacial regions and the nanocomposite as a whole is proposed.

Keywords: interfacial region, styrene-butadiene rubber, nanocomposite, diffusion mechanism, fractal dimension.

Для полимерных нанокомпозитов наличие межфазной адгезии в первую очередь означает формирование межфазных областей, которые являются таким же армирующим элементом для структуры этих наноматериалов, как и собственно нанонаполнитель [1]. Учитывая это, для контроля структуры полимерных нанокомпозитов необходимо знать условия и механизмы формирования межфазных областей в них. Целью настоящей работы является исследование влияния диффузионных процессов на формирование межфазных областей в нанокомпозитах на основе бутадиен-стирольного каучука (БСК) и количественное описание структуры и свойств межфазных областей.

Анализ проведен на примере трех дисперсно-наполненных нанокомпозитов на основе бутадиен-стирольного каучука (БСК): БСК/технический углерод (БСК/ТУ), БСК/микрошунгит и БСК/наношунгит. Бутадиен-стирольный каучук (БСК) марки СКС-30АРК получен эмульсионной полимеризацией. Использованный каучук является полностью аморфным полимером с плотностью 920–930 кг/м³ и температурой стеклования 217–221 К. Плотность наношунгита 2400 кг/м³. Площадь поверхности по поперечной адсорбции азота 80 м²/г. Насыпная плотность 370. Средний размер частиц 30–70 нм.

Наношунгит был получен по специально разработанной в ИПРИМ РАН технологии. Анализ размера и полидисперсности получаемых в процессе размолла наночастиц шунгита контролировался с помощью аналитической дисковой центрифуги (CPSInstruments, Inc., США), позволяющей определять с высокой точностью размер и распределение по размерам в диапазоне от 2 нм до 50 мкм [2, 3].

В работах [4, 5] была предложена трактовка формирования структуры осадений на волокнах и поверхностях в рамках моделей необратимой агрегации. В пределах этой трактовки получено соотношение между среднеквадратичной толщиной осадения (межфазного слоя) $l_{мф}$ и числом частиц (статистических сегментов) n_i в нем при $n_i \rightarrow \infty$ [5]

$$l_{мф} \sim n_i^\varepsilon, \quad (1)$$

где показатель ε характеризует механизм формирования осадения (межфазного слоя): $\varepsilon=1,7$ для осадений, контролируемых диффузией, и $\varepsilon=1,0$ – для условий, при которых диффузионные процессы не существенны.

Величина $l_{мф}$ рассчитана согласно фрактальному уравнению [6]

$$l_{мф} = l_{ст} \left(\frac{R_q}{l_{ст}} \right)^{2(d-d_n)/d}, \quad (2)$$

где $l_{ст}$ – длина статистического сегмента цепи полимерной матрицы, R_q – радиус частицы (агрегата частиц) наполнителя, d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$), d_n – размерность поверхности частицы (агрегата частиц) наполнителя. Число статистических сегментов в межфазном слое n_i можно определить из уравнения [7]

$$n_i = \frac{\varphi_{мф}}{Sl_{ст}}, \quad (3)$$

где S – площадь поперечного сечения макромолекулы полимерной матрицы, $\varphi_{мф}$ – относительная доля межфазных областей [6].

Рассмотрим определение молекулярных характеристик S и $l_{ст}$ для бутадиен-стирольного каучука. Как известно [8], величина квадрата диаметра макромолекулы равна: для полибутадиена – 20,7 Å² и для полистирола – 69,8 Å². Рассчитав площадь поперечного сечения макромолекулы, моделируемой как цилиндр, для указанных полимеров согласно известным геометрическим формулам, получим 16,2 и 54,8 Å², соответственно. Затем, принимая в качестве S для бутадиен-стирольного каучука среднюю величину указанных выше площадей, получим $S=35,5$ Å². Далее можно определить характеристическое отношение C_∞ , которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [9], с помощью следующей эмпирической формулы [10]

$$T_c = 129 \left(\frac{S}{C_\infty} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где T_c – температура стеклования, равная для БСК 217 К [6].

Из уравнения (4) получим для БСК $C_\infty = 12,5$. И, наконец, величина $l_{ст}$ определяется согласно уравнению

$$l_{ст} = l_0 C_\infty, \quad (5)$$

где l_0 – длина скелетной связи основной цепи.

На рис. 1 приведена зависимость $l_{мф}(n_i)$ в двойных логарифмических координатах, которая оказалась линейной, что позволяет определить по ее наклону показатель ε , равный 1,7. Это значение ε предполагает, что межфазный слой в рассматриваемых нанокompозитах формируется диффузным механизмом.

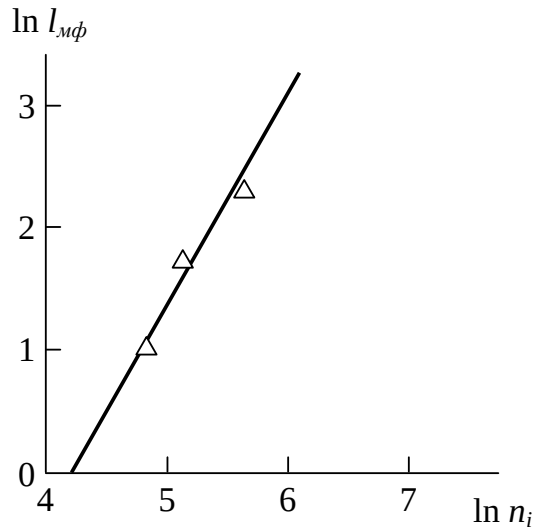


Рис. 1. Зависимость толщины межфазного слоя $l_{мф}$ от числа статистических сегментов n_i в нем в двойных логарифмических координатах для нанокompозитов на основе БСК [11]

Вариация ε определяет и соответствующее изменение структуры межфазного слоя, характеризующей ее фрактальной размерностью $d_f^{мф}$. Между параметрами ε , d и $d_f^{мф}$ существует взаимосвязь, выражаемая соотношением [5]

$$\varepsilon = \frac{1}{d_f^{мф} - d + 1}. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что $d_f^{мф} = 2,568$. Указанное значение $d_f^{мф}$ позволяет рассчитать величину $C_\infty(C_\infty^{мф})$ для межфазных областей согласно уравнению [12]

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}, \quad (7)$$

что дает $C_\infty^{мф} = 3,31$. Это означает, что в межфазных слоях происходит сильная компактизация макромолекулярных клубков по сравнению с объемной полимерной матрицей БСК ($C_\infty = 12,5$) [9]. Естественно, что такое изменение молекулярных характеристик не может не отразиться на свойствах полимерного материала. Результаты расчета модулей упругости компонент нанокompозита БСК/наношунгит, полученные в процессе интерполяции данных наноиндентирования, обработанных в программе SPIR [13] показывают, что модуль упругости межфазных областей на 23–45 % ниже модуля упругости наноапполнителя, но выше соответствующего показателя для объемной полимерной матрицы в 6,0–8,5 раз. Приведенные экспериментальные данные подтверждают, что для рассматриваемых нанокompозитов межфазный слой является армирующим элементом в той же степени, что и собственно наноапполнитель

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 11(\varphi_H + \varphi_{мф})^{1,7}. \quad (8)$$

Для нанокompозитов относительную долю плотноупакованных областей $\varphi_{пл}$, т.е. $(\varphi_H + \varphi_{мф})$, можно определить с помощью уравнения

$$d_f = 3 - 6\left(\frac{\varphi_{пл}}{SC_\infty}\right)^{1/2}. \quad (9)$$

Расчет согласно указанному уравнению при $d_f = d_f^{мф}$ и упомянутых выше значениях S и C_∞ дает $\varphi_{пл} = 0,609$, а средняя величина $(\varphi_n + \varphi_{мф})$ для трех рассматриваемых нанокомпозитов равна 0,582, что является достаточно хорошим соответствием.

Как известно [14], величина размерности областей локализации избыточной энергии D_f примерно равна C_∞ . В свою очередь, модуль упругости межфазных областей $E_{мф}$ может быть оценен согласно уравнению [10]

$$E_{мф} = 0,44 + 0,94(D_f - 3), \text{ ГПа.} \quad (10)$$

Используя среднюю экспериментальную величину $E_{мф} = 0,987$ ГПа, из уравнения (10) получим $D_f = 3,58$, что вновь близко к полученному выше значению $D_f = C_\infty^{мф} = 3,31$.

Одним из способов оценки величины коэффициента Пуассона ν для дисперсно-наполненных композитов является уравнение, полученное в рамках механики сплошных сред (континуальный подход) [15]:

$$\frac{1}{\nu} = \frac{\varphi_n}{\nu_n} + \frac{1-\varphi_n}{\nu_m}, \quad (11)$$

где ν , ν_n и ν_m – коэффициенты Пуассона композита, наполнителя и полимерной матрицы, соответственно.

Далее фрактальная размерность структуры d_f может быть определена согласно уравнению

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu), \quad (12)$$

Другим способом оценки величины d_f является использование правила смесей [6]:

$$d_f = d_f^{мф} \varphi_{мф} + d_f^n \varphi_n + d_f^m (1 - \varphi_n - \varphi_{мф}), \quad (13)$$

где $d_f^{мф}$, d_f^n и d_f^m – фрактальные размерности структуры межфазных областей, нанонаполнителя и объемной полимерной матрицы, принятые равными 2,568, 2,50 и 2,95 [16], соответственно.

Расчет согласно уравнениям (12) и (13) дал следующие наборы величин d_f : 2,563, 2,703, 2,766 и 2,617, 2,728, 2,762 для нанокомпозитов БСК/ТУ, БСК/наношунгит и БСК/микрошунгит, соответственно. Как можно видеть, оба указанных метода оценки d_f дают самосогласующиеся результаты со средним расхождением менее 1 %. Согласно уравнению (2), рассчитанные и определенные экспериментально величины $l_{мф}$ равны 7,85 и 8,70 нм соответственно, для нанокомпозита БСК/наношунгит, что снова является достаточно хорошим соответствием.

В настоящей работе показано, что межфазные области в дисперсно-наполненных эластомерных нанокомпозитах представляют собой слой полимера, адсорбированный поверхностью нанонаполнителя, который формируется диффузионным механизмом, очевидно, что последний реализуется за счет молекулярной подвижности полимерной матрицы. Размерность поверхности частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя оказывает сильное влияние на процесс формирования адсорбционного слоя и, следовательно, на степень усиления нанокомпозитов. Ряд выполненных оценок дал самосогласующиеся результаты как с экспериментальными данными, так и с расчетными характеристиками других теоретических моделей, что позволяет использовать их для детального количественного описания структуры и свойств как межфазных областей, так и нанокомпозита в целом [11].

Библиография

1. Wake W.C. Adhesion and Formulation of Adhesives. London-New York: Applied Science Publishers, 1982. 332 p.
2. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г. Межфазная адгезия в дисперсно-наполненных эластомерных нанокомпозитах // Нанотехнологии: Наука и производство, 2011. № 5. С. 64–70.
3. Kozlov G.V., Yanovskii Yu.G., Zaikov G.E. The modern experimental and theoretical analysis methods of particulate filled nanocomposites structure // Polymer Research J. 2012. V. 6, N 1. P. 47–73.
4. Meakin P. Diffusion-limited deposition on fibers and surfaces // Phys. Rev. A. 1983. V. 27, N 5. P. 2616–2623.
5. Meakin P. Diffusion-controlled deposition on surfaces: cluster size distribution, interface exponents and other properties // Phys. Rev. B. 1984. V. 30, N 8. P. 4207–4214.
6. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
7. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М.: Альянстрасантом, 2008. 363 с.

8. Aharoni S. Correlation between chain parameters and failure characteristics of polymers below their glass transition temperature // *Macromolecules*. 1985. V. 18, N 12. P. 2624–2630.
9. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992. 384 с.
10. Шогенов В.Н., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Прогнозирование механического поведения, структуры и свойств пленочных полимерных образцов при квазистатическом растяжении // *Поликонденсационные реакции и полимеры. Избранные труды*. Нальчик: КБГУ, 2007. С. 252–270.
11. Yanovskii Yu.G., Kozlov G.V., Yakh'yayeva Kh.Sh., Richert J., Zaikov G.E. Formation mechanism of interfacial regions in particulate – filled elastomeric nanocomposites // *Characterization and Development of Novel Materials*. 2015. V. 7, N 1. P. 1–11.
12. Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. Структура аморфного состояния полимеров. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. 392 с.
13. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *J. Mater. Res.* 1992. V. 7, N 6. P. 1564–1583.
14. Kozlov G.V., Yanovsky Yu.G., Zaikov G.E. Structure and Properties of Particulate-Filled Polymer Composites: the Fractal Analysis. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2010. 282 p.
15. Kubat J., Rigdahl M., Welander M. Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic-mechanical analysis // *Appl. Polymer Sci.* 1990. V. 39, N 5. P. 1527–1539.
16. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М.: Министерство обороны СССР, 1991. 404 с.

МОДИФИЦИРОВАННАЯ ТЕОРИЯ НЕОДНОРОДНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

Озрокова Е.М., Бицуев А.Б., Дышеков А.А., Кяров А.Х., Савинцев А.П., *Унежева Ф.Х.

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

*funiezhieva@mail.ru

В работе представлен модифицированный метод функционала плотности, использующий многопараметрический вариационный принцип для изучения возможности применения и точности данного подхода при расчете атомных характеристик.

Ключевые слова: неоднородный электронный газ, многопараметрический функционал, электронная плотность, энергия атомов в основном состоянии, обменная энергия.

MODIFIED THEORY OF INHOMOGENEOUS ELECTRON GAS

Ozroкова E.M., Bitsuev A.B., Dyshekov A.A., Kyarov A.Kh., Savintsev A.P., Unezheva F.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

The paper presents a modified density functional method using a multiparametric variational principle. To study the possibility of applying the accuracy of this approach in the calculation of atomic characteristics.

Keywords: inhomogeneous electron gas, multiparametric functional, electron density, energy of atoms in the ground state, exchange energy.

Теория неоднородного электронного газа (или метод функционала плотности) является одним из наиболее мощных и популярных методов для различных расчетов во многих разделах физики. Этот метод плодотворно используется в физике атома и ядра, физике жидкостей и кристаллов, в описании поверхностных и адсорбционных явлений.

Интерес к теории функционала плотности и как к физической концепции, и как практическому методу изучения свойств различных систем объясняется широкодиапазонной применимостью и физической прозрачностью модели.

Особое внимание в рамках данной теории уделялось расчетам атомных характеристик [1–4], парных и кристаллических потенциалов [5–10], адгезионных и поверхностных свойств твердых тел [11–13]. Это связано с ростом возможности их экспериментального изучения и появлением новых концептуальных исследований в рамках теории функционала плотности и методов практических расчетов.

Теоретическое изучение сталкивается со значительными сложностями, обусловленными, с одной стороны, невозможностью точного решения многочастичной динамической задачи и значительными вычислительными проблемами приближенного ее решения на базе квантово-механического рассмотрения, а с другой – невозможностью определения точного вида функционала энергии для многочастичной задачи при статистическом рассмотрении.

На сегодняшний день были предложены и применялись различные полезные аппроксимации для функционала энергии, простейшая из которых приводит к уравнению Томаса – Ферми.

Точность теории функционала плотности в локальном приближении [14] (теория Кона – Шэма) обычно не превышает 1 % и предложенные к настоящему времени уточнения не могут изменить ситуацию. Если требуется более точный расчет, приходится вычислять непосредственно волновую функцию. Однако подобные расчеты возможны лишь для систем, содержащих всего несколько электронов.

Метод, позволяющий обойти возникающие сложности, – метод Ритца, применяемый непосредственно к функционалу энергии, зависящему от электронной плотности, содержащей в себе вариационные параметры.

Целью данной работы является обоснование модифицированного метода функционала плотности, т. е. использование вариационного принципа Ритца в рамках метода функционала электронной плотности для изучения возможностей применения и точности данного подхода при расчете атомных характеристик на примере атомов инертных газов.

Главная проблема, с которой сталкиваются в рамках метода функционала плотности, заключается в выяснении того, насколько точны численные расчеты, основанные на приближении локальной плотности для реальных систем [14]. Этот вопрос охватывает целый перечень проблем. Чтобы составить представление о том, насколько широк этот спектр, можно рассмотреть диапазон энергий, характеризующих различные задачи, к которым можно применять эту теорию. Так, ее можно использовать для вычисления полной энергии свободного атома, которая часто составляет десятки тысяч электрон-вольт. Другая измеряемая на опыте величина, для вычисления которой применима теория, – это энергия, необходимая для удаления внешних электронов из свободных атомов и молекул. Она обычно имеет величину порядка 10 эВ. К третьему классу задач, в которых используется теория, относится вычисление разности полных энергий свободных атомов и атомов в конденсированных или связанных системах, таких, как твердые тела или молекулы. Подобная энергия связи обычно составляет около 1 эВ. Продвигаясь дальше в область малых энергий, мы будем иметь дело, например, с разностью полных энергий различных конденсированных систем, с теплотой образования твердых соединений или же с разностью энергий различных геометрических конфигураций одних и тех же атомов. Так, теплота образования интерметаллических соединений часто не превышает 0,1 эВ, а масштаб энергий, связанных с различием кристаллических структур, фононами и модулями сдвига, еще меньше (~0,01 эВ).

Статистическая модель атома – модель Томаса – Ферми (ТФ) является эффективным методом расчета атомных характеристик, особенно в случае многоэлектронных атомов и ионов, когда расчеты методом Хартри – Фока оказываются весьма громоздкими. Результаты, полученные с использованием статистического метода, как правило, менее точны, во всяком случае, критерии точности определить бывает чрезвычайно сложно. Однако метод Томаса – Ферми позволяет качественно и наглядно исследовать основные закономерности и зависимости атомных характеристик от заряда ядра и числа электронов атомной системы.

Несмотря на наличие приближенных методов расчета характеристик атомов и ионов, позволяющих получать значения параметров с достаточно высокой точностью, статистическая модель продолжает развиваться и использоваться во многих приложениях. Метод функционала плотности широко используется для расчета рентгеновских термов, атомных формфакторов, плотности электронов, ионизационного равновесия, поведения атомов и ионов во внешних электрическом и магнитном полях и др.

Общие вопросы теории функционала плотности, и в частности метода Томаса – Ферми, рассмотрены в монографиях [1, 14].

Базирующаяся на фундаментальной работе [15] Хохенберга и Кона, теория функционала плотности широко используется как практический метод расчета свойств многоэлектронных систем. Известны многочисленные полезные аппроксимации функционала электронной плотности [14] и методы расчетов в рамках данной теории.

Одним из них является метод Ритца, введенный в статистическую теорию атома Ленцем и Иенсеном [1], в котором распределение электронной плотности представлено в виде некоторой функции, удовлетворяющей стандартным требованиям и содержащей некоторые параметры. Затем вычисляется энергия системы как функция этих параметров и определяются сами параметры из условия минимума энергии.

Поскольку ход электронной плотности в системе в основном известен, то на практике искомая функция задается в виде, наиболее близком к базовой и качественно совпадающем с ним, после чего нетрудно найти хорошее приближение для электронной плотности методом Ритца.

Подводя итог, можно сказать, что основными недостатками в применении метода Ритца в атомных расчетах являются следующие:

- 1) выбор неудачных приближений для функционала энергии;
- 2) грубая аппроксимация истинного хода электронной плотности;
- 3) усреднение осцилляционного характера электронной плотности.

Таким образом, естественно было бы выбрать наиболее точную аппроксимацию для функционала энергии, и такую электронную плотность, у которой отсутствовали бы перечисленные недостатки.

В данной работе функционал энергии выбирался в виде

$$E[\rho(r)] = U + K + E_e + E_c + E_q, \quad (1)$$

где $U = U_{en} + U_{ee}$ – классическая кулоновская энергия, K – кинетическая энергия однородного электронного газа

$$K = C_k \int d\vec{r} [\rho(\vec{r})]^{5/3}. \quad (2)$$

$$\text{Здесь } C_k = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} e^2 a_0.$$

Обменная энергия

$$E_e = -C_e \int d\vec{r} [\rho(\vec{r})]^{4/3}, \quad (3)$$

$$\text{где } C_e = \frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}.$$

На сегодняшний день существует много приближенных выражений для корреляционной энергии. Первое удачное представление корреляционной энергии было найдено Вигнером в рамках теории То-маса – Ферми.

Среди наиболее часто используемых приближений для корреляционной энергии можно отметить выражение Гелл-Мана и Бракнера, полученное в пределе высокой плотности

$$E_c = \int d\vec{r} [0,031 \ln r_s - 0,047] \rho(r), \quad (4)$$

где r_s – радиус Вигнера – Зейтца, определяемый формулой

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \rho^{-1}. \quad (5)$$

В предлагаемой модели корреляционная энергия выбиралась для высоких плотностей в виде [14]

$$E_c^h = \int d\vec{r} [0,0311 \ln r_s - 0,048 + 0,009 r_s \ln r_s - 0,018 r_s] \rho(\vec{r}), \quad (6)$$

а для низких плотностей

$$E_c^l = \int d\vec{r} [-0,438 r_s^{-1} + 1,325 r_s^{-3/2} - 1,47 r_s^{-2} - 0,4 r_s^{-5/2}] \rho(\vec{r}). \quad (7)$$

Для промежуточных плотностей использовалась интерполяционная формула Гордона – Кима [7]

$$E_c^i = \int d\vec{r} [-0,06156 + 0,01898 \ln r_s] \rho(\vec{r}) \quad (8)$$

Градиентная поправка к кинетической энергии выбиралась в форме Киржница [3]:

$$E_q = \frac{1}{72} \int \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} d\vec{r}. \quad (9)$$

Необходимость поправки на градиент электронной плотности связана с присущим квантово-статистическим теориям недостатком, обусловленным локальным использованием соотношений для свободных электронов. Такое предположение о локальной однородности вполне подходит для «почти однородных газов», но в электронных облаках атомов и молекул, к которым в основном и применяется теория, наблюдаются сильные пространственные изменения потенциальной энергии и электронной плотности.

Если рассматривать обменную и корреляционную поправки, то использование локального приближения для однородного электронного газа вполне пригодно, несмотря на наличие больших градиентов плотности.

В данной работе электронная плотность атома выбиралась в виде

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = N r \left[\sum_{i=1}^2 {}^a \gamma_i {}^a \lambda_i^2 \exp(-{}^a \lambda_i r) + \sum_{j=1}^3 {}^b \gamma_j {}^b \lambda_j ({}^b \lambda_j r - 2) \exp(-{}^b \lambda_j r) \right], \quad (10)$$

где N – число электронов, λ, γ – вариационные параметры, значения которых будут вычислены в дальнейшем.

Учет условия нормировки приводит к связи

$${}^a \gamma_1 = 1 - {}^a \gamma_2. \quad (11)$$

В функционале энергии градиентная поправка расходится при стремлении $r \rightarrow 0$ как $\ln r$. Поэтому необходимо наложить следующее ограничение на электронную плотность:

$$\left. \frac{dD(r)}{dr} \right|_{r=0} = 0. \quad (12)$$

Отметим, что это условие практически выполняется для чисто электронных плотностей Хартри-Фока для атомов инертных газов.

Условие (11) приводит к связи

$${}^a\gamma_2 = \frac{2 \sum_{j=1}^3 {}^b\gamma_j {}^b\lambda_j - {}^a\lambda_1^2}{{}^a\lambda_2^2 - {}^a\lambda_1^2}. \quad (13)$$

Использование электронных плотностей в виде (10) позволило получить кулоновскую часть энергии в аналитическом виде, что облегчило последующее вычисление функционала энергии и необходимую точность, ибо электрон – электронная часть кулоновского взаимодействия включает двукратные интегралы от сильно осциллирующих выражений, вызывающих при расчетах на ЭВМ большие ошибки.

Процедура расчетов оказалась достаточно устойчивой и вполне сходящейся, что обусловлено в первую очередь близостью рассчитываемой в работе электронной плотности к исходной хартри-фоковской (т. е. узостью интервала изменения вариационных параметров) и схожестью самих функционалов. Значения параметров электронной плотности приведены в *табл. 1*.

Таблица 1

Значения параметров электронной плотности
(в единицах a_0^{-1} , где a_0 – первый Боровский радиус)

Атом	He	Ne	Ar	Kr
${}^a\gamma_1$	0,88117	1,2019	1,3475	1,9357
${}^a\lambda_1$	2,4907	2,7385	2,0636	6,029
${}^a\gamma_2$	0,11883	–0,2019	–0,3475	–0,9357
${}^a\lambda_2$	0,0	22,85	32,485	52,84
${}^b\gamma_1$	0,1089	–3,0227	–4,152	–16,31
${}^b\lambda_1$	3,367	9,257	5,045	14,164
${}^b\gamma_2$	0,4226	–1,3066	–8,04	–27,205
${}^b\lambda_2$	5,6	15,473	19,84	38,306
${}^b\gamma_3$	0,0	0,0	0,0	0,8912
${}^b\lambda_3$	0,0	0,0	0,0	2,206

Результаты расчетов показывают высокую точность данной модели при вычислении энергии ионизации любых атомов, даже легких, что нетривиально, имея ввиду то, что используется квантово-статистическая модель. Для атомов инертных газов результаты наших расчетов энергии ионизации оказываются даже ближе к эксперименту чем хартри-фоковские расчеты (*табл. 2*). При этом вычислительные сложности метода Хартри-Фока (ХФ) и модели, предлагаемой в данной работе, несоизмеримы.

Таблица 2

Полная энергия ионизации атомов инертных газов (в атомных единицах)

Атом	Метод ХФ	Данная работа	Эксперимент
He	–2,86	–2,9056	–2,903 (0,005)
Ne	–128,55	–129,63	–129,5 (0,5)
Ar	–526,82	–527,67	–527,6 (0,5)
Kr	–2752,05	–2729,7	–

Величина погрешности в вычислении энергии ионизации обусловлена возможной точностью вычисления интегралов от сильно осциллирующей функции за разумное машинное время. Ясно, что для тяжелых атомов погрешность возрастает (до $\varepsilon \approx 10^{-1}$, так как для тяжелых атомов увеличивается и число вариационных параметров, что увеличивает время счета).

Электронные плотности, полученные в представленной модели и хартри-фоковской модели, близки друг к другу, практически точно совпадают точки минимумов и максимумов. Часть электронной плотности из внешней области атома перетягивается во внутреннюю область, обеспечивая за счет электрон-ядерного взаимодействия минимум функционалу. Вблизи ядра хартри-фоковская электронная плотность выше, что связано с наложенным на производную от электронной плотности условием (12). Электронные распределения $D(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ приведены на рис. 1–4 для атомов гелия, неона, аргона и криптона, соответственно. Сплошной линией выделены расчеты в нашей модели, пунктирной – результаты хартри-фоковских расчетов.

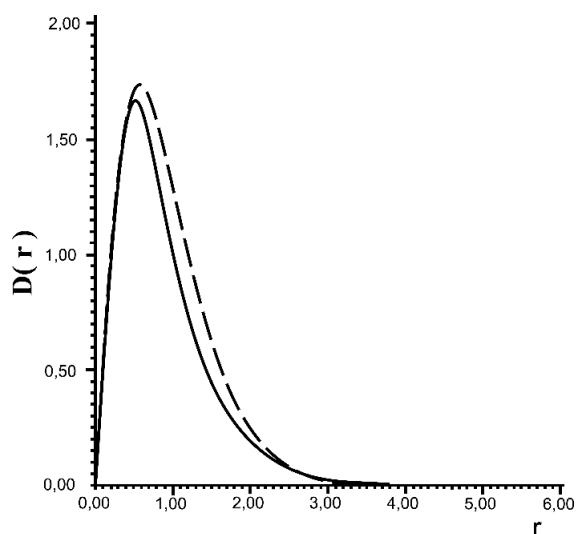


Рис. 1. Электронные плотности гелия (сплошная линия – наши расчеты, пунктирная – хартри-фоковская)

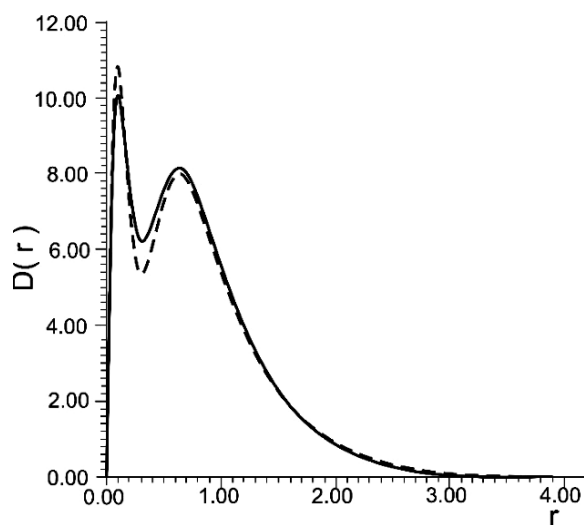


Рис. 2. Электронные плотности неона (сплошная линия – наши расчеты, пунктирная – хартри-фоковская)

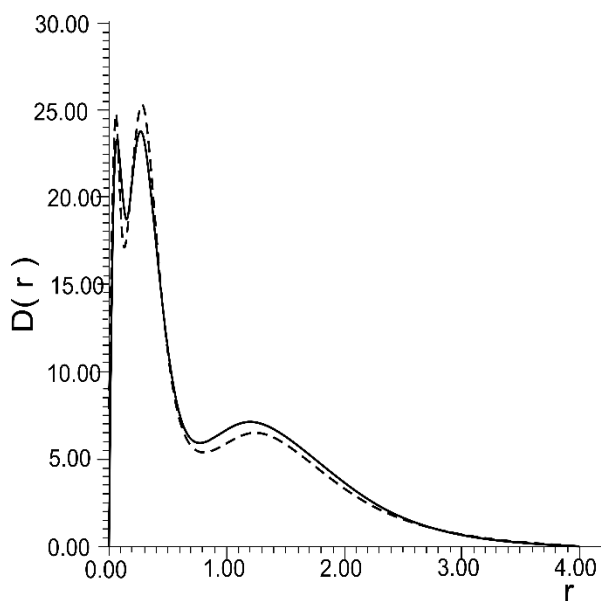


Рис. 3. Электронные плотности аргона (сплошная линия – наши расчеты, пунктирная – хартри-фоковская)

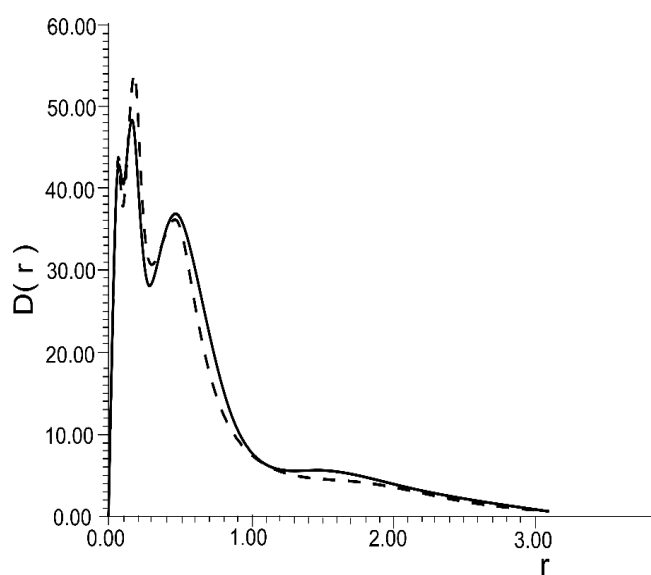


Рис. 4. Электронные плотности криптона (сплошная линия – наши расчеты, пунктирная – хартри-фоковская)

Расчет обменной энергии в атомах инертных газов представлен в *табл. 3*. Очевидно, что в наших расчетах обменная энергия для атомов инертных газов несколько занижена, особенно для гелия, причем вклад в энергию ионизации относительно мал. Учитывая уменьшение относительной погрешности с ростом атомного номера, использование локального выражения для обменной энергии в функционале можно считать вполне оправданным.

Таблица 3

Обменная энергия атомов инертных газов (в ридбергах)

Атом	He	Ne	Ar	Kr
Данная модель	-1,647	-21,672	-53,304	-171,512
Метод Хартри – Фока	-2,043	-24,147	-60,239	-187,921
Приближение локальной плотности	-1,768	-22,032	-55,632	-177,498

Выводы

1. Приведен обзор по основным методам расчетов в рамках теории функционала плотности. Учтены эффекты оболочечной структуры атомов с использованием хартри-фоковских электронных распределений в рамках вариационного многопараметрического подхода.

2. Выявлены основные недостатки существующих моделей с точки зрения выбора функционала и пробной электронной плотности. Разработан новый метод расчетов в рамках теории функционала плотности.

3. Рассчитаны полные энергии ионизации, электронные распределения и обменная энергия атомов инертных газов.

Библиография

1. Гомбаш П. Статистическая теория атома и ее применения. М.: Иностранная литература, 1951. 326 с.
2. Engel E., Dreizler R.M. Extension of the Thomas-Fermi-Dirac-Weizsacker model. Fourth – order gradient corrections to the kinetic energy // J. Phys. B. 1989. V. 22, N 12. P. 1901–1912.
3. Киржниц Д.А., Лозовик Ю.Е., Шпатаковская Г.В. Статистическая модель вещества // УФН. 1975. Т. 117. Вып. 9. С. 3–47.
4. Соколов Н. Применение к атомам теории Томаса-Ферми с дополнением Вайцзекера // ЖЭТФ. 1938. Т. 8. С. 365–376.
5. Santamaia R., Berrondo M., Novaro O., Kryachko E.S. Generalized statistical approach to the study of inter atomic interactions // Int. J. Quantum Chem. 1989. V. 35, N 2. P. 267–275.
6. Gunnarsson O., Harris J., Jones R.O. Density functional theory and molecular bonding // J. Chem. Phys. 1977. V. 67, N 9. P. 3970–3979.
7. Gordon R.G., Kim Y.S. Theory for the forces between closed shell atoms and properties // J. Chem. Phys. 1972. V.56, N 6. P. 3122–3133.
8. Alonso J.A., Girifalko L.A. Nonlocality and the energy of alloy formation // Journal of Physics F: Metal Physics. 1978. V. 8, N 12. Pp. 2455–2460.
9. Alonso J.A., Girifalko L.A. Electronegativity scale for metals // Physical Review B. 1979. V. 19, N 8. P. 3889–3895.
10. Rodriguez C.O., Kunc K. The pressure variation in the electronic charge density of LiH // Journal of Physics: Condensed Matter. 1989. V. 1, N 9. P. 1601–1612.
11. Ухов В.Ф., Кобелева Р.М., Дедков Г.В., Темроков А.И. Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов. М.: Наука, 1982. 104 с.
12. Бенсон Г., Юн К. Межфазная граница газ – твердое тело. М.: Мир, 1972. 229 с.
13. Кобелева Р.М., Розенталь О.М., Кобелев А.В. Сила взаимодействия между металлическими поверхностями в модели «желе» // ФММ. 1975. Т. 40, № 3. С. 652–656.
14. Теория неоднородного электронного газа / под ред. С. Лундквиста и Н. Марча. М.: Мир, 1987. 400 с.
15. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. 1964. V. 136. Is. 3B. P. B864–B871.

ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДА СЕРЕБРА В ФОТОЭМУЛЬСИИ

Ципинова А.Х.*, Карданова З.И., Шебзухова М.А.

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

*aminat2703@yandex.ru

Проведен анализ дисперсного состава фотографической эмульсии с помощью атомно-силового и оптического микроскопов. Получены кривые распределения микрокристаллов по размерам на стадиях химического и физического созревания микрокристалла.

Ключевые слова: метод контролируемой двухструйной эмульсификации, микрокристаллы галогенида серебра, фотографическая эмульсия, химическое созревание, физическое созревание.

DISPERSION ANALYSIS OF SILVER HALIDE MICROCRYSTALS IN PHOTOEMULSION

Tsipinova A.H. Kardanova Z.I., Shebzukhova M.A.

Kabardino-Balkarian State University

The analysis of the dispersed composition of the photographic emulsion was carried out using atomic force and optical microscopes. The distribution curves of microcrystals by size at the stages of chemical and physical maturation of microcrystals are obtained.

Keywords: controlled double-jet emulsification method, silver halide microcrystals, photographic emulsion, chemical maturation, physical maturation.

Введение

Основные фотографические характеристики галогенидосеребряных эмульсий на желатиновой матрице (светочувствительность, разрешающая способность, частотно-контрастная характеристика и пр.) формируются главным образом в зависимости от дисперсности микрокристаллов в эмульсии.

Следовательно, исследование процессов формирования и роста микрокристаллов (МК) галогенидов серебра (AgHal) в ходе синтеза фотоэмульсий невозможно без проведения дисперсионного анализа. Существуют различные методы анализа роста и морфологии кристаллов [1].

В данной работе используется прямой метод изучения дисперсного состава фотографической эмульсии по фотографиям, полученным с помощью атомно-силового и оптического микроскопов.

Методика изготовления фотографической эмульсии

Методом контролируемой двухструйной эмульсификации (КДЭ) получены фотографические эмульсии с плоскими микрокристаллами.

Для приготовления фотографической эмульсии использовались:

раствор № 1: 20 г азотнокислого серебра, растворенного в 200 мл дистиллированной воды при температуре 45 °С.

раствор № 2: 14,2 г малоактивной желатины, 21 г бромистого калия (химически чистый), 1,18–0,6 мл серной кислоты с удельными весами, растворенные в 350 мл дистиллированной воды при температуре 52 °С.

раствор № 3: 52,42 г малоактивной желатины, растворенной в 160 мл дистиллированной воды при температуре 52 °С.

Раствор № 1 вливается в раствор № 2 при постоянном интенсивном перемешивании в течение 8 мин, потом выдерживается 60 мин при температуре 52 °С. После этого добавляли раствор № 3 и смесь выдерживали еще в течение 20 мин при температуре 52 °С. Затем эмульсию студеют, измельчают, промы-

вают в течение 40 мин, добавляют к ней 17 г малоактивной желатины, после чего ее плавят, доводя за 40 мин до 40 °С, и проводят созревание при 40 °С в течение 20 мин. Обзорная фотография полученной фотоэмульсии представлена на *рис. 1*.

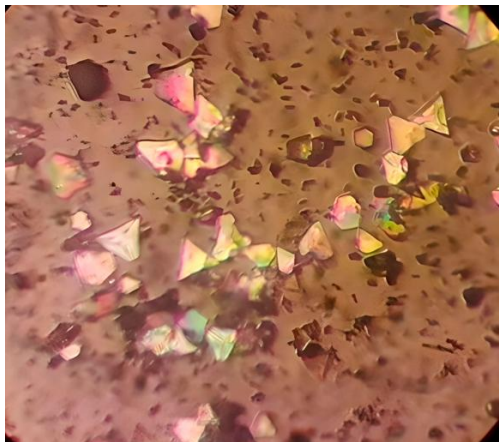


Рис. 1. Обзорная фотография фотоэмульсии

Метод КДЭ является наиболее технологичным методом получения эмульсионных кристаллов, однако при этом методе сложно получить плоские МК с высокой степенью однородности по форме и размерам кристаллов. Также надо отметить, что из-за низкой растворимости AgHal размер образующихся первичных МК не превышает порядка 30–50 нм. Такие МК имеют ограниченное применение в фотографии из-за низкой светочувствительности [2], в связи с этим необходимо обеспечить рост первичных МК, полученных в ходе химического созревания.

Мы применяем дальше метод физического созревания мелкодисперсных эмульсий, что позволяет получить *T*-кристаллы повышенной однородности по размеру и форме [3]. При физическом созревании протекают такие процессы, как оствальдовское созревание, коалесценция, рекристаллизация мелких кристаллов и рост крупных МК [4].

Результаты исследования

Дисперсионные характеристики *T*-кристаллов определяются в основном размерами МК исходной мелкозернистой эмульсии. Поэтому при заданных размерах исходных МК, которые получают при химическом созревании можно получать при дальнейшем физическом созревании плоских микрокристаллов (ПМК) заданных размеров.

На графике (*рис. 2*) представлена зависимость эквивалентного диаметра МК после физического созревания от размера МК исходной мелкозернистой эмульсии (МЗЭ).

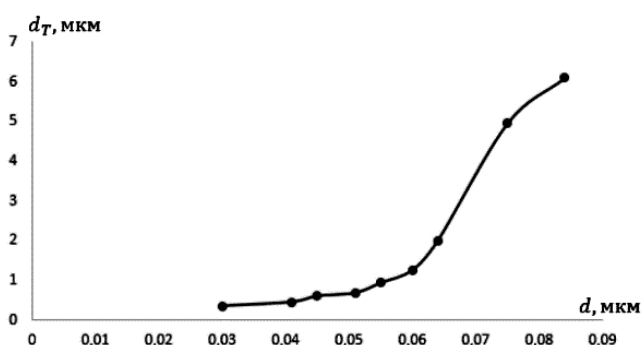


Рис. 2. Зависимость эквивалентного диаметра *T*-кристалла от эквивалентного диаметра микрокристалла мелкозернистой эмульсии

Для анализа роста *T*-кристалла был выбран микрокристалл мелкозернистой эмульсии с эффективным диаметром $d=0,075$ мкм при температуре 52 °С и производились снимки через равные промежутки времени. График зависимости размера микрокристалла с течением времени представлен на *рис. 3*. Как следует из полученных данных, средний диаметр *T*-кристалла при физическом созревании может достигать порядка 5–6 мкм, после чего размеры МК практически не изменяются с течением времени.

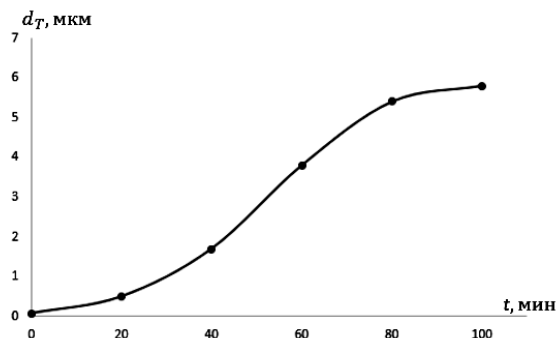


Рис. 3. Изменение среднего размера T – микрокристалла в ходе физического созревания

Для точной характеристики дисперсности фотографической эмульсии найдена кривая распределения микрокристаллов по размеру в ходе химического и физического созревания МК. Одним из наиболее часто используемых для этого методов является микрофотографический [5].

Для определения дисперсионных характеристик микрокристаллов исследуемой фотоэмульсии используют микрофотографию с достаточно большим увеличением так, чтобы средний размер микрокристаллов составлял не менее 10 мм (в случае полидисперсных систем – не менее 20 мм) (рис. 4).

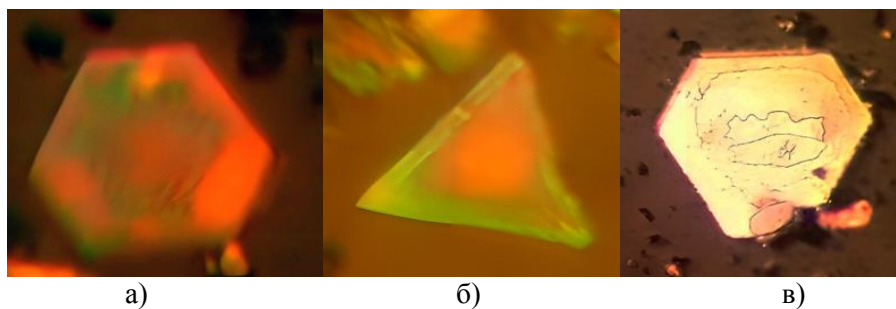


Рис. 4. Фотографии эмульсионных микрокристаллов, полученных с помощью оптического микроскопа: а) шестиугольный микрокристалл; б) треугольный микрокристалл; в) процесс роста микрокристалла

На фотографиях, полученных с помощью оптического микроскопа, измерялись характеристики, представленные на рис. 5, для определения эквивалентного диаметра ПМК [6].

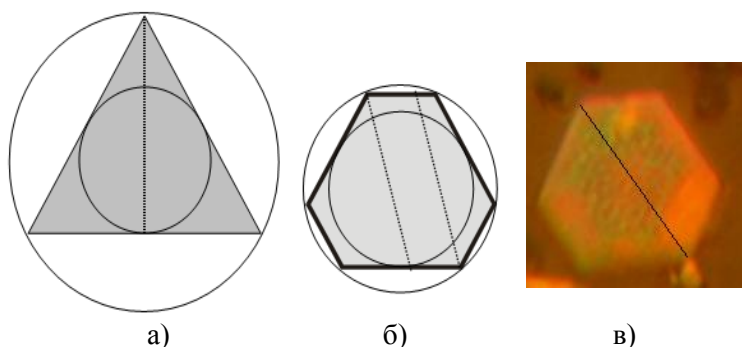


Рис. 5. Измеряемые характеристики (обозначены пунктиром) при определении среднего эквивалентного диаметра пластинчатых микрокристаллов: а) эквивалентный диаметр треугольного микрокристалла; б) эквивалентный диаметр шестиугольного микрокристалла; в) расчет эквивалентного диаметра на исследуемых образцах

Среднее значение диаметра МК рассчитали с помощью формулы, используя результаты измерений эквивалентных диаметров отдельных микрокристаллов:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^{n_i} d_i}{n_i},$$

где $\bar{d}$ – средний эквивалентный диаметр, d_i – эквивалентный диаметр отдельного МК, n_i – подсчитанное число МК определенного размерного класса.

Среднеквадратичное отклонение можно рассчитать по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta d_i)^2}{n(n-1)}}.$$

Доверительный интервал (погрешность серии многократных измерений t_s), при надежности 0,95 равен 1,96. Граница доверительного интервала рассчитывалась по формуле

$$\Delta d = t_s \cdot \sigma.$$

С учетом доверительного интервала средний эквивалентный диаметр записывается в виде

$$d = \bar{d} \pm \Delta d.$$

Коэффициент вариации по размерам определяется по формуле

$$C = \frac{\sigma}{\bar{d}} \cdot 100 \, \%.$$

Также была рассчитана кристаллографическая однородность полученных микрокристаллов:

$$S = \frac{S_{\text{МК}}}{S_{\text{общ}}} \cdot 100 \, \%,$$

где $S_{\text{МК}}$ – суммарная площадь проекций кристаллов одного типа, $S_{\text{общ}}$ – суммарная площадь проекции всех микрокристаллов.

Результаты расчетов приведены в *таблице*.

Таблица

Характеристики полученных микрокристаллов

Параметры эмульсий	Микрокристаллы мелкозернистой эмульсии	T-кристалл
$d = \bar{d} \pm \Delta$	$57,0 \pm 3,2$ нм	$6,13 \pm 7,60$ нм
C	15 %	18 %
S	90 %	85 %

Как следует из полученных кривых, в ходе физического созревания уменьшается число мелких и происходит рост и укрупнение больших микрокристаллов (*рис. 6*).

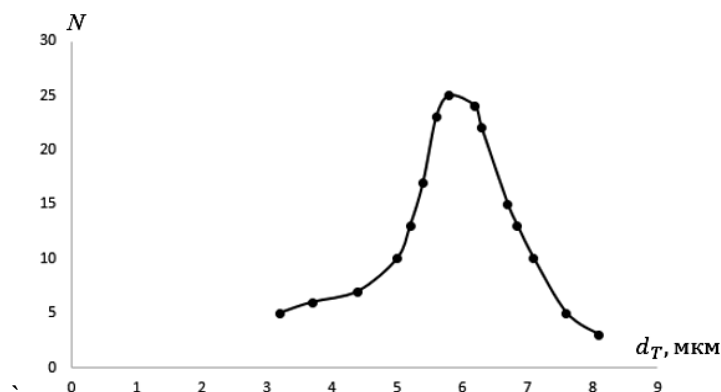


Рис. 6. Кривые распределения по размерам после физического созревания

Выводы

В ходе выполнения работы было установлено, что размер *T*-кристалла зависит от размера микрокристалла исходной мелкозернистой эмульсии. Рост плоского микрокристалла сопровождался постепенным исчезновением микрокристалла. При этом форма пластинчатых микрокристаллов изменялась в процессе роста микрокристалла от треугольной к шестиугольной. Толщина плоского микрокристалла практически не менялась в процессе его роста.

Библиография

1. Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса. М.: Эдиториал УССР, 2000. 288 с.
2. Азизов И.К., Белимготов Б.А., Карданова З.И. Наноразмерные эффекты в фоточувствительных кристаллах галогенида серебра // Известия КБГУ. 2011. Т. 1, № 3. С. 9–13.
3. Ципинова А.Х., Карданова З.И., Азизов И.К. Процессы формирования и роста нано- и микрокристаллов галогенида серебра в желатиновом растворе. // Микро- и нанотехнологии в электронике. Мат. VI межд. конф. Нальчик, 2014. С. 73–79.
4. Харченко Е.Н. Исследование закономерностей массообменных процессов в ходе рекристаллизации дисперсий бромида серебра в гелевой среде: дис. канд. хим. наук. Кемерово, 2008. 145 с.
5. Азизов И.К., Карданова З.И., Ципинова А.Х. Исследование механизма формирования и роста нано- и микрокристаллов галогенидов серебра с помощью оптического и атомно-силового микроскопов // Тр. межд. симп. Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. Нальчик, 2014. С. 5–9.
6. Ларичев Т.А., Сотникова Л.В. Массовая кристаллизация в неорганических системах: учебное пособие. Кемерово, 2006. 177 с.

ДИНАМИЧЕСКАЯ СИЛА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА ПРИ ДВИЖЕНИИ ЗОНДА АСМ ПАРАЛЛЕЛЬНО ПОВЕРХНОСТИ

Канаметов А.А.*, Кодзоков А.Х.

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

*kanametov_a@mail.ru

В незапаздывающем аддитивном приближении получены выражения для динамического взаимодействия нанозонда атомно-силового микроскопа в геометрии конуса со сферическим окончанием с плоской поверхностью в случае, когда движение нанозонда происходит параллельно поверхности. Показано, что ван-дер-ваальсова сила трения значительно меньше силы статического притяжения.

Ключевые слова: ван-дер-ваальсова сила трения, нанозонд, тонкие пленки, атомно-силовая микроскопия и спектроскопия.

DYNAMICAL VAN-DER-WAALS FORCES ON AN AFM PROBE MOVING PARALLEL TO A SURFACE

Kanametov A.A., Kodzokov A.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

In the frame of nonretarded additivity approximation an expressions for the dynamical Van-der-Waals forces, obtained for the geometry of a neutral nanoprobe in the form of cone with spherical apex moving parallel to a flat surface are presented. The results shows that frictional forces are much smaller than the static attractional one.

Keywords: frictional Van-der-Waals forces, nanoprobe, thin films, atomic force microscopy and spectroscopy.

В статье рассматривается динамическое взаимодействие между телами, обусловленное силами Ван-дер-Ваальса (ВДВ), значительный интерес к которым на сегодняшний день вызван как потребностями в прикладных областях физики, так и вопросами фундаментального характера. Если с механизмами возникновения взаимодействия тела, находящихся в состоянии покоя относительно друг друга, картина более-менее ясна, то с учетом относительного движения результаты, получаемые разными авторами, разнятся и часто не совпадают с экспериментальными данными.

Наиболее удобным инструментом для изучения физики этих явлений является атомно-силовой микроскоп (АСМ), в котором малое пробное тело – зонд – движется вблизи поверхности, испытывая разнофакторное воздействие образца. При этом взаимодействие нейтральных зонда и образца обусловлено динамическими силами ВДВ. В режиме латерального движения, когда зонд перемещается вдоль поверхности, помимо сил ВДВ притяжения (ВДВП) возникают силы ВДВ трения (ВДВТ), направленные параллельно поверхности.

Точные теоретические модели для сил ВДВП и ВДВТ применительно к зондам конкретной формы были получены разными авторами. Так, например, авторами [1, 2] были получены выражения для сил ВДВП зонда в форме конуса со сферическим (КС) окончанием, покоящимся над поверхностью образца. Авторы [3] провели расчеты сил ВДВП в запаздывающем приближении для той же геометрии зонда. Учет же динамических эффектов (в том числе и сил ВДВТ) проводился для тел простейшей формы: сфера – пластина [4], пластина – пластина. В работе [5] учет динамических эффектов проводился для зонда в форме параболоида вращения. Однако, представляет интерес расчет динамических сил ВДВ для геометрии КС, которая наиболее часто применяется разными авторами для интерпретации результатов измерений, выполненных серийными зондами АСМ (см., например, [6]). В связи с этим, пред-

ставляется актуальной задачей разработка теоретической модели динамического ВДВ взаимодействия зонда АСМ в геометрии КС с плоской проводящей поверхностью в случае, когда движение зонда происходит параллельно поверхности.

Воспользуемся общим выражением, полученным в [4] для динамической силы ВДВ, действующей на нейтральную наночастицу, движущуюся параллельно поверхности

$$F = -\frac{3\hbar}{4\pi z^4} \int_0^\infty \left(\alpha''(\omega) \Delta'(\omega) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{k_b T_1}\right) + \alpha'(\omega) \Delta''(\omega) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{k_b T_2}\right) \right) d\omega + \frac{3\hbar V}{4\pi z^5} \int_0^\infty \left(\alpha''(\omega) \frac{d\Delta''(\omega)}{d\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{k_b T_1}\right) + \Delta''(\omega) \frac{d\alpha''(\omega)}{d\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{k_b T_2}\right) \right) d\omega, \quad (1)$$

где z – расстояние между наночастицей и образцом, V – скорость частицы, $\Delta(\omega) = (\varepsilon(\omega) - 1)/(\varepsilon(\omega) + 1)$ – частотно-зависимая функция диэлектрического отклика образца, $\varepsilon(\omega)$ – частотно зависимая диэлектрическая проницаемость материала образца, $\alpha(\omega)$ – поляризуемость частицы в дипольном приближении, T_1 – температура частицы, T_2 – температура образца, $\hbar$ и k_B – постоянные Планка и Больцмана.

Выберем для диэлектрической проницаемости материала пластины $\varepsilon(\omega)$ низкочастотное приближение для проводника

$$\varepsilon(\omega) = 1 + i \frac{4\pi\sigma}{\omega}, \quad (2)$$

а для поляризуемости наночастицы используем классическую модель

$$\alpha(\omega) = r^3 \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2}, \quad (3)$$

где r – радиус наночастицы. Далее примем, что температуры частицы (и, следовательно, зонда) и образца одинаковы. С учетом (2) и (3) формула (1) после разделения консервативной притягивающей и диссипативной силы трения запишется в виде двух выражений:

$$F_z = -\frac{3}{4\pi} \frac{\hbar}{z^4} \int_0^\infty d\omega r^3 \frac{5(16\pi^2 \sigma^2)^{5/3} \omega}{6(\omega^2 + 4\pi^2 \sigma^2)(9\omega^2 + 16\pi^2 \sigma^2)} \operatorname{cth}(\hbar\omega/2k_B T); \quad (4)$$

$$F_x = -\frac{3}{8\pi} \frac{\hbar V}{z^5} \frac{\hbar}{k_B T} \int_0^\infty d\omega r^3 \frac{24\pi^2 \sigma^2 \omega^2}{(\omega^2 + 4\pi^2 \sigma^2)(9\omega^2 + 16\pi^2 \sigma^2)} \sinh^{-2}(\hbar\omega/2k_B T), \quad (5)$$

где F_z – сила ВДВП, а F_x – сила ВДВТ. Выражения (4) и (5) можно записать в более компактном виде:

$$F_z = -\frac{3}{4\pi} \frac{\hbar}{z^4} r^3 I_z(\omega); \quad (6)$$

$$F_x = -\frac{3}{8\pi} \frac{\hbar^2 V}{z^5} \frac{r^3}{k_B T} I_x(\omega), \quad (7)$$

где функции $I_z(\omega)$ и $I_x(\omega)$ определяются следующим образом:

$$I_z(\omega) = \int_0^\infty d\omega \frac{5(16\pi^2 \sigma^2)^{5/3} \omega}{6(\omega^2 + 4\pi^2 \sigma^2)(9\omega^2 + 16\pi^2 \sigma^2)} \operatorname{cth}(\hbar\omega/2k_B T); \quad (8)$$

$$I_x(\omega) = \int_0^\infty d\omega \frac{24\pi^2 \sigma^2 \omega^2}{(\omega^2 + 4\pi^2 \sigma^2)(9\omega^2 + 16\pi^2 \sigma^2)} \sinh^{-2}(\hbar\omega/2k_B T). \quad (9)$$

Далее, в рамках аддитивного приближения, мы принимаем объем наночастицы в качестве бесконечно малого объема вещества зонда. Заменяя в (6) и (7) $r^3 \rightarrow \frac{3}{4\pi} dV$, и, проинтегрировав по объему зонда, получим конечные выражения для зонда в геометрии КС:

$$F_z = -\frac{3\hbar}{16\pi} I_z(\omega) (G_z^s(z, R, h) + G_z^c(z, H, R, \theta)); \quad (10)$$

$$F_x = -\frac{3}{16\pi} \frac{\hbar^2 V}{k_B T} I_x(\omega) (G_x^s(z, R, h) + G_x^c(z, H, R, \theta)), \quad (11)$$

где функции $G_z^s(z, R, h)$, $G_x^s(z, R, h)$, $G_z^c(z, H, R, \theta)$ и $G_x^c(z, H, R, \theta)$ зависят только от геометрических параметров зонда. В частности, функции $G_z^s(z, R, h)$ и $G_x^s(z, R, h)$ зависят от параметров геометрии сферической оконечности и имеют вид

$$G_z^s(z, R, h) = - \left(-\frac{1}{z+h} + \frac{z+R}{(z+h)^2} + \frac{R^2 - (z+R)^2}{3(z+h)^3} + \frac{1}{z} - \frac{z+R}{z^2} - \frac{R^2 - (z+R)^2}{3z^3} \right); \quad (12)$$

$$G_x^s(z, R, h) = - \left(-\frac{1}{2(z+h)^2} + \frac{2(z+R)}{3(z+h)^3} + \frac{R^2 - (z+R)^2}{4(z+h)^4} + \frac{1}{2z^2} - \frac{2(z+R)}{3z^3} - \frac{R^2 - (z+R)^2}{4z^4} \right), \quad (13)$$

а $G_z^c(z, H, R, \theta)$ и $G_x^c(z, H, R, \theta)$ – от конической части и имеют вид

$$G_z^c(z, H, R, \theta) = -tg^2\theta \left(\frac{1}{z+H} - \frac{z \sin \theta + h}{(z+H)^2 \sin \theta} + \frac{(z \sin \theta + h)^2}{3(z+H)^3 \sin^2 \theta} - \left(-\frac{1}{z+h} + \frac{z \sin \theta + h}{(z+h)^2 \sin \theta} - \frac{(z \sin \theta + h)^2}{3(z+h)^3 \sin^2 \theta} \right) \right); \quad (14)$$

$$G_x^c(z, H, R, \theta) = -tg^2\theta \left(\frac{1}{2(z+H)^2} - \frac{2(z \sin \theta + h)}{3(z+H)^2 \sin \theta} + \frac{(z \sin \theta + h)^2}{4(z+H)^4 \sin^2 \theta} - \left(-\frac{1}{2(z+h)^2} + \frac{2(z \sin \theta + h)}{3(z+h)^2 \sin \theta} - \frac{(z \sin \theta + h)^2}{4(z+h)^4 \sin^2 \theta} \right) \right), \quad (15)$$

где в выражениях (10)–(15): R – радиус закругления сферической оконечности, H – высота зонда, θ – угол полураствора конической части, и $h=R(1-\sin\theta)$. Отметим, что алгоритм интегрирования сил ВДВ по объему аксиально-симметричного зонда и его геометрия приводились в работах [5–7].

В качестве материала образца выберем золото, имеющее важное практическое значение в электронике. Примем, что статическая проводимость золота в выражении для частотной зависимости диэлектрической проницаемости (4) равна $\sigma=1.85 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$. Частотные интегралы (8) и (9) при этом дадут $I_z(\omega)=8,917 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-4/3}$ и $I_x(\omega)=5,001 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. Следовательно, эффективная константа сил ВДВП и ВДВТ различается на 12 порядков величины, что дает основания полагать, что силы ВДВТ будут значительно слабее сил ВДВП. При $T=300 \text{ К}$, $V=1 \text{ м/с}$ (типичные скорости движения зондов АСМ в сеансах силовой микроскопии), $R=50 \text{ нм}$, $H=10 \text{ мкм}$ и $\theta=15^\circ$, проведем расчеты для зонда с золотым покрытием, результаты которых приведены в виде универсальных зависимостей абсолютных значений силы от относительного расстояния, нормированного на радиус закругления зонда (рис. 1).

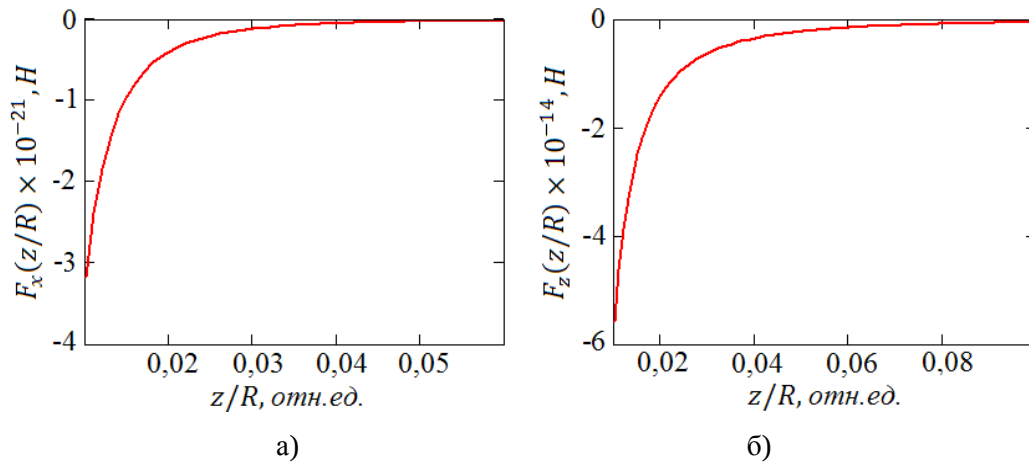


Рис. 1. Абсолютные значения силы ВДВ в зависимости от относительного расстояния z/R между зондом в форме КС, покрытым пленкой золота, и поверхностью золота:
а) – сила ВДВТ, б) – сила ВДВП. R – радиус закругления зонда

Из рис. 1а видно, что абсолютные значения сил ВДВТ достаточно хорошо согласуются с результатами, полученными в [4, 5] и демонстрируют значительно меньшие по сравнению с силой притяжения (ВДВП) значения, как это и ожидалось в рамках использованного подхода. Это свидетельствует, с одной стороны, о правильности полученных значений, а с другой – о сложности измерений слабых сил ВДВТ методами АСМ. В то же время, следует отметить, что результаты расчета сил ВДВТ разнятся с результатами измерений.

Значения, полученные для сил ВДВП (рис. 1б) также демонстрируют хорошее согласие с ранее полученными другими авторами [1–4], и с учетом процедуры перенормировки, приведенной, например, в [6] достаточно хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

Таким образом, можно заключить, что полученные результаты в целом согласуются с данными предыдущих авторов, а полученные выражения для силы ВДВП на зонде АСМ могут использоваться для интерпретации результатов измерений в динамических режимах АСМ. Согласование расчетных значений сил ВДВТ с экспериментальными, как показано в работе [4], возможно при выборе образцов, свойства которых близки к свойствам диэлектриков, или являющихся диэлектриками.

Библиография

1. Guggisberg M., Bammerlin M., Loppacher Ch., et. al. Separation of interactions by noncontact force microscopy // *Phys. Rev.* 2000. V. B61, N 16. P. 11151–11178.
2. Argento C. and French R.H. Parametric tip model and force-distance relation for Hamaker constant determination from atomic force microscopy // *Appl. Phys.* 1996. V. 80. P. 6081.5
3. Saint Jean M., Hudlet S., Gutmann C., Berger J. Van der Waals and capacitive forces in atomic force microscopy // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 86, N 9. P. 5245–5251.
4. Дедков Г.В., Кясов А.А. Электромагнитное и флуктуационно-электромагнитное взаимодействие движущихся частиц и нанозондов с поверхностями. Нерелятивистское рассмотрение // *ФТТ*. 2004. Т. 44, № 10. С. 1729–1763.
5. Канаметов А.А., Кармоков А.М., Лосанов Х.Х., Жабоев Ж.Ж. Ван-дер-Ваальсова сила трения АСМ-зонда, движущегося вблизи гладкой диэлектрической поверхности // *Прикладная физика*. 2017. № 6. С. 10–14.
6. Дедков Г.В., Канаметов А.А., Дедкова Е.В. Электростатические и ван-дер-ваальсовы силы в воздушном контакте зонда атомно-силового микроскопа с проводящей поверхностью // *ЖТФ*. 2009. Т. 79, № 12. С. 79–85.
7. Dedkov G.V., Kanametov A.A. Electrostatic friction force on an AFM probe moving near sample surface // *Technical Physics*. 2018. V. 63, N 11. P. 1553–1559.

ХИМИЯ

УДК 541.64: 546.26

СИНТЕЗ ПОЛИ-N,N-ДИАЛЛИЛАМИНОБУТАНДИОВОЙ КИСЛОТЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО МУТАГЕННОГО ДЕЙСТВИЯ НА ТЕСТ-СИСТЕМЕ DROSOFILA MELANOGASTER

Бегиева М.Б.*, Гудова Ю. Х., Хашхожева Д.А.,
Суншева Б.М., Бегиева М.Х., Паритов А.Ю., Хараев А.М.

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

*madibeg@mail.ru

Получен мономер N,N-диаллиламинобутандиовая кислота и полимер на его основе. Структура мономера и полимера подтверждена физико-химическими методами. На тест-системе Drosophila melanogaster исследованы токсичные свойства поли-N,N-диаллиламинобутандиовая кислоты. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что поли-N,N-диаллиламинобутандиовая кислота в концентрациях равной 1 % не обладает токсическим эффектом.

Ключевые слова: мономер, полимер, синтез, поли-N,N-диаллиламинобутандиовая кислота, токсичность.

SYNTHESIS OF POLY-N,N-DIALLYLAMINO BUTANEDIOIC ACID AND INVESTIGATION OF HIS MUTAGENIC ACTION ON THE TEST SYSTEM DROSOFILA MELANOGASTER

Begieva M.B., Gudova Yu.Kh., Khashkozheva D.A.,
Sunsheva B.M., Begieva M.Kh., Paritov A.Yu., Kharaev A.M.

Kabardino-Balkarian State University

The resulting monomer is N,N-diallylaminobutanedioic acid and a polymer based on it. The structure of the monomer and polymer is confirmed by physicochemical methods. The toxic properties of poly-N,N-diallylaminobutanedioic acid were investigated on the Drosophila melanogaster test system. The results obtained allow us to conclude that poly-N,N-diallylaminobutanedioic acid in concentrations of 1 % does not have a toxic effect.

Keywords: poly-N,N-diallylaminobutanedioic acid, monomer-N,N-diallylaminobutanedioic acid, polymer, toxicity monomer.

Азотсодержащие синтетические полиэлектролиты диаллильной природы могут быть использованы в качестве коагулянтов, флокулянтов, структураторов почв, а также для очистки питьевых и сточных вод [1–3]. Поэтому перед химической наукой поставлены новые задачи по расширению ассортимента полиэлектролитов диаллильной природы, которые обладали бы целым комплексом ценных свойств, в том числе, с регулируемым гидрофильно-гидрофобным и кислотно-основными свойствами, а также наличием биологической активности, что является актуальной проблемой.

Интересными по своим свойствам азотсодержащими соединениями являются аминокислоты, и в частности, аспарагиновая кислота. Полимер, полиаспарагиновая кислота, получаемая твердофазной поликонденсацией аспарагиновой кислоты нашла широкое применение в виде биоразлагаемых и биосовместимых материалов. Основной продукт аспарагиновой кислоты, полисукцинимид, может быть модифицирован в полиамид. Введение в структуру аминокислоты аллильных и диаллильных групп способствует расширению ассортимента новых перспективных классов соединения с более простыми и экономичными способами получения полимерных продуктов методом радикальной полимеризации, свойства которых мало изучены и представляются весьма перспективными.

В связи с этим целью настоящей работы является синтез мономера и полимера производного диаллиламина введением в структуру диаллиламина карбоксильной группы $-\text{COOH}$ и N-алкильного заместителя различной длины, а также осуществления оценки токсического потенциала поли-N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты.

В экспериментах использовали реагенты отечественного производства квалификации х.ч.

Исходные вещества

Получение N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты

N,N-диаллиламинобутандиовую кислоту (ДААсК) получали алкилированием α -аминобутандиовую кислоту хлористым (бромистым) аллилом. Ход работы был следующим: в водно-спиртовом растворе α -аминоэтановую кислоту превращают в натриевую соль воздействием раствора щелочи, затем при температуре $0-5^\circ\text{C}$ добавляют капли хлористого аллила в течение 15–30 мин, температуру синтеза доводят до $60-75^\circ\text{C}$ и синтез проводят при данной температуре в течение 3–5 часов, что приводит к получению N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты (ДААсК). После окончания реакции реакцию смесь постепенно вливают в сухой ацетон порциями. N,N-диаллиламинобутандиовая кислота в виде хлопьев собирается на поверхности ацетона, при этом соли выпадают в осадок. Хлопья отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно промывают сухим ацетоном, затем в эксикаторе сушат над оксидом фосфора (V) до постоянного веса. N,N-диаллиламинобутандиовая кислота – мономер светло-желтого цвета. Мономер плавится с разложением при $292\pm 2^\circ\text{C}$. ($T_{\text{пл}}$ α -аминобутандиовой кислоты 270°C^{-1} с разложением). Выход мономера 75 % [4–6].

Структура синтезированного мономера-N,N- диаллиламинобутандиовой кислоты подтверждена ИК- и ^{13}C -ЯМР спектроскопией.

Методы анализа

Спектры ^{13}C -ЯМР, ^1H -ЯМР синтезированных мономеров регистрировались на спектрометре WP-80 фирмы «Брукер» с рабочей частотой на ядрах ^{13}C 10.115 МГц, при температуре $35-40^\circ\text{C}$. В качестве стандарта использовали внешний эталон. Химические сдвиги ^{13}C -ЯМР приведены в δ -шкале и определялись относительно внешнего стандарта по формуле:

$$\delta_{\text{ТМС}} = \delta + 49,5 \text{ м.д.}$$

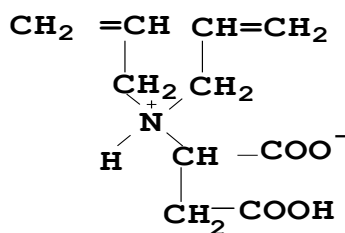
Точность измерения химических сдвигов составила $\pm 0,03$ м.д. ИК-спектры регистрировались на Specord M-82 в области $4000-400 \text{ см}^{-1}$. Тонко измельченный образец полимера смешивали с порошком KBr и прессовали под большим давлением в прозрачные тонкие диски. Толщина полученного диска 1 мм, диаметр 12 мм, пропускание 95 %.

Значения характеристической вязкости поли-N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты были определены вискозиметрическим методом в 0,1 н растворе NaCl при 25°C . Молекулярные массы определяли по формуле Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = 1,12 \times 10^{-4} M^{0,82}.$$

Коэффициенты K и α были определены для 1 н раствора NaCl при 25°C [7].

Научный интерес к исследованию ДААсК обусловлен тем, что эти мономеры принадлежат к аллильному классу соединений, являются водорастворимыми мономерами, отличающимися длиной N-алкильного заместителя и содержанием карбоксильных групп, а также обладают возможностью создания нового семейства высокомолекулярных полиаминов с регулируемым гидрофильно-гидрофобным балансом и кислотно-основными свойствами, широкими возможностями для химической модификации и биологической активности.



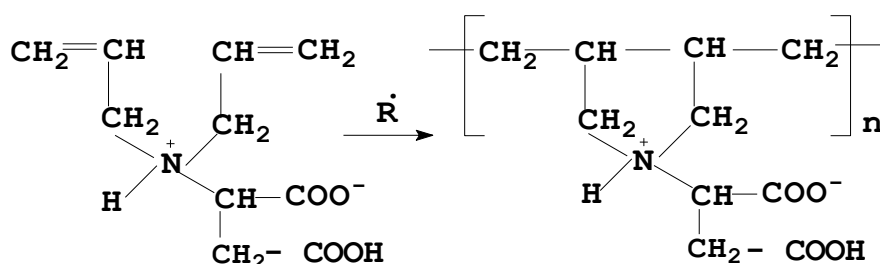
N,N-диаллиламинобутандиовая кислота

Для синтеза N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты – мономера диаллильной природы, в молекуле которых содержались бы как положительно, так и отрицательно заряженные функциональные группы, нами проводились реакции алкилирования α-аминокарбоновых кислот хлористым аллилом.

Идентификацию образующегося продукта проводили сравнением полос поглощения характеристических групп ИК – спектров. В аминокислоте присутствуют две функциональные группы –NH₂ и –COO[–], для которых характерны полосы поглощения в области 3100–3400 см^{–1} для ассоциированной группы NH₂ и в области 1725–1680 см^{–1} для карбоксильной группы –COO[–]. Аналитическим сигналом, служащим подтверждением реакции алкилирования, является присутствие в спектре интенсивного поглощения в области 1620 см^{–1}, что характерно для присутствия C=C-группы. Не наблюдается полоса поглощения в области 1750–1735 см^{–1}, что свидетельствует об отсутствии сложноэфирной группы COO[–], и присутствует интенсивная полоса поглощения в области 1485 см^{–1}, характерная для деформационных колебаний N⁺R₃-группы.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что нами получен мономер, в структуре которого имеются как положительно заряженные, так и отрицательно заряженные группы.

Радикальную полимеризацию N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты осуществляли в водных растворах. Проведение реакции полимеризации без инициаторов радикального характера показало, что реакция практически не протекает. Поли-N,N-диаллиламинобутандиовая (ПДААК) кислота образуется по следующей схеме:



Полученные результаты открывают возможность создания нового семейства высокомолекулярных полиаминов с регулируемым гидрофильно-гидрофобным балансом и кислотно-основными свойствами, обладающих широкими возможностями для химической модификации и для очистки сточных и питьевых вод. Однако вопрос использования синтетического полиэлектролита для очистки сточных и питьевых вод ставит перед научным сообществом решение не менее актуальной проблемы – химизации биосферы и токсичности.

Понятие генетического риска вещества включает в себя оценку возможных либо реальных генетических последствий его применения, в первую очередь, для человека. Информацию о генотоксичных свойствах химических соединений получают в ходе тестирования с использованием различных тест-систем. Эти тест-системы отличаются филогенетической близостью по отношению к человеку или млекопитающим, типом регистрируемого генетического эффекта (мутагенного или генотоксического), степенью их охарактеризованности, что в конечном счёте, определяет эффективность тест-систем. Методы, обладающие большей эффективностью, имеют больший вес при определении доказанности наличия или отсутствия мутагенной активности.

Одним из самых удобных и широкоупотребимых тестов на генотоксичность является метод использования *Drosophila melanogaster*. Четыре наиболее важные особенности дрозофилы делают ее незаменимым объектом для изучения специальных вопросов генетики. К этим особенностям относятся: быстрый срок развития, от яйца до взрослой мухи; исключительно высокая плодовитость; богатство наследственных рас или мутаций, обнаруженных в ее культурах в лабораторных условиях; малое число хромосом.

В нашей работе по изучению токсического действия ПДААсК были использованы линии D-32 *Drosophila melanogaster*, поддерживаемые в культуре на кафедре физиологии, генетики и молекулярной биологии КБГУ.

Выбор концентрации раствора полимера обусловлен высокими комплексообразующими свойствами при низких концентрациях в водных растворах в интервале 0,01–1,0 % [8].

В схеме проведения опыта были выделены две группы по две повторности. Для каждого варианта опыта использовали контроль.

Исследуемое вещество добавляли в концентрации 1 % водного раствора полимера, объемом 3 мл на 20 мл корма в стандартную питательную среду (дрожжи, агар-агара, сахар, манная крупа), на которой содержались мухи опытных и контрольных групп. Во всех опытных вариантах действию вещества подвергались родительские особи. Опыты проводили в двукратной повторности.

Изучали соотношения в распределении полов в опытных и контрольных вариантах у исследуемых линий дрозофилы, а также отклонения некоторых морфологических признаков. Статистическую обработку результатов проводили используя метод χ^2 . Для расчета была использована формула [9]:

$$\chi^2 = \sum \frac{(O - E)^2}{E}.$$

Результаты исследований представлены в табл. 1:

Таблица 1

Результаты исследований, полученных на *Drosophila melanogaster* в поколении F_1 и F_2

Контроль(F_1)				
Вещество	Самки ♀	Самцы ♂	Морфология, отклонения	Всего Σ
Чистый корм (I)	106	92	1 самец (правое крыло короткое, деформированное)	198
Чистый корм (II)	51	45	–	96
(F_1)				
1 % раствор ПДААсК (I)	89	76	1 самка (искривление крыла)	165
1 % раствор ПДААсК (II)	75	69	1 самка (искривление крыла)	144
$\chi^2 = 0,323$				
(F_2)				
1 % раствор ПДААсК (I)	53	51	1 самец, 2 самки с нарушением сегментации	104
1 % раствор ПДААсК (II)	100	91	2 самки, 2 самца с нарушением сегментации	191
$\chi^2 = 0,003$				

В биологических исследованиях принято считать, что исследуемое вещество обладает токсичностью, если χ^2 превышает 3,841. Учитывая этот фактор, необходимо отметить, что исследуемое соединение поли-N,N-диаллиламинбутандиовая кислота в концентрации раствора 1 % не проявляло мутагенного действия на потомство мушек *Drosophila melanogaster* в поколениях F_1 и F_2 и не снижало их жизнеспособность. Также следует отметить, что соотношение полов во всех вариантах опыта, включая контрольную и опытную группы, сохранялось в пропорции 1:1. Количество мушек с морфологическими отклонениями при обработке испытуемым соединением не превышало число, фиксированное в контрольной группе, что можно отнести к спонтанному мутагенезу.

Результаты эксперимента согласуются с ранее проведенными исследованиями, которые показали, что ПДААсК оказывает бактерицидное и бактериостатическое действие на различные возбудители внутрибольничных инфекций (штаммы золотистого стафилококка (*S. aureus*), штаммы кишечной палочки (*E. coli*)) в первую очередь на грамположительные бактерии [10] и является нетоксичным веществом [11].

Полученные данные позволяют предположить, что поли-N,N-диаллиламинобутандиовая кислота в концентрации 1 % не проявляет мутагенной активности на одном из валидных тестов. При повторных тестированиях и сохранении этой тенденции возможно применение данного соединения в широкой практике, а именно для очистки сточных и питьевых вод.

Библиография

1. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975. 224 с.
2. Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А. Катионные полиэлектролиты ряда поли-N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний галогенидов: особенности процессов образования, свойства и применения. Нальчик, 1997. 240 с.
3. Арбузова И.А., Плоткина С.А. Циклическая полимеризация диаллилового эфира малеиновой кислоты // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6, № 4. С. 662–665.
4. Патент РФ № 2473539. N,N-диаллиласпарагиновая кислота и способ ее получения / М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Ю.А. Малкандуев, М.Х. Лигидов. Опубликовано: 27.01.2013. Заявка № 20101311492/04 от 27.07.2013 г.
5. Патент РФ № 2476450. Поли-N,N-диаллиласпарагиновая кислота / М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Ю.А. Малкандуев. Опубликовано: 27.02.2013. Заявка № 20101463539 от 15.11.2010 г.
6. Бегиева М.Б., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А. N,N-диаллиласпарагиновая кислота и полимеры на ее основе // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. 2012. № 5. С.58-63.
7. Нажметдинова Г.Т. Радикальная полимеризация галоидных солей N,N-диалкил-N,N-диаллиламмония: дисс... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1983. 189 с.
8. Бегиева М.Б., Губжокова М.Б., Чеченова З.Р., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А., Пахомов С.И., Лигидов М.Х. Комплексообразующие свойства полимеров и сополимеров на основе N,N-диаллиламинокарбоновых кислот // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2015. Т. 5, № 6. С. 27–33.
9. Бондарчук С.С., Годованная И.Г., Перевозкин В.П. Основы практической биостатистики: учебное пособие. Томск: Томский гос. пед. ун-т, 2009. 130 с.
10. Бегиева М.Б., Блиева Л.З. Хараева З.Ф. Хараев А.М. Малкандуев Ю.А. Водорастворимые азотсодержащие полиэлектролиты с бактерицидными свойствами // Фундаментальные исследования. Серия Биологические науки. 2012. № 9. Ч. 3. С. 542–544.
11. Альмова А.А., Бегиева М.Б. Определение токсического действия полимерных материалов на основе N,N-диаллиламинокислот // Фундаментальные исследования. Серия Биологические науки. 2012. № 9. Ч. 3. С. 539–541.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ
ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПЕНОПЛАСТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ МЕТИЛДИЭТАНОЛАМИНОМ
МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

¹Власов Р.Р.*, ¹Рябова Д.И., ¹Краснов О.В., ¹Рябов С.А., ²Бузаева М.В.

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

²Ульяновский государственный технический университет

*vlasovruslan.hs@yandex.ru

При использовании функционализированных метилдиэтаноломином многослойных углеродных нанотрубок (МДЭА-МУНТ) получена серия нанокмпозиционных полиуретановых пен. Проанализировано влияние данных добавок на морфологию ячеистой структуры и изменение физико-механических характеристик синтезированных пен. Доказано, что введение МДЭА-МУНТ в композицию способствует улучшению физико-механических свойств и увеличению степени упорядоченности ячеистой структуры нанокмпозиционных полиуретановых пенопластов.

Ключевые слова: пенополиуретан, функционализированные многослойные углеродные нанотрубки (фМУНТ), прочность на сжатие, модуль Юнга, морфология ячеистой структуры, цифровая микроскопия.

**SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE
POLYURETHANE FOAMS MODIFIED WITH MULTIWALLED CARBON
NANOTUBES FUNCTIONALIZED WITH METHYLDIETHANOLAMINE**

¹Vlasov R.R., ¹Ryabova D.I., ¹Krasnov O.V., ¹Ryabov S.A., ²Buzaeva M.V.

¹N.I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod

²Ulyanovsk State Technical University

With the use of multiwalled carbon nanotubes functionalized with methyldiethanolamine (MDEA-MWCNT), a series of nanocomposite polyurethane foams was obtained. The effect of these additives on the morphology of the cellular structure and the change in the physical-mechanical characteristics of the synthesized foams was studied. It has been proven that the introduction of MDEA-MWCNT into the composition improves the physical-mechanical properties and increases the degree of order in the cellular structure of nanocomposite polyurethane foams.

Keywords: polyurethane foam, functionalized multiwalled carbon nanotubes (fMWCNTs), compressive strength, Young's modulus, cell structure morphology, digital microscopy.

Введение

Полиуретановые пенопласты сегодня нашли широкое применение во многих сферах жизнедеятельности человека. В частности, жесткий пенополиуретан (ППУ), как правило, используется в качестве теплоизоляционного и конструкционного материала ввиду его высоких физико-механических и теплофизических характеристик [1]. С учетом постоянно возрастающих требований, предъявляемых к характеристикам подобных ячеистых материалов, актуален вопрос улучшения свойств пенопластов. Отмечается, что одним из наиболее перспективных путей решения данной задачи является получение нанокмпозиционных материалов.

В данном ключе существенный интерес представляют углеродные нанотрубки (УНТ) [2], удачно встраивающиеся в структуру тяжелой ячеистой полимерной сетки пенополиуретана, а также характеризующиеся высокой прочностью, удельной поверхностью и модулем Юнга, а также химической и термической стабильностью [3–5].

Важно отметить, что при использовании подобных наноразмерных наполнителей в синтезе полимерных материалов возникают две значительные взаимосвязанные проблемы: склонность данных добавок к агломерации и слабая степень их сродства с полимерной матрицей [6–9]. В рамках данного исследования предлагается решение данных проблем посредством химической функционализации поверхности многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) метилдиэтаноломином и ультразвукового диспергирования последних в полиольной композиции. В случае должной степени химической модификации взаимодействие типа «полимер-МУНТ» должно преобладать над неблагоприятным типом взаимодействия «МУНТ-МУНТ». Таким образом, свойства нанокomпозиционных полиуретановых пенопластов, содержащих функционализированные МУНТ, могут быть значительно улучшены относительно подобных свойств в случае исходного ППУ [10, 11].

В связи с этим данная работа посвящена изучению влияния малых количеств функционализированных метилдиэтаноломином МУНТ на физико-механические свойства полиуретановых пенопластов и их ячеистую структуру.

Экспериментальная часть

При выполнении работы для получения нанокomпозиционных полиуретановых пен использовалась модельная рецептура на основе простых полиэфиров и полиизоцианата. В качестве химического вспенивающего агента использовалась вода. Используемые при выполнении работы функционализированные метилдиэтаноломином многослойные углеродные нанотрубки были получены от представителей Ульяновского государственного технического университета. Средняя длина используемых МУНТ составляет 1–10 мкм, внешний диаметр 40–60 нм, внутренний диаметр 10–30 нм, общее количество примесей <2 %, степень функционализации <4 %.

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

Далее в пластиковый стакан объемом 1000 см³ помещали необходимые навески полиольного и изоцианатного компонентов, после чего композиция перемешивалась в течение пяти секунд при помощи автоматического смесителя. Вспенивание производили в описанных выше сосудах.

Кубические образцы размером 50×50×50 мм вырезались из сформировавшихся пен спустя 24 часа после их получения. Определение прочности на сжатие проводили по направлению вспенивания на универсальной испытательной машине Roell/Zwick Z005 при скорости деформации 10 мм/мин при 40 %-ной линейной деформации. Приводимые данные являются средними, рассчитанными по результатам анализов пяти образцов каждой из исследуемых рецептур нанокomпозиционных полиуретановых пен.

В перпендикулярном вспениванию направлении из полученных пен были вырезаны образцы толщиной 1 мм, которые впоследствии были проанализированы при помощи цифрового микроскопа Bresser LCD. Коэффициент анизотропии (КА) и средний размер ячеек (СРЯ) оценивали по полученным микрофотографиям образцов с использованием программного обеспечения для анализа микрофотографий (ImageJ) при помощи метода пересечений. Из проведенных в двух перпендикулярных направлениях (m вертикальных линий длиной h и n горизонтальных линий длиной l) составлялась сетка, которая накладывалась на каждую микрофотографию и для каждой линии подсчитывалось количество пересеченных ячеек, а длина линии (h или l) делилась на количество подобных пересечений. Расчет производили по формулам:

$$СРЯ = \frac{\sum_{i=1}^m СРЯ_i + \sum_{j=1}^n СРЯ_j}{m+n}; \quad (1)$$

$$КА = \frac{\frac{\sum_{i=1}^m СРЯ_i}{m}}{\frac{\sum_{j=1}^n СРЯ_j}{n}}. \quad (2)$$

Приводимые в публикации данные являются средними, рассчитанными по результатам анализов трех образцов каждой из исследуемых рецептур нанокomпозиционных полиуретановых пен.

Результаты и обсуждение

Влияние добавок МДЭА-МУНТ на морфологию полученных ППУ было проанализировано посредством цифровой микроскопии. Таким образом, по формулам (1) и (2) были определены значения СРЯ и КА для каждого из исследуемых образцов нанокomпозиционных пенопластов. Как сообщается в литературе, введение добавок твердого [12] или жидкого [13] типа может приводить к существенному

уменьшению среднего размера ячеек и увеличению степени упорядоченности ячеистой структуры. Основные морфологические особенности полученных нанокomпозиционных полиуретановых пенопластов представлены в табл. 1, взаимодействиями типа «УНТ-полимер» [7].

Таблица 1

Морфологические особенности полученных
нанокomпозиционных жестких полиуретановых пенопластов

$\omega(\text{МДЭА-МУНТ}), \%$	Средний размер ячеек (СРЯ), мкм	Коэффициент анизотропии (КА)
0,000	$409 \pm^{*} 14$	$0,73 \pm 0,05$
0,005	347 ± 11	$0,84 \pm 0,07$
0,010	267 ± 12	$0,79 \pm 0,02$
0,050	246 ± 17	$0,81 \pm 0,04$
0,100	281 ± 14	$0,91 \pm 0,08$

* $\pm$ удвоенное значение среднего квадратичного отклонения

Из представленных данных следует, что при введении в композицию малых количеств функционализированных метилдиэтаноламином МУНТ (в диапазоне от 0 до 0,05 %) наблюдается уменьшение среднего размера ячеек исследуемых материалов, однако, при последующем увеличении содержания данных добавок (до 0,1 %) отмечается ухудшение морфологии и увеличение среднего размера ячеек. Известно, что относительно высокое содержание УНТ ведет к их агломерации и преобладанию взаимодействий между «УНТ-УНТ». Влияние добавок МДЭА-МУНТ на физико-механические свойства полученных нанокomпозиционных полиуретановых пен показано на рис. 1 и 2.

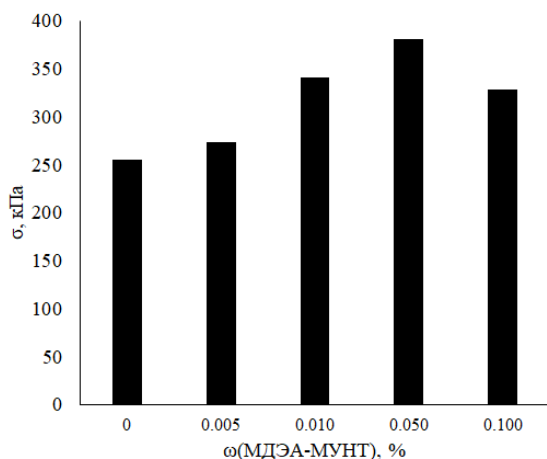


Рис. 1. Зависимость прочности на сжатие полученных материалов от содержания МДЭА-МУНТ

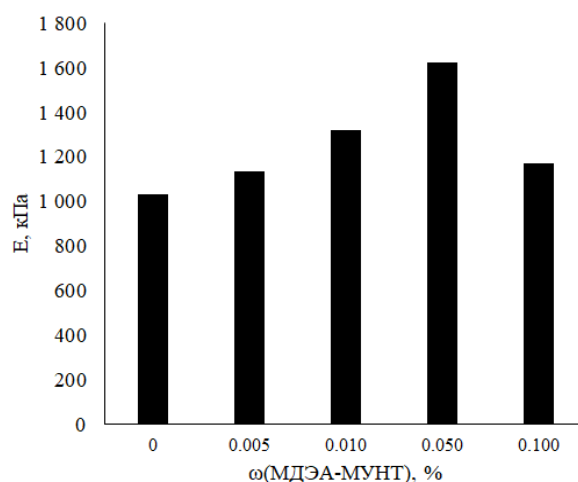


Рис. 2. Зависимость модуля Юнга полученных материалов от содержания МДЭА-МУНТ

Из представленных на графиках данных следует, что модуль Юнга и прочность на сжатие полученных образцов ячеистых нанокomпозиционных полиуретановых материалов изменяются в схожей тенденции, что и средний размер ячеек образовавшейся ячеистой полимерной сетки.

Заключение

В рамках данного исследования изучалось влияние добавок малых количеств функционализированных метилдиэтаноламином многослойных углеродных нанотрубок на морфологию ячеистой структуры, прочность на сжатие и модуль Юнга нанокomпозиционных полиуретановых пен.

1. Показано, что пены, полученные с использованием рассматриваемых добавок, характеризовались уменьшением среднего размера ячеек с 409 мкм (в случае исходного ППУ) до 246 мкм (для композита с 0,05 % МДЭА-МУНТ), увеличением модуля Юнга и прочности на сжатие с 255 кПа (для исходного ППУ) до 381 кПа (в случае композита с 0,05 % МДЭА-МУНТ).

2. Предполагается, что наблюдаемые изменения физико-механических характеристик синтезированных материалов напрямую связаны с отмечаемыми тенденциями изменения морфологии ячеистой структуры пенопластов, которые были достигнуты за счет введения функционализированных МУНТ.

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

Библиография

1. Kim J.T., Kim B.K., Kim E.Y., Park H.C., Jeong H.M. Synthesis and shape memory performance of polyurethane/graphene nanocomposites // *React. Funct. Polym.* 2014. V. 74. P. 16–21.
2. Lukawski D., Lekawa-Raus A., Lisiecki F., Koziol K., Dudkowiak A. Towards the development of superhydrophobic carbon nanomaterial coatings on wood // *Prog. Org. Coat.* 2018. V. 125. P. 23–31.
3. Ciecierska E., Jurczyk-Kowalska M., Bazarnik P., Kowalski M., Krauze S., Lewandowska M. The influence of carbon fillers on the thermal properties of polyurethane foam // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 123, N 1. P. 283–291.
4. Badamshina E., Estrin Y., Gafurova M. Nanocomposites based on polyurethanes and carbon nanoparticles: preparation, properties and application // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1, N 22. P. 6509–6529.
5. Song H., Qi H., Li N., Zhang X. Tribological behaviour of carbon nanotubes/polyurethane nanocomposite coatings // *Micro Nano Lett.* 2011. V. 6, N 1. P. 48–51.
6. Cheng H.K.F., Basu T., Sahoo N.G., Li L., Chan S.H. Current advances in the carbon nanotube/thermotropic main-chain liquid crystalline polymer nanocomposites and their blends // *Polymers.* 2012. V. 4, N 2. P. 889–912.
7. Kabir M.E., Saha M.C., Jeelani S. Effect of ultrasound sonication in carbon nanofibers/polyurethane foam composite // *Mater. Sci. Eng., A.* 2007. V. 459, N 1-2. P. 111–116.
8. Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Fiedler B., Schulte K. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – a comparative study // *Compos. Sci. Tech.* 2005. V. 65, N 15-16. P. 2300–2313.
9. Li J., Wong P.-S., Kim J.-K. Hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and graphite nanoplatelets // *Mater. Sci. Eng., A.* 2008. V. 483, N 1. P. 660–663.
10. Thomas S. Datta J., Haponiuk J. *Polyurethane Polymers. Composites and nanocomposites.* Elsevier, 2017. 591 p.
11. Madaleno L., Pyrz R., Crosky A., Jensen L.R., Rauhe J.C.M., Dolomanova V., de Barros Timmons A.M.M.V., Pinto J.J.C., Norman J. Processing and characterization of polyurethane nanocomposite foam reinforced with montmorillonite-carbon nanotube hybrids // *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2013. V. 44. P. 1–7.
12. Lee Y., Jang M.G., Choi K.H., Han C. Kim W.N. Liquid-type nucleating agent for improving thermal insulating properties of rigid polyurethane foams by HFC-365mfc as a blowing agent // *J. Appl. Polym. Sci.* 2016. V. 133, N 25. P. 43557.
13. Cao X., Lee L.J., Widya T., Macosko C. Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties // *Polymer.* 2005. V. 46, N 3. P. 775–783.

МЕХАНИЧЕСКИЕ, АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ И АНТИПРОЛИФЕРАТИВНЫЕ СВОЙСТВА ИРИДИЙ- И РОДИЙСОДЕРЖАЩИХ ХИТОЗАНОВЫХ ПЛЁНОК

Годзишевская А.А.*, Лопашина Е.П., Николаев А.А.,
Курасова М.Н., Критченков А.С., Андреева О.И.

Российский университет дружбы народов

*kovalevskaya2804@mail.ru

Получены родий – и иридийсодержащие плёнки на основе природного полимера хитозана, пластифицированные глицерином. В этой работе проведён комплексный анализ полученных материалов методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноспектрального анализа (РСА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), также изучены механические характеристики и биологические свойства (антибактериальная и антипролиферативная активность) полученных плёнок. Анализ механических свойств плёнок показал, что иридийсодержащие образцы, характеризуются более высокими механическими свойствами, чем родийсодержащие образцы. Таким образом, можно сделать вывод о том, что природа металлоцентра влияет на механические свойства плёнок. Иридиевые плёнки обладают большей антибактериальной активностью, чем соответствующие родиевые плёнки. Антипролиферативная активность исследуемых образцов обусловлена содержанием родия (III) и иридия (IV) и практически не зависит от природы вводимых катионов металлов.

Ключевые слова: хитозановые плёнки, родий, иридий, механические свойства, антибактериальная активность, антипролиферативная активность.

MECHANICAL, ANTIBACTERIAL AND ANTIPROLIFERATING PROPERTIES OF IRIIDIUM- AND RHODIUM-CONTAINING CHITOSAN FILMS

Godzishevskaya A.A., Lopashinova E.P., Nikolaev A.A.,
Kurasova M.N., Kritchenkov A.S., Andreeva O.I.

Peoples' Friendship University of Russia

Rhodium – and iridium-containing films based on the natural polymer of chitosan plasticized with glycerol have been obtained. In this work, a comprehensive analysis of the materials obtained by X-ray phase analysis (XRD), X-ray spectral analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM) was carried out, and the mechanical characteristics and biological properties (antibacterial and antiproliferative activity) of the obtained films were also studied. An analysis of the mechanical properties of the films showed that iridium-containing samples are characterized by higher mechanical properties than rhodium-containing samples. Thus, we can conclude that the nature of the metal center affects the mechanical properties of the films. Iridium films have greater antibacterial activity than the corresponding rhodium films. The antiproliferative activity of the studied samples is due to the content of rhodium (III) and iridium (IV) and is practically independent of the nature of the introduced metal cations.

Keywords: chitosan films, rhodium, iridium, mechanical properties, antibacterial activity, antiproliferative activity.

Введение

Хитозан – это биоразлагаемый природный аминополисахарид. Хитозан используют в качестве матриц для внедрения в них наночастиц, производства биоразлагаемых плёнок, противораковых медикаментов и т.п.

Для воздействия на опухолевые клетки в последние несколько лет исследуются комплексы хитозана и платины (II), гибридные платформы на основе оксида графена/хитозана и ксилотриозана. Эти соединения обладают сверхмалыми размерами, которые способствуют глубокому проникновению в опухолевые клетки, а также усиливают действие химиотерапевтических средств, тем самым уменьшая скорость роста опухоли [1, 2]

Изготовление плёнок является одним из перспективных направлений в химии хитозана, и можно отметить, что интерес к этой области науки нарастает. Плёнки обладают большим спектром свойств, в зависимости от их структуры и состава. Хитозановые плёнки оказывают воздействие как на психротрофные штаммы *Pseudomonas fluorescens* и *Listeria innocua*, так и на мезофильные штаммы *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*. Рост бактерий под хитозановыми дисками подавлялся, что подтверждает сильный антимикробный эффект [3, 4].

Группой учёных из Китая [5] была получена нанокомпозитная пленка, на основе альгината натрия и хитозана с включениями наночастиц оксида меди (CuO) и наночастиц оксида цинка (ZnO). Результаты антибактериальных исследований явно свидетельствуют о подавлении роста *E. coli* и *S. aureus* более чем на 60 % в темноте и более чем на 90 % при световом облучении в случае применения нанокомпозитных плёнок. Интересно отметить, что эти плёнки проявляют отличные механические (гладкость, эластичность и хрупкость), барьерные и оптические свойства (пропускание, флуоресценция). Включение в плёнки композитов на основе Ag^+ и Co^{3+} помогло достигнуть инактивации более чем 99,6 % против *S. aureus* и *E. coli* в течение 10 минут. Кроме того, было подтверждено, что нанокомпозиты не являются цитотоксичными для млекопитающих [6].

Интересной и довольно перспективной отраслью науки является изучение противораковых свойств новых соединений, а также их биологическая совместимость с живыми организмами. В рамках данной работы на основе ранее известных фактов было выдвинуто предположение о том, что хитозановые плёнки, содержащие катионы Rh(III) и Ir(IV), потенциально могут подавлять рост клеток, а также обладать рядом биологических свойств.

Методология

Одним из наиболее широко используемых и удобных методов получения пищевых плёнок и покрытий на основе хитозана является метод отливания из раствора, при котором образование межмолекулярных связей приводит к сшитой трёхмерной структуре [7, 8].

Для получения плёнок 0,4 г хитозана растворяли в 10 мл 5 %-ной уксусной кислоты при постоянном перемешивании при 70 °C в течение 30 мин. Затем к полученным растворам хитозана добавляли 0,33 г глицерина, 0,1М раствор хлорида родия (III) или гексахлороиридата (IV) натрия в объемных соотношениях раствор хитозана / раствор соли 1:1; 1:0,5; 1:0,2; 1:0,1. Полученные растворы разливали в чашки Петри, помещали в защищенное от пыли место на 3–4 дня при 20–25 °C. После высыхания были получены гладкие эластичные плёнки различного состава.

Методы анализа

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-7 с монохроматическим $\text{CuK}\alpha$ -излучением со скоростью 1/4 град/мин в диапазоне 5–50° ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5405$). Дифрактограммы сняты в дискретном режиме ($\Delta\theta = 0,02^\circ$, время экспозиции $\tau = 3$ с).

Индивидуальность синтезированных соединений подтверждалась результатами **рентгеноспектрального анализа** (энергодисперсионный рентгено-флуоресцентный спектрометр CLEVER C-31 (40,0 kV, 100,0 mA, F:Cu, 0,05 mm, 100 s)).

СЭМ-снимки были получены на электронном микроскопе JEOL JSM – 6490LV, напряжение 15kV, SEM детектор, электронный пучок 30, в глубоком вакууме. Тестируемые образцы наносились на платиновую подложку толщиной 20 нм (40 с при токе 40 mA) с помощью автоматической приставки нанесения тонких пленок JEOL JFC – 1600.

Испытания на растяжение были проведены с использованием автоматического тестера на растяжение (XLW-PC PARAM, Китай), оснащенного датчиком нагрузки на 500 Н. Измерения проводились со скоростью деформации 300 мм / мин при 25 °C.

Антибактериальную активность полученных пленок в отношении грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus* (RCMB 010027) и грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* (RCMB 010051) исследовали методом дискового анализа зоны ингибирования [9]. Расплавленный агар (10 мл) инокулировали 200 мкл бактериальной культуры, содержащей приблизительно 108 КОЕ / мл бактерий. Тестовые диски плёнок были помещены на бактериальные газоны. Планшеты инкубировали при 37 °C в течение 24 часов. Диаметр зоны ингибирования измеряли штангенциркулем.

Обсуждение результатов

Рентгенофазовый анализ

Как видно из рис. 1, на штрихрентгенограмме кристаллического хитозана проявляется один основной широкий рефлекс при $2\theta = 19,27^\circ$. При добавлении к исходному хитозану глицерина и получении плёнки проявлялись небольшие дифракционные пики при $2\theta = 11,24, 19,18, 20,82$. Исследуемые плёнки на основе хитозана и хлорида родия (III) характеризуются уширением и сглаживанием рефлекса ($2\theta = 19,27^\circ$) и его смещением вправо, что указывает на молекулярную смешиваемость и взаимодействие между компонентами.

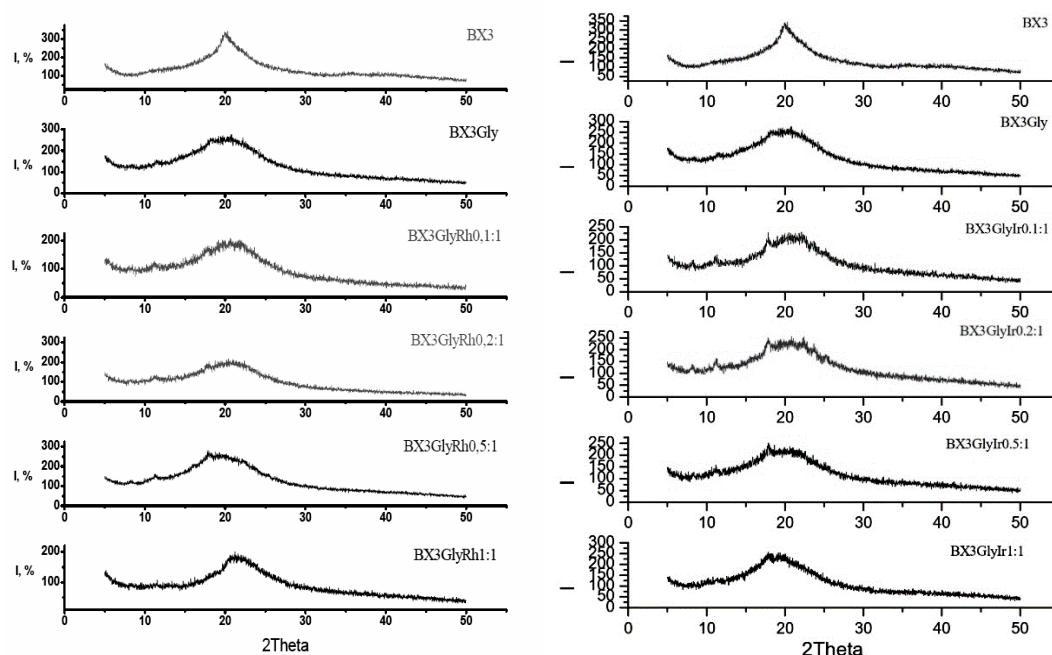


Рис. 1. РФА родий- и иридийсодержащих образцов на основе хитозана

Плѐнки на основе хитозана и гексахлороиридата (IV) натрия рентгеноаморфны. На дифрактограммах металлсодержащих образцов можно отметить уширение рефлекса, имеющегося на дифрактограмме исходного хитозана. Также можно заметить появление небольшого пика в районе $2\theta=8,55^\circ$, что свидетельствует о незначительном изменении структуры.

Рентгеноспектральный анализ

Интенсивность излучения родиевой трубки в холостом опыте составляет 1,78 у.е. При проведении анализов на родийсодержащих образцах интенсивность пиков резко возрастает, что позволяет сделать заключение о присутствии катионов Rh^{3+} во всех полученных плѐнках.

Рентгеноспектральный анализ образцов плѐнок состава хитозан/родий(III) и хитозан/иридий (IV) позволил определить присутствие атомов металла и хлора в плѐнке, результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты рентгеноспектрального анализа.
Количественное содержание металла и хлора в исследуемых плѐнках

Шифр	Элемент	Концентрация, %	Интенсивность
BX3GlyRh0,1:1	Cl	98,89	65,86
	Rh	1,11	11,16
BX3GlyRh0,2:1	Cl	98,52	124,66
	Rh	1,48	27,92
BX3GlyRh0,5:1	Cl	95,79	205,42
	Rh	4,21	122,14
BX3GlyRh1:1	Cl	96,96	338,00
	Rh	3,04	149,56
BX3GlyIr0,1:1	Cl	79,61	87,20
	Ir	20,39	477,48
BX3GlyIr0,2:1	Cl	78,62	88,84
	Ir	21,38	518,65
BX3GlyIr0,5:1	Cl	83,47	291,89
	Ir	16,53	1204,66
BX3GlyIr1:1	Cl	73,56	209,06
	Ir	26,44	1655,49

Согласно результатам рентгенофлуоресцентного анализа интенсивность пиков, соответствующих Rh(III) и Ir(IV) увеличивается с увеличением концентрации металлов в синтезированных плѐнках.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Результаты сканирующей электронной микроскопии родийсодержащих плёнок представлены на рис. 2–5. На представленных микрофотографиях можно выделить два дефекта структуры плёнки: дырки (поры) и гребни/кристы (волнообразные изменения структуры плёнки). Замечено, что в родийсодержащих плёнках дырки во всех образцах практически отсутствуют. Наибольшее количество дырок, а также их размеры присущи плёнке родийсодержащего образца в объёмных соотношениях RhCl_3 /хитозан 0,1:1, образцы на рис. 3 и 4 практически не имеют описываемого дефекта, а именно образцы с объёмными соотношениями 0,2:1 и 0,5:1. Незначительные изменения приобретает плёнка с объёмными соотношениями 1:1, однако количество и размер дырок уступает образцу на рис. 2. Таким образом, получаем зависимость уменьшения количества пор в образцах с увеличением концентрации Rh(III) , за исключением образца с объёмным соотношением металл/хитозан 1:1. Увеличение пористости происходило по ряду: 0,2:1; 0,5:1; 1:1; 0,1:1.

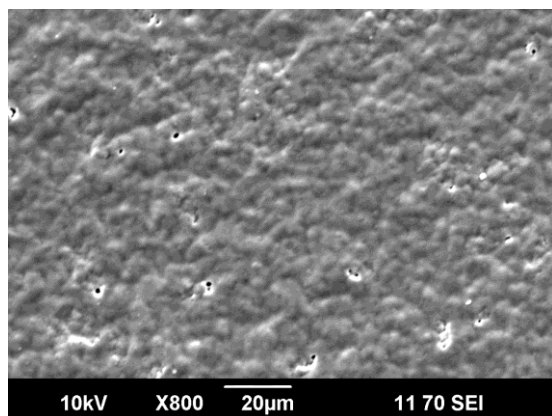


Рис. 2. СЭМ родийсодержащего образца в объёмных соотношениях RhCl_3 /хитозан 0,1:1

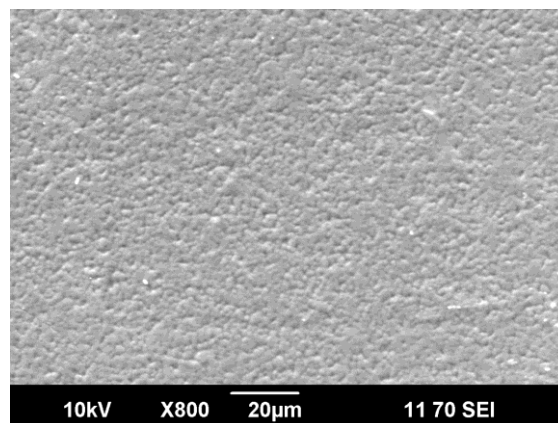


Рис. 3. СЭМ родийсодержащего образца в объёмных соотношениях RhCl_3 /хитозан 0,2:1

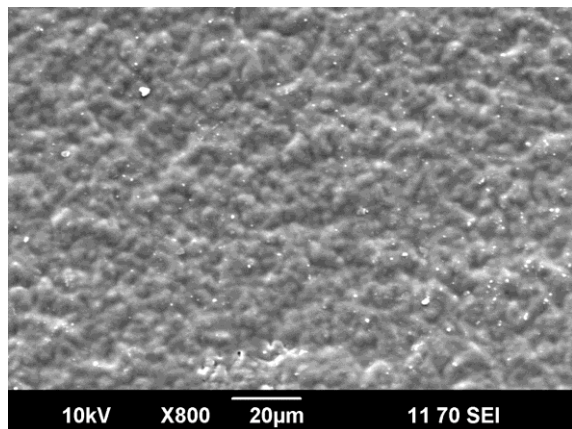


Рис. 4. СЭМ родийсодержащего образца в объёмных соотношениях RhCl_3 /хитозан 0,5:1

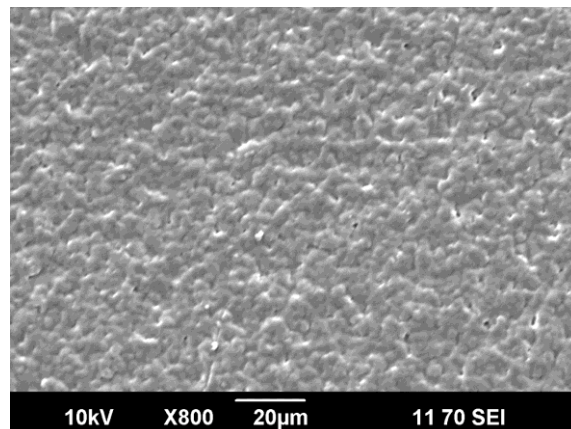


Рис. 5. СЭМ родийсодержащего образца в объёмных соотношениях RhCl_3 /хитозан 1:1

Дефект – гребни, можно отметить на всех образцах представленных плёнок. Образец на рис. 2 имеет ярко выраженную бугристую поверхность, гребни являются крупными и пологими. СЭМ родийсодержащего образца в объёмных соотношениях RhCl_3 /хитозан 0,2:1 (рис. 3) представляет собой плёнку с мелкими и острыми кристами. Гребни плёнки на рис. 4 достаточно пологие, однако, присутствуют в большом количестве. Плёнка с наибольшим содержанием металла (рис. 5) обладает большим количеством гребней, более того стоит отметить, что данные кристы не являются пологими, а имеют ярко выраженную обрывистую структуру.

На микрофотографиях лицевой стороны плёнок (рис. 6–9) можно заметить, что изменение концентрации добавленной соли иридия (IV) создавало некоторую пористость полученных образцов. Однако определённой закономерности выявлено не было. С увеличением концентрации иридия в полученных плёнках увеличивалось количество пор. Зафиксировано, что плёнка иридийсодержащего образца в объёмных соотношениях $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ /хитозан 0,1:1 (рис. 6) обладает малым содержанием пор. Увеличивая концентрацию металла в два раза (рис. 7), получили плёнку с крупными порами, неравномерно распределёнными по поверхности образца, более того в данной плёнке количество гребней достаточно

низкое, а те гребни, что были отмечены, являются обрывистыми и небольшими относительно размеров образца. Образец на *рис. 8* обладает наибольшей пористостью из представленных, а также мелкими обрывистыми объёмными гребнями, распределёнными по всей поверхности образца. Интересно отметить, что плёнка, изображение которой представлено на *рис. 9*, не обладает ни дырками, ни кристами (объёмные соотношения $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]/\text{хитозан}$ 1:1) и характеризуется гладкой поверхностью. Увеличение пористости происходило в ряду объёмных соотношений: 1:1; 0,1:1; 0,2:1; 0,5:1.

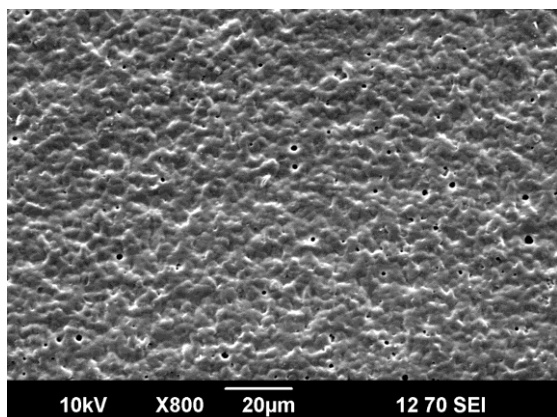


Рис. 6. СЭМ иридийсодержащего образца в объёмных соотношениях $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]/\text{хитозан}$ 0,1:1

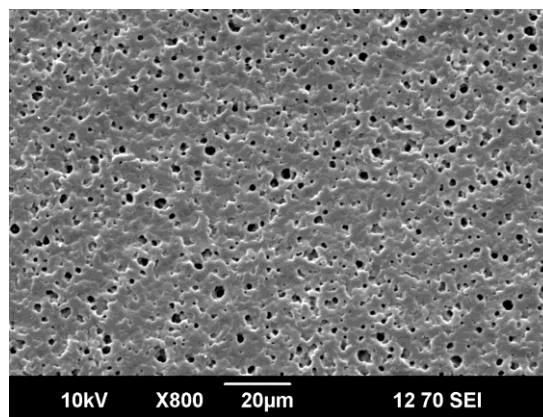


Рис. 7. СЭМ иридийсодержащего образца в объёмных соотношениях $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]/\text{хитозан}$ 0,2:1

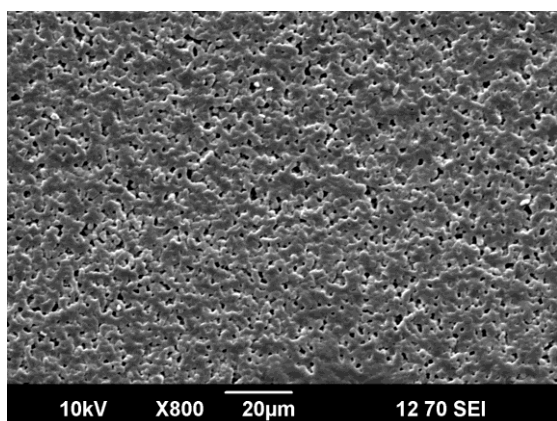


Рис. 8. СЭМ иридийсодержащего образца в объёмных соотношениях $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]/\text{хитозан}$ 0,5:1

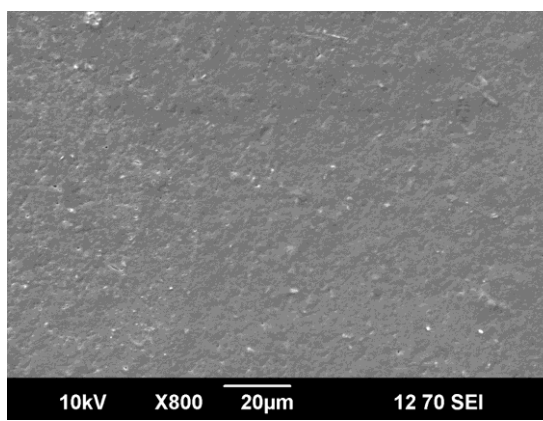


Рис. 9. СЭМ иридийсодержащего образца в объёмных соотношениях $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]/\text{хитозан}$ 1:1

Механические свойства плёнок

Механические свойства плёнок оценивались относительно двух параметров: предел кратковременной прочности (σ_b (МПа)) и относительная деформация плёнки до разрыва (ε_b (%)) (*табл. 2*).

Таблица 2

Механические свойства плёнок

Шифр	σ_b (МПа)	ε_b (%)
BX3GlyRh0,1:1	38,36±1,35	37,12±1,11
BX3GlyRh0,2:1	33,23±1,16	31,10±1,01
BX3GlyRh0,5:1	26,61±1,03	25,14±1,07
BX3GlyRh1:1	20,70±1,10	21,22±1,01
BX3GlyIr0,1:1	45,21±1,55	44,73±1,13
BX3GlyIr0,2:1	42,17±1,14	39,03±1,17
BX3GlyIr0,5:1	36,52±1,21	34,39±1,35
BX3GlyIr1:1	28,43±1,22	28,11±1,12

Для исследованных образцов оба показателя линейно падают при увеличении концентрации металла в плёнке, что может быть связано с уменьшением концентрации полимера (хитозана) в указанных образцах. Хотелось бы отметить, что иридийсодержащие образцы характеризуются более высокими механическими свойствами, чем родийсодержащие образцы, что свидетельствует о влиянии природы металлоцентра на механические свойства плёнок.

Антибактериальная активность

Зафиксировано, что плёнки, содержащие родий (III) и иридий (IV), проявляют антибактериальную активность (табл. 3).

Таблица 3

Антибактериальная активность плёнок

Шифр	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
	Зона ингибирования, мм	
BX3GlyRh0,1:1	13,2±0,1	9,1±0,2
BX3GlyRh0,2:1	14,1±0,2	9,4±0,1
BX3GlyRh0,5:1	17,7±0,2	11,3±0,1
BX3GlyRh1:1	20,9±0,2	12,7±0,1
BX3GlyIr0,1:1	14,1±0,1	9,3±0,2
BX3GlyIr0,2:1	18,0±0,3	12,5±0,2
BX3GlyIr0,5:1	21,7 ±0,1	14,8±0,2
BX3GlyIr1:1	25,6±0,2	18,5±0,1

При повышении концентрации металла антибактериальная активность закономерно возрастает. Однако диаметр ингибирования плёнок на основе иридия (IV) примерно в 1,2 (*Staphylococcus aureus*) и в 1,3 (*Escherichia coli*, кроме концентрации 0,01:1) раза больше, чем у образцов соответствующих плёнок на основе родия (III). Таким образом, иридиевые плёнки обладают большей антибактериальной активностью, чем соответствующие родиевые плёнки.

Антипролиферативная активность

Важнейшие функции корня проростка – поглотительная и синтетическая тесно связаны с его способностью к быстрому росту и ветвлению, что обеспечивается высокой митотической пролиферативной активностью клеток корня проростка [10, 11].

В эксперименте исследовались такие количественные показатели как длина главного корня *l* и число боковых корней *n*. Чем меньше упомянутые значения, тем эффективнее антипролиферативная активность исследуемого образца. Как видно из табл. 4, антипролиферативная активность металлодержащих плёнок выражено зависит от концентрации металла и примерно одинакова как в случае родия (III), так и в случае иридия (IV).

Таблица 4

Антипролиферативная активность плёнок

Шифр	<i>l</i> , см	<i>n</i> , шт
BX3GlyRh0,1:1	8,3	15,2
BX3GlyRh0,2:1	6,2	11,0
BX3GlyRh0,5:1	5,0	8,1
BX3GlyRh1:1	3,3	4,2
BX3GlyIr0,1:1	8,0	15,1
BX3GlyIr0,2:1	6,4	11,6
BX3GlyIr0,5:1	5,6	7,8
BX3GlyIr1:1	2,9	5,5
Контроль	8,2	15,4

Образцы с наиболее высокой концентрацией металла BX3GlyRh1:1 и BX3GlyIr1:1 проявляют максимальную антипролиферативную активность, которая по мере уменьшения концентрации металла снижается. Образцы же с минимальным содержанием металла BX3GlyRh1:0,1 и BX3GlyIr1:0,1 характеризуются практическим отсутствием антипролиферативной активности, т.к. в их случае эффект на длину главного корня l и число боковых корней n практически такой же, как и для образца плёнки хитозана, не содержащей металл. Было доказано, что антипролиферативная активность исследуемых образцов обусловлена содержанием родия (III) и иридия (IV) и практически не зависит от природы металлоцентра.

Выводы

Соотношение металл: хитозан 0,2:1 (для родия (III)) и 1:1 (для иридия (IV)) позволяет получить гладкие эластичные плёнки с улучшенными механическими свойствами (при использовании глицерина в качестве пластификатора). Родий (III) и иридий (IV)-содержащие плёнки на основе хитозана характеризуются рядом ценных биологических свойств:

- низкой токсичностью *in vitro*;
- высокой антибактериальной активностью *in vitro*;
- выраженной антипролиферативной активностью *in vitro*.

Привлекательные биологические свойства полученных плёнок делают разработанные системы интересными объектами для дальнейших исследований *in vivo*.

Библиография

1. Kankala R.K., Liu C.G., Yang D.Y., Wang S.B., Chen A.Z. Ultrasmall platinum nanoparticles enable deep tumor penetration and synergistic therapeutic abilities through free radical species-assisted catalysis to combat cancer multidrug resistance // *Chemical Engineering Journal*. 2020. V. 383. P. 123–138.
2. Kesavan S., Meena K.S., Dhakshinamoorthy R. Bioactive polysaccharides based graphene oxide nanoparticle as a promising carrier for anticancer drug delivery // *Biointerface Res. Appl. Chem*. 2022. V. 12. P. 3429–3445.
3. Malinowska-Pańczyk E., Staroszczyk H., Gottfried K., Kołodziejaska I., Wojtasz-Pająk A. Antimicrobial properties of chitosan solutions, chitosan films and gelatin-chitosan films // *Polimery*. 2015. V. 60, N 11-12. P. 735–741.
4. Yuan D., Hao X., Liu G., Yue Y., Duan J. A novel composite edible film fabricated by incorporating W/O/W emulsion into a chitosan film to improve the protection of fresh fish meat // *Food Chemistry*. 2022. V. 385. P. 132–647.
5. Guan G., Zhang L., Zhu J., Wu H., Li W., Sun Q. Antibacterial properties and mechanism of biopolymer-based films functionalized by CuO/ZnO nanoparticles against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* // *Journal of Hazardous Materials*. 2021. V. 402. P. 123–542.
6. Han H., Xu X., Kan H., Tang Y., Liu C., Wen H., Wu L., Jiang Y., Wang Z., Liu J. Wang F. Synergistic photodynamic/photothermal bacterial inactivation over heterogeneous quaternized chitosan/silver/cobalt phosphide nanocomposites // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2022. V. 616. P. 304–315.
7. El-Hefian E.A., Nasef M.M., Yahaya A.H. The preparation and characterization of chitosan/poly (vinyl alcohol) blended films // *E-journal of chemistry*. 2010. V. 7, N 4. P. 1212–1219.
8. Muxika A., Etxabide A., Uranga J., Guerrero P., De La Caba K. Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications // *International journal of biological macromolecules*. 2017. V. 105. P. 1358–1368.
9. Rahman A.-U., Choudhary M.I., Thomson J. *Techniques for Drug Development*. London: CRC Press, 2001. 217 p.
10. Dubrovskiy I.G. The effect of biologically active complex compounds of platinum on root branching of cucumber seedlings // Ph.D. diss. PhD, Moscow, 1986 (in Russian).
11. Ivanov V.B. Using the roots as test objects for the assessment of biological action of chemical substances // *Russian Journal of Plant Physiology*. 2011. V. 58. P. 1082–1089.

ИЗМЕРЕНИЕ ТОКОВ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА

¹Ильясов В.Х.*, ²Карамов Д.Д., ²Лачинов А.Н.,
³Пономарев А.Ф., ³Мошелев А.В., ¹Богданов Н.П.

¹Ухтинский государственный технический университет
²Институт физики молекул и кристаллов Российской академии наук
³Бирский филиал Башкирского государственного университета

*vilyasov@ugtu.net

Проведено измерение токов деполяризации многослойных полимерных пленок полидифениленфталида с помощью метода термостимулированной деполяризации в диапазоне от 170 до 373 К. На основании экспериментальных данных показана зависимость температуры положения максимума пика тока деполяризации, высвобождаемый в процессе нагревания образца заряд и энергии активации релаксационных процессов от числа слоев полимерной пленки. Значение напряженности поляризующего электрического поля составляло 8×10^6 В/м. Скорость изменения температуры составляла 5 К/мин. На спектрах тока деполяризации обнаружены две области. Первая область интерпретируется в приближении дипольного заряда. Вторая область объясняется наличием широкого распределения ловушек, занятых инжектируемыми зарядами.

Ключевые слова: термоактивационная спектроскопия, токи термостимулированной деполяризации, полидифениленфталид, тонкая полимерная пленка.

MEASUREMENT OF DEPOLARIZATION CURRENTS OF MULTILAYER POLYMER FILMS OF POLYDIPHENYLENE PHTHALIDE

¹Ilyasov V.Kh., ²Karamov D.D., ²Lachinov A.N.,
³Ponomarev A.F., ³Moshelev A.V., ¹Bogdanov N.P.

¹Ukhta state technical university
²Birsk branch of Bashkir state university
³Institute of physics of molecules and crystals Ufa scientific center
of the Russian Academy of Sciences

The depolarization currents of multilayer polymer films of polydiphenylene phthalide were measured using the method of thermally stimulated depolarization in the range from 170 to 373 K. Based on experimental data, the dependence of the temperature of the maximum position of the peak of the depolarization current, the charge released during heating of the sample and the activation energy of relaxation processes on the number of layers of the polymer film is shown. The value of the polarizing electric field strength was 8×10^6 V/m. The rate of temperature change was 5 K/min. Two regions were detected on the depolarization current spectra. The first region is interpreted in the dipole charge approximation. The second area is explained by the presence of a wide distribution of traps occupied by injected charges.

Keywords: thermal activation spectroscopy, thermally stimulated depolarization currents, polydiphenylene phthalide, thin polymer film.

Метод ТСД известен уже много лет и используется исследователями для изучения различных механизмов образования электретов, а также для изучения процессов хранения и распада заряда в полимерных электретах [1]. Это традиционный метод, широко используемый для исследования переноса зарядов, их накопления и свойств диэлектрической релаксации в твердых веществах, таких как легированные и нелегированные полимеры, изоляторы, полупроводники и сложные гетерогенные полимерные системы. В основе метода термостимулированной деполяризации лежит анализ токов, возникающих в

результате размораживания вращательной подвижности полярных фрагментов макромолекул, поляризованных, а затем замороженных во внешнем электрическом поле. В экспериментах регистрируется зависимость токов деполяризации от температуры при нагревании. Исследования органических материалов методом ТСД продемонстрировали высокую чувствительность на структуру и состав материалов [2, 3], взаимодействия гетерогенных полимерных систем [4] и многослойных полимерных пленок [5].

Ранее в работе [6] было установлено, что граница раздела двух пленок несопряженного полимера полидифениленфталида (ПДФ) может служить фронтом рекомбинации экситонов. Наличие образования межфазной границы двух пленок ПДФ, изготовленных из раствора полимера методом центрифугирования, обнаружено в работе [7]. Подобные границы раздела обладают отличными от объема свойствами [8]. Известно, что на гетероинтерфейсе двух полимерных пленок образуется более плотная, структурированная упаковка молекул. Одним из объяснений уникальных явлений на границе раздела пленок ПДФ, возможно, является межфазная поляризация Максвелла-Вагнера [9]. Наличие подобных интерфейсов должно существенным образом отразиться на токах ТСД.

Для исследования процессов межфазной поляризации в тонкопленочных полимерных структурах были изготовлены и исследованы методом ТСД многослойные пленки полидифениленфталида. Металлические электроды изготовлены методом термодиффузионного испарения металла в вакууме. В качестве материала электродов использовались медь, алюминий. Толщина электродов составляла 100 нм.

Полимерные пленки изготавливались методом центрифугирования из раствора в циклогексаноне при 2000 об/мин в течение 30 с. Концентрация раствора составляла 2,5 вес. %. Каждый слой полимерной пленки подвергался предварительной сушке при комнатной температуре в течение 30 мин, затем процедуре отжига в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 60 мин для удаления остатков растворителя. Количество слоев полимерной пленки варьировалось от 1 до 7 слоев. Толщина полимерной пленки контролировалась методом АСМ, которая составляет для одной пленки 150 нм.

Измерение токов деполяризации проводилось по классической методике, описанной в работах [10, 11]. Для поляризации полимерной пленки на образец подавалось электрическое поле при комнатной температуре, а затем вся структура охлаждалась в приложенном поле до температуры 170 К. Диапазон температур измерения токов ТСД выбран исходя из работ [12, 13]. В области температур 170–373 К наблюдались наиболее интенсивные термостимулированные процессы, связанные с дипольной релаксацией поляризованных и инжектированных объемных зарядов. В настоящей работе полимерный образец подвергался воздействию поляризующего поля величиной 8×10^6 В/м. Полное время поляризации образца составляло в среднем 45 минут. При измерении тока деполяризации поляризованный образец накоротко замыкали через микровольтнаноамперметр Ф136, включенный в режим измерения тока. Затем образец нагревался по линейному закону с постоянными скоростями изменения температуры, равными 5 К/мин.

При измерении температурных зависимостей токов деполяризации были получены результаты, которые представлены на *рис. 1*. На представленных зависимостях можно выделить две области, связанных с ростом значения тока деполяризации.

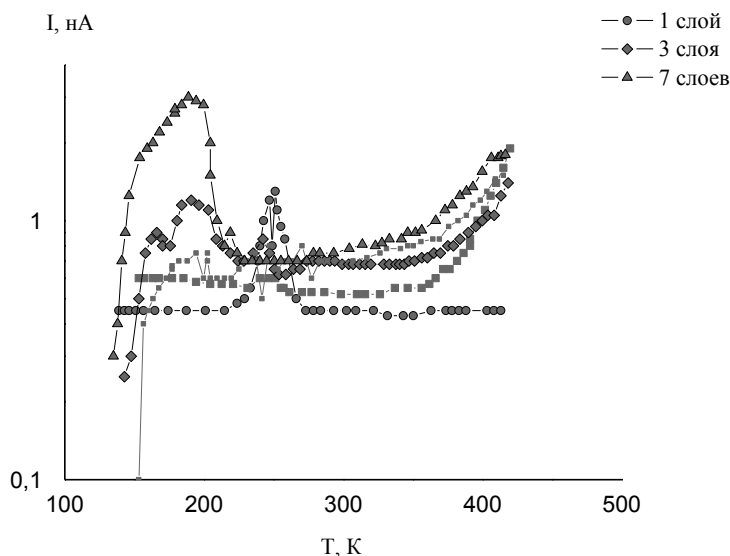


Рис. 1. Зависимости токов деполяризации от количества слоев полимерной пленки. Скорость изменения температуры 5 К/мин

Положение первой области изменяется от количества слоев полимерной пленки. Для однослойного образца она расположена примерно от 230 до 280 К. Для трех- и семислойного образца область смещается в область более низких температур и находится в диапазоне от 150 до 210 К.

Вторая область – высокотемпературная, в которой начинается рост значения тока деполяризации всех образцов, кроме однослойного. Для остальных образцов ее начало изменяется в зависимости от количества полимерных пленок. Можно заметить из *рис. 1*, что с увеличением слоев пленок происходит смещение начала роста значений тока деполяризации в более низкие температуры. Так, для трехслойного образца рост значения тока деполяризации начинается около 340 К, а для семислойного – около 280 К.

Примерно с температуры 350 К наблюдается высокотемпературная область, в которой начинается рост значения тока деполяризации всех образцов, кроме однослойного. Причем можно увидеть, что с увеличением слоев полимерных пленок значения тока больше.

Для анализа полученных температурных зависимостей токов деполяризации были рассчитаны значения энергии активации для первой области. В *табл. 1* приведены значения температуры положения максимума пика тока деполяризации, высвобождаемый в процессе нагревания образца заряд и энергии активации релаксационных процессов для первой области, в зависимости от условий формирования тонкой полимерной пленки. Энергии активации E_a были оценены методом положения температурного пика, в формуле (1) [10]. Для расчета энергии активации по положению температурного пика использовалась формула

$$E_a = \frac{kT_m^2 I_m}{\sigma(T_m)\beta}, \quad (1)$$

где k – коэффициент Больцмана, I_m – максимальный ток соответствующего пика в спектре ТСД, T_m – температура максимума соответствующего пика тока ТСД, $\sigma(T_m)$ – заряд, высвобожденный в процессе релаксации, β – скорость нагревания.

Таблица 1

Значения T_m , $\sigma(T_m)$ и E_a для первой области в зависимости от числа слоев

Число слоев, шт	Температура положения максимума пика, К	Высвобождаемый заряд, $\times 10^{-9}$ Кл	Энергия активации, эВ
1	250	216	0,40
3	190	252	0,29
7	190	990	0,11

Экспериментальные результаты для спектров ТСД образцов показали, что общий накопленный заряд в объеме значительно увеличивается по мере увеличения количества слоев полимера. Увеличение высвобождаемого заряда в первой области можно связать с увеличением числа диполей, участвующих в процессе поляризации и, соответственно, деполяризации. Причина столь высокой концентрации захваченных зарядов во второй области, скорее всего, связана с наличием широкого распределения ловушек, занятых инжектируемыми зарядами.

Библиография

1. Lee J., Kim J. Material properties influencing the charge decay of electret filters and their impact on filtration performance // *Polymers*. 2020 V. 12, N 3. P. 721.
2. Пономарев А.Ф., Мошелев А.В., Ильясов В.Х., Лачинов А.Н., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Шарапов Д.С., Корнилов В.М. Новые возможности эффективного влияния на транспорт зарядов во фталидсодержащих полиарилэнэфиркетонах // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. 2009. Т. 51, № 7. С. 1300–1305.
3. Пономарев А.Ф., Мошелев А.В., Ильясов В.Х., Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Шарапов Д.С., Буракова А.О., Улитин Н.В. Исследование спектров тока термостимулированной деполяризации сополимеров полиарилэнэфиркетон // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. Т. 17, № 4. С. 159–163.
4. Saxena P., Shukla P. Studies of the effect of temperature on charge accumulation in PVDF-PMMA double-layered thin films based on depolarization current measurements // *Journal of Elastomers & Plastics*. 2021. V. 53, N 7. P. 886–901.

5. Li Y., Cheng S., Wang S., Yuan C., Luo Z., Zhu Y., Hu J., He J., Li Q. Multilayered ferroelectric polymer composites with high energy density at elevated temperature // *Composites Science and Technology*. 2021. V. 202. P. 108–594.
6. Лежнев С.К., Юсупов А.Р., Галиев А.Ф., Корнилов В.М., Гадиев Р.М., Лачинов А.Н. Электролюминесценция полимерной пленки, содержащей границу раздела полимер/полимер // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2019. Т. 110, № 7. С. 437–442.
7. Gadiev R.M., Lachinov A.N., Kornilov V.M., Salikhov R.B., Rakhmееv R.G., Yusupov A.R. Anomalous high conductivity along the interface of two dielectric polymers // *Jetp Lett*. 2010. V. 90. P. 726–730.
8. Yusupov A.R., Gadiev R.M., Lachinov A.N., Kornilov V.M., Kalimullina L.R., Galiev A.F., Kian M., Salazkin S.N. Effect of polymer structure on the transport properties along the polymer/polymer interface // *Synthetic Metals*. 2021. V. 274. P. 116–733.
9. Saxena P., Shukla P., Gaur M.S. Dielectric behavior and structural characterization of polymeric double layer thin films // *Journal of Applied Polymer Science*. 2019. V. 136, N 27. P. 47–724.
10. Лучейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184 с.
11. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.М. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.
12. Лачинов А.Н., Ильясов В.Х., Пономарев А.Ф. О механизмах термостимулированной деполяризации в полидифениленфталиде // *Химическая физика*. 2009. Т. 28, № 8. С. 78–83.
13. Ionov A.N., Lachinov A.N., Rivkin M.M., Tuchkevich V.M. Low-resistance state in polydiphenilenephthalide at low temperatures // *Solid State Communs*. 1992. V. 82, N 8. P. 609–611.

**СТРУКТУРА И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
РАДИАЦИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ТЕЛОМЕРОВ
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В КАРБОГАЛЕ**

¹Кичигина Г.А.*, ¹Куш П.П., ¹Кирюхин Д.П.,
²Василец В.Н., ¹Кабачков Е.Н., ¹Шульга Ю.М.

¹*Федеральный исследовательский центр проблем
химической физики и медицинской химии РАН*
²*Филиал Федерального исследовательского центра
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*

*kga@icp.ac.ru

Методом радиационно-инициированной теломеризации тетрафторэтилена в карбогале получены новые перфторированные теломеры. Проведено исследование влияния исходной концентрации мономера в карбогале на свойства теломеров методами ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что фрагменты молекул карбогала входят в состав теломеров в качестве концевых групп. Установлено, что от исходной концентрации тетрафторэтилена зависят теплофизические (температуры и энтальпии фазовых переходов и плавления) и структурные характеристики теломеров. Получены гидрофобные покрытия алюмоборосиликатной стеклоткани, краевые углы смачивания которых достигают 147°.

Ключевые слова: тетрафторэтилен, теломер, гамма-излучение, гидрофобизация, ДСК, ИК-спектроскопия.

**STRUCTURE AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF RADIATION-SYNTHESIZED
TETRAFLUOROETHYLENE TELOMERS IN FLUTEC PP3**

¹Kichigina G.A., ¹Kushch P.P., ¹Kiryukhin D.P., ²Vasilets V.N., ¹Kabachkov E.N., ¹Shulga Yu.M.

¹*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry RAS*
²*Branch of Semenov Federal Chemical Physics Research Center RAS*

New perfluorinated telomers have been obtained by radiation-induced telomerization of tetrafluoroethylene in Flutec PP3. The effect of the initial monomer concentration in Flutec PP3 on their properties was studied by IR spectroscopy and differential scanning calorimetry. It was shown that fragments of carbogal molecules are included in the composition of telomeres as end groups. It has been established that the thermophysical (temperatures and enthalpies of phase transitions and melting) and structural characteristics of telomers depend on the initial concentration of tetrafluoroethylene. Hydrophobic coatings of aluminoborosilicate glass fabric were obtained, the contact angles of which reach 147°.

Keywords: tetrafluoroethylene telomers, radiation synthesis, hydrophobization, DSC, IR spectroscopy.

Введение

Теломеризация тетрафторэтилена (ТФЭ), инициированная различными способами, подробно исследована в ряде работ [1]. В результате процесса радиационно-инициированной теломеризации получены теломеры с общей формулой $R_1(CF_2CF_2)_nR_2$, где состав концевых групп R_1 и R_2 определяется растворителем, в котором проводится синтез. Ранее были получены и исследованы свойства (термостабильность, растворимость, молекулярное и морфологическое строение и др.) теломеров ТФЭ в ацетоне, этилацетате, хлорсодержащих растворителях, фторированных растворителях, хлорсиланах [2–5]. Эффективность процесса радиационной теломеризации и длина цепи теломеров зависит от ряда параметров: концентрации и растворимости мономера в растворителе, дозы облучения, химической природы

растворителя. Ряд теломеров успешно применен для создания гидрофобных покрытий различных материалов (ткань, стеклоткань, высокопористые керамические материалы и др.), имеющих краевые углы смачивания 125–140° [6–8]. Накопленный экспериментальный материал позволяет сделать вывод, что концевые группы теломеров ТФЭ, содержащие кислород и водород, в частности, гидроксильные группы, существенно снижают гидрофобность покрытия. Исходя из этого, особый интерес вызывает радиационный синтез в перфторированных растворителях, поскольку позволяет получить перфторированные теломеры, наиболее близкие по свойствам к высокомолекулярному политетрафторэтилену (ПТФЭ), обладающему высокой гидрофобностью. Важно отметить, что все синтезированные теломеры, представляющие собой коллоидные растворы, позволяют применять традиционные жидкофазные технологии при создании покрытий и композиционных материалов.

Целью работы был радиационно-химический синтез перфторированных теломеров, изучение кинетики процесса, молекулярного строения и теплофизических свойств полученных теломеров, а также изучение влияния исходной концентрации ТФЭ на эти свойства. В качестве растворителя использован перфтор-1,3-диметилциклогексан.

Экспериментальная часть

Для радиационного синтеза теломеров тетрафторэтилена были использованы тетрафторэтилен (C_2F_4 , ТФЭ) и карбогал (перфтор-1,3-диметилциклогексан, C_8F_{16}) производства ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината». Радиационная теломеризация проводилась в запаянных стеклянных ампулах. Образцы готовились по стандартной методике: в стеклянную ампулу (объем ~ 5 мл) помещали определенное количество растворителя, освобождали от растворенного воздуха и при 77 К намораживали необходимое количество ТФЭ, ампулу запаивали. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре и подвергали облучению γ -лучами ^{60}Co на УНУ «Гамматок-100», мощность дозы облучения 3,2 Гр/с. Исходная концентрация ТФЭ в растворах теломеров составляла ~ 0,06–1,0 ± 0,02 моль/л. Концентрацию полученных растворов теломеров определяли гравиметрически после удаления растворителя из реакционной смеси. Ошибка измерений не превышала ± 0,5 %.

ИК спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО) образцов сухих теломеров регистрировали при комнатной температуре в диапазоне 400–4000 cm^{-1} на ИК – Фурье-спектрометре «Perkin Elmer Spectrum Two» с приставкой НПВО.

Кривые ДСК регистрировали с использованием прибора «DSC 822» («Mettler-Toledo», Испания). Образцы весом 7–10 мг помещали в алюминиевую ампулу, находящуюся в процессе измерения в атмосфере аргона при потоке 50 мл/мин. Тепловыделение измеряли в диапазоне температур от –20 до +400 °С при скорости нагрева 5 °С в мин.

Краевые углы смачивания водой измерялись на приборе OCA 20 (Data Physics Instruments GmbH, Германия) при комнатной температуре по методу Юнга-Лапласа.

Для получения гидрофобных покрытий использованы растворы теломеров ТФЭ в карбогале, полученные при концентрациях ТФЭ 0,06, 0,2 и 0,33 моль/л. В качестве подложки применяли стандартную алюмоборосиликатную стеклоткань размером 5 x 5 см с простейшим тканым переплетением (размер волокон и межволоконных полостей стеклоткани составляет 6–9 мкм). Образцы исходной стеклоткани были подвергнуты прогреву при 450–470 °С, отмыты водным раствором аммиака и высушены при 120 °С для удаления технического замасливателя. Нанесение растворов теломеров на образцы стеклоткани проводилось методом окунания. Обработка образцов включала следующие операции: погружение образца в раствор теломера (30–40 с) и сушка при 70 °С (40 мин) для удаления растворителя. Количество теломера, нанесенного на образец, контролировали гравиметрически. Концентрация пропиточных растворов составляла ~0,35–1,80 мас. %.

Результаты и обсуждение

На *рис. 1* приведены зависимости выхода теломера в карбогале от дозы облучения при концентрации ТФЭ ~0,80 моль/л. Процесс протекает очень эффективно, для полной конверсии мономера достаточно дозы облучения 2 кГр. Отметим, что с такими скоростями процессы теломеризации протекают только во фторсодержащих растворителях, в частности, во фреонах 114B2 и 113. Одной из возможных причин такого эффективного протекания процесса теломеризации ТФЭ во фторированных растворителях является более высокая растворимость мономера в телогене, которая на порядок выше, чем в ацетоне.

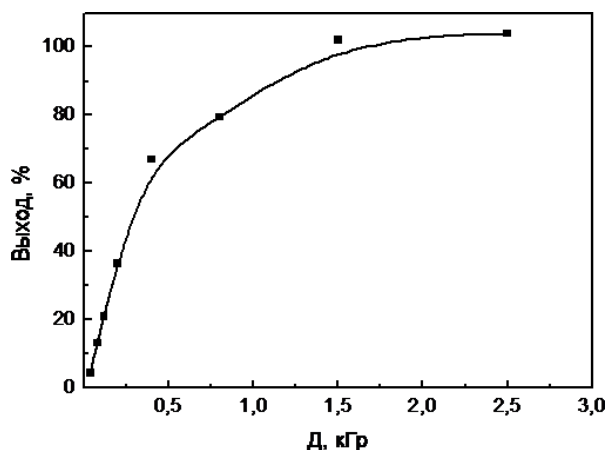


Рис. 1. Зависимость выхода теломера ТФЭ, полученного в карбогале от дозы облучения при концентрации ТФЭ 0,8 моль/л

При проведении процесса в ацетоне и хлорсодержащих растворителях требуемая доза облучения выше на порядок. Изучение зависимости выхода теломера от концентрации мономера при фиксированной дозе облучения показало, что при дозе облучения 0,9 кГр и концентрации ТФЭ от 0,4 до 1,03 моль/л выход теломера меняется незначительно в интервале 70–80 %.

Полученные теломеры представляют собой коллоидные растворы. Их вязкость и длина цепи (молекулярная масса) теломеров определяются исходной концентрацией ТФЭ. Удаление растворителя из раствора приводит к образованию белого порошка, который и был использован для регистрации ИК-спектров поглощения и кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Молекулярное строение теломеров было изучено методом ИК-спектроскопии, получены ИК-спектры теломеров, синтезированных при различных исходных концентрациях ТФЭ ($C_{\text{ТФЭ}}$). На рис. 2 приведены спектры перфторированного теломера, полученного в карбогале (2) и для сравнения – спектр промышленного политетрафторэтилена (ПТФЭ) (1).

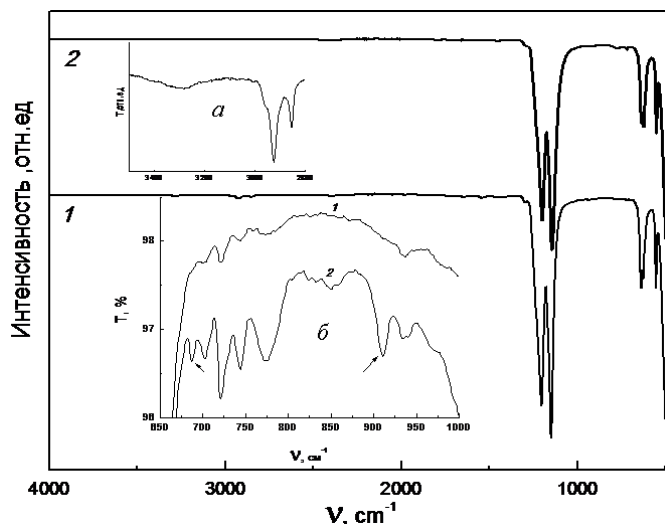


Рис. 2. ИК-спектры ПТФЭ (1) и теломера ТФЭ в карбогале (2).
На вставках – фрагменты спектров в увеличенном масштабе

ИК-спектры ПТФЭ хорошо изучены [9]. Самые интенсивные полосы обусловлены симметричным (1206 см^{-1}) и антисимметричным (1151 см^{-1}) валентными колебаниями связей C–F (рис. 2, кривая 1). В низкочастотной области спектра располагаются полосы поглощения деформационных (555 см^{-1}), веерных (639 см^{-1}) и маятниковых (516 см^{-1}) колебаний CF_2 - групп. ИК спектр теломера (рис. 1, кривая 2) в целом идентичен спектру ПТФЭ, но есть ряд отличий. В спектре теломера отсутствуют двойные связи C=C, которые в исследуемом ПТФЭ проявляются в виде пиков при 1650 , 1712 и 1741 см^{-1} . В высокочастотной области в спектре ПТФЭ (рис. 2, вставка а) регистрируются валентные колебания связей O–H (3283 см^{-1}) и C–H (2924 и 2854 см^{-1}), которые отсутствуют в спектре теломера. В качестве образца ПТФЭ была использована лента PTFE (НМН, Германия), которая, вероятно, содержала примесь углеводородов на поверхности. Отсутствие колебаний связей O–H в теломере позволяет предположить, что он

будет эффективным гидрофобизатором. В подтверждение этого заключения можно привести следующие доводы. Теломеры с концевыми ацетоновыми, OH и NH₂ группами, по данным ИК-спектров, в большей или меньшей степени содержали OH-группы. Их максимальное количество естественно регистрировалось в теломерах, полученных во фреоне 113 с добавлением этанола [3]. Использование их в качестве гидрофобизаторов стеклоткани [6], пористых керамических материалов [8] позволяет получить покрытия с краевыми углами смачивания 110–115°. При применении теломеров с NH₂ и ацетоновыми концевыми группами краевые углы смачивания достигали 140°.

В низкочастотной области ИК спектров никаких различий в положении пиков теломера и ПТФЭ не наблюдается. Однако в случае дублета 638–626 см⁻¹ наблюдается перераспределение интенсивностей. Ранее в литературе отмечалось, что интенсивности пиков в этом дублете меняются в соответствии с кристаллическими переходами от 19 к 30 °С [10], а именно интенсивность компоненты при 638 см⁻¹ уменьшается, а интенсивность компоненты при 626 см⁻¹ увеличивается с ростом температуры. На основании этих наблюдений пики при 638 и 626 см⁻¹ связывают с характерными для ПТФЭ спиралью 13₆ и 15₇, соответственно [11]. Изучение спектров теломеров, полученных при разных С_{ТФЭ} в карбогале, показало, что какая-то корреляция отношения интенсивностей полос I₆₂₆/I₆₃₈ от концентрации ТФЭ отсутствует, т. е. соотношение концентраций спиралей C(13₆)/C(15₇) в теломере зависит от многих параметров, а не только от С_{ТФЭ}.

Наиболее показательной областью спектра, где наблюдаются различия в ИК-спектрах теломера и ПТФЭ, а также просматривается зависимость от концентрации ТФЭ в карбогале является диапазон частот 600–1000 см⁻¹ (рис. 2, вставка б). В спектре теломера появляются дополнительные полосы, которых нет в спектре ПТФЭ. Для их отнесения было проведено сравнение со спектром карбогала (рис. 3б), в котором проводился синтез. В спектре образца теломера регистрируются дополнительные полосы при 912 и 687 см⁻¹, они соответствуют полосам 909 и 686 см⁻¹ в спектре карбогала (рис. 3б). Исходя из этого можно полагать, что полосы 912 и 687 см⁻¹ относятся к колебаниям концевых групп теломера, они незначительно смещены по частоте на 2–4 см⁻¹ по сравнению с карбогалом, что свидетельствует о вхождении фрагментов молекулы растворителя в состав теломера.

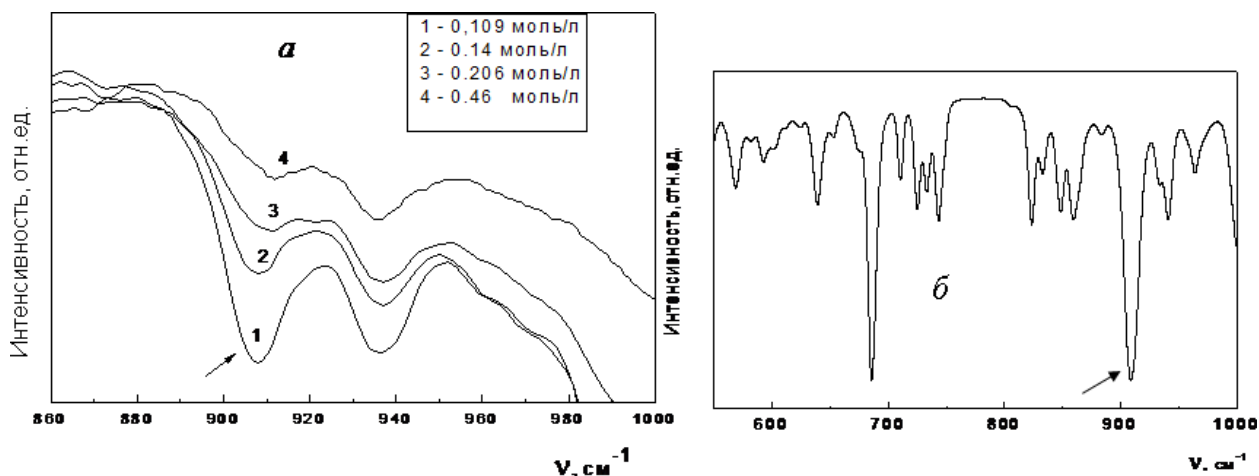


Рис. 3. ИК-спектры теломеров ТФЭ, полученного в карбогале (а) при разных концентрациях ТФЭ и карбогала (б).

Очевидно, что интенсивность полос концевых групп зависит от длины цепи теломера, которая определяется, главным образом, концентрацией ТФЭ. На рис. 3 приведен фрагмент спектра теломера, полученного при разных концентрациях ТФЭ. С уменьшением концентрации мономера уменьшается длина цепи и растет интенсивность ИК-полос концевых групп (кривые 1 и 4, рис. 3а). Это является дополнительным свидетельством того, что они связаны с наличием фрагментов молекулы карбогала и подтверждением факта вхождения его молекул в состав полученных теломеров, состоящих только из углерода и фтора.

Концентрация ТФЭ оказывает более существенное влияние на длину цепи теломеров, а не на их молекулярное строение, что должно отражаться на их теплофизических свойствах. Были проведены исследования теплофизических свойств полученных теломеров. На рис. 4 представлены кривые ДСК ПТФЭ и теломеров ТФЭ в карбогале при различных С_{ТФЭ}. По своей форме эти кривые аналогичны. На начальном участке кривой наблюдаются два низкотемпературных эндотермических пика при 19 и 30 °С, обозначенные Т_{мкр.1} и Т_{мкр.2}, соответственно.

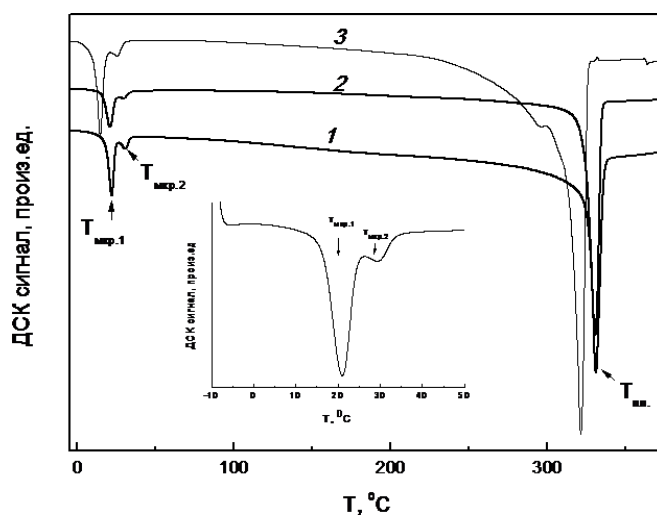


Рис. 4. ДСК кривые ПТФЭ (1) теломера, полученного в карбогеле при концентрации ТФЭ 0,46 (2) и 0,078 (3) моль/л

Оба эти пика обусловлены переходом из более совершенной в менее совершенную кристаллическую структуру. Ниже 19 °С повторяющееся звено состоит из 6 витков и 13 групп CF_2 , спираль укладывается в триклинную решетку. В диапазоне 19–30 °С спираль раскручивается и состоит из 7 витков и 15 групп CF_2 , образуя гексагональную упаковку. Выше 30 °С спираль становится нерегулярно закрученной, но вплоть до температуры плавления в кристаллической области сохраняется гексагональная упаковка цепи. Эти фазовые переходы, как отмечалось ранее, находят отражение и в ИК-спектрах.

В табл. 1 приведены значения $T_{\text{мкр.1}}$, $T_{\text{мкр.2}}$ для теломеров, полученных при разных концентрациях ТФЭ. Видно, что с увеличением $C_{\text{ТФЭ}}$ температуры этих переходов растут. Высокотемпературный эндотермический пик в области 330 °С, обусловленный плавлением полимера, обозначен как $T_{\text{пл.}}$ (рис. 4, табл. 1). С ростом концентрации ТФЭ растет температура плавления в интервале 321–331 °С, что свидетельствует о том, что образующиеся теломеры имеют различную длину цепи, которая увеличивается с увеличением исходной концентрации ТФЭ.

Таблица 1

Теплофизические свойства теломеров ТФЭ в карбогеле

№ образца	$C_{\text{ТФЭ}}$, моль/л	$T_{\text{мкр.1}}$, °С	$T_{\text{мкр.2}}$, °С	$\Delta H_{\text{мкр.}}$, Дж/г	$T_{\text{пл.}}$, °С	$\Delta H_{\text{пл.}}$, Дж/г	$T_{\text{пл.1}}$, °С
1	0,46	21,2	29,6	9,4	331	68,2	
2	0,205	19,4	28,5	9,3	328	72,2	
3	0,18	17,2	27,0	8,4	325	67,0	
4	0,14	15,2	25,3	7,0	323	61,0	
5	0,109	15,1	25,6	7,0	322	71,9	296
6	0,078	14,5	25,4	6,6	321	67,8	296
7*	ПТФЭ	23,3	30,6	5,0	329	36,2	

*ПТФЭ – лента РТФЕ (НМН, Германия)

Следует отметить также, что ДСК кривые теломера при $C_{\text{ТФЭ}}=0,46$ моль/л и ПТФЭ практически идентичны, что свидетельствует об образовании достаточно высокомолекулярного продукта, имеющего узкое молекулярно-массовое распределение. Для образцов (№ 5, № 6), полученных при малых концентрациях ТФЭ, наблюдается второй пик плавления при 296 °С (табл. 1, рис. 4, кривая 3), который связан, по-видимому, с тем, что образуются теломеры с достаточно широким молекулярно-массовым распределением, содержащие значительное количество молекул с малой длиной цепи.

Суммарная энтальпия ($\Delta H_{\text{мкр.}}$) низкотемпературных фазовых переходов также монотонно растет с ростом $C_{\text{ТФЭ}}$, тогда как энтальпия плавления ($\Delta H_{\text{пл.}}$) меняется в интервале 61–72 Дж/г для всех изученных образцов. Известно, что степень кристалличности ПТФЭ (x_c) можно оценить по формуле:

$$x_c = (\Delta H_{\text{пл.}} / \Delta H_{\text{пл. равн.}}) \times 100 \%,$$

где $\Delta H_{\text{пл.равн.}}$ – равновесная теплота плавления ПТФЭ со 100 %-ной кристалличностью, которая составляет 82 Дж/г. Тогда, если полагать, что для изучаемых теломеров также можно использовать эту формулу, степень кристалличности наших образцов довольно высокая – 74–88 %.

Как отмечалось во введении, синтез перфторированных теломеров предполагает их дальнейшее использование для получения покрытий с высокой степенью гидрофобности. В данной работе в качестве подложки использовали алюмоборосиликатную стеклоткань, на которой ранее были получены покрытия с использованием теломеров ТФЭ с другими концевыми группами. В качестве гидрофобизатора применены растворы теломеров ТФЭ в карбогале, имеющие разную длину цепи, полученные при концентрациях ТФЭ 0,06, 0,2 и 0,33 моль/л. Концентрации растворов для пропитки, полученных при таких условиях, составляют 0,35, 1,1 и 1,8 мас. %, соответственно. Измеренные краевые углы смачивания стеклоткани, полученные для растворов теломеров с концентрацией ТФЭ 0,06 и 0,2 моль/л не превышают 125,5–128,7° (рис. 5а). Вполне вероятно, что при малой концентрации пропиточного раствора (0,35 мас. %) наносится недостаточное количество теломера, привес образцов не превышает 1,8 % и необходимо увеличить количество пропиток.

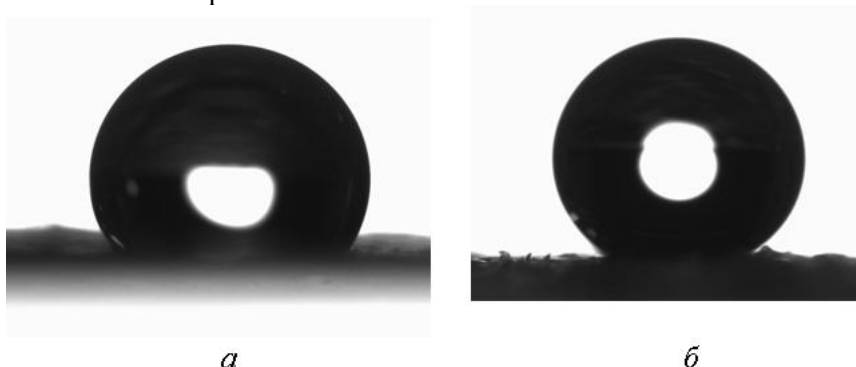


Рис. 5. Краевые углы смачивания стеклоткани, обработанной теломерами ТФЭ в карбогале при концентрации ТФЭ 0,06 (а) и 0,3 (б) моль/л

Ранее для пропитки использовали растворы с концентрацией 3,0–4,0 мас. % и гидрофобные покрытия удавалось получить при нанесении не менее 4,5–5,0 % теломеров. Возможно также, что при такой малой концентрации ТФЭ (0,06 моль/л) образуются теломеры с малой длиной цепи, а для получения качественного покрытия длина цепи теломеров должна быть ~15–50 звеньев ТФЭ. Для раствора (1,8 мас. %), полученного при концентрации ТФЭ 0,33 моль/л, краевой угол смачивания достигает 147,4° (рис. 5б). В работе [6] максимальные краевые углы (143°) смачивания стеклоткани были получены при применении теломеров ТФЭ с концевыми аминогруппами, синтезированными в бинарном растворителе фреон 113+аммиак, а минимальные (114°) для теломеров с гидроксильными группами.

Выводы

Анализ полученных результатов позволяет сделать ряд выводов. Исследована кинетика радиационно-инициированной теломеризации тетрафторэтилена в карбогале, получены новые перфторированные теломеры ТФЭ. Подробное изучение ИК-спектров подтверждает наличие фрагментов молекул карбогала в составе полученных перфторированных теломеров. Исходная концентрация ТФЭ, при которой проводился синтез, оказывает существенное влияние на теплофизические и структурные характеристики получаемых теломеров. С увеличением $C_{\text{ТФЭ}}$ растет длина цепи (молекулярная масса) теломеров и повышаются температуры фазовых переходов $T_{\text{мкр.1}}$, $T_{\text{мкр.2}}$ и $T_{\text{пл.}}$. Теломеры ТФЭ, полученные при $C_{\text{ТФЭ}}=0,46$ моль/л, по своим характеристикам близки к ПТФЭ. Использование перфторированных теломеров ТФЭ показало, что они являются эффективными гидрофобизаторами и позволяют получить гидрофобное покрытие стеклоткани с краевым углом смачивания выше 147°.

Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номера гос. Регистрации АААА-А19-119041090087-4, АААА-А19-119032690060-9, АААА-А18-118112290069-6) с использованием УНУ «Гамма-100» и оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Библиография

1. Ameduri B., Boutevin B. Well Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications. Amsterdam-Boston-Heidelberg-London-New York: Elsevier, 2004. 480 p.
2. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куш П.П., Бузник В.М. Низкомолекулярные фторполимерные материалы. Томск: НТЛ, 2017. 600 с.
3. Куш П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Баринов Д.Я. Радиационный синтез теломеров тетрафторэтилена во фреоне 113 с функциональными концевыми гидроксильными и аминогруппами // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52, № 1. С. 38–43.
4. Кичигина Г.А., Куш П.П., Кирюхин Д.П. Радиационный синтез теломеров тетрафторэтилена в хлорсиланах и их использование для модифицирования алюмоборосиликатной стеклоткани // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51, № 2. С. 103–108.
5. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куш П.П., Курявый В.Г., Бузник В.М. Радиационно-химический синтез и свойства теломеров тетрафторэтилена во фторсодержащих растворителях // Известия АН. Серия химическая. 2013. № 7. С. 1659–1665.
6. Кичигина Г.А., Куш П.П., Кирюхин Д.П., Дорохов В.Г., Барелко В.В. Влияние химической активации алюмоборосиликатной стеклоткани на процесс ее гидрофобизации радиационно-синтезированными теломерами тетрафторэтилена // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54, № 5. С. 387–393.
7. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P. Coatings based on tetrafluoroethylene telomeres synthesized in trimethylchlorosilane for obtaining highly hydrophobic polyester fabrics // Progress in Organic Coatings. 2020. V. 139. P. 105–485.
8. Кичигина Г.А., Куш П.П., Кирюхин Д.П. Гидрофобизация пористых керамических материалов на основе кварцевых волокон растворами теломеров тетрафторэтилена // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93, № 2. С. 214–221.
9. Krimm S. Infrared Spectra of High Polymers. Berlin: Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung, Springer, 1960. 303 p.
10. Василец В.Н., Шульга Ю.М., Иржак А.В., Мележик А.В., Ткачев А.Г. Структура и теплофизические характеристики композитов политетрафторэтилена с малослойными графеновыми нанопластинками // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53, № 4. С. 274–279.
11. Quarti C., Milani A., Castiglioni C. Ab Initio Calculation of the IR Spectrum of PTFE: Helical Symmetry and Defects // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117, N 2. P. 706–718.

**РАЗРАБОТКА ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМОСТОЙКИМИ ТЕРМОПЛАСТАМИ,
ДЛЯ СОЗДАНИЯ АРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Костромина Н.В.*, Олихова Ю.В., Малаховский С.С., Горбунова И.Ю.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

***kostromina.n.v@muctr.ru**

Разработаны связующие на основе смеси эпоксидных олигомеров, модифицированные полиарилсульфонами, с регулируемыми деформационно-прочностными свойствами. С использованием ступенчатого режима отверждения получены стеклопластики и микропластики с повышенной прочностью при растяжении.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, модификация, полиарилсульфоны, деформационно-прочностные свойства.

**DEVELOPMENT OF EPOXY BINDERS MODIFIED WITH HEAT-RESISTANT
THERMOPLASTICS TO CREATE REINFORCED COMPOSITE MATERIALS**

Kostromina N.V., Olikhova Yu.V., Malakhovskii S.S., Gorbunova I.Yu.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

Binders based on a mixture of epoxy oligomers modified with polyarylsulfones with controlled deformation-strength properties have been developed. Using the stepwise curing mode, fiberglass and microplastics with increased tensile strength were obtained.

Keywords: epoxy oligomers, modification, polyarylsulfones, deformation-strength properties.

Введение

Научно-технический прогресс авиационной и космической промышленности в значительной степени связан с производством и широким применением новых эффективных полимерных конструкционных материалов, обладающих комплексом требуемых эксплуатационных свойств. В связи с этим вопросы разработки новых и модернизации уже известных рецептур, связующих для композиционных материалов, актуальны всегда. Область применения полимерных композиционных материалов расширяется и повышаются требования, предъявляемые к готовым изделиям. Наряду с синтезом новых видов полимеров и модифицированием их волокнистыми и дисперсными наполнителями для улучшения эксплуатационных характеристик широкое развитие получают полимер-полимерные конструкционные материалы с заданной фазовой структурой и фазовым составом, которые определяют весь комплекс их физико-механических, релаксационных, реологических, теплофизических свойств [1–3].

Главный предмет исследований – свойства термореактивных связующих и материалы на их основе. Цель работы – повышение качества и эффективности применения композиционных материалов для авиастроения путем управления структурообразованием методами физико-химической и структурной модификации.

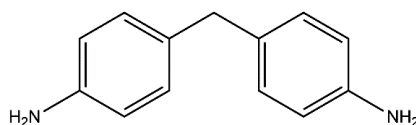
Материалы на основе эпоксидных олигомеров являются важными техническими материалами и в настоящее время составляют основу для изготовления изделий из композиционных материалов. Использование модификаторов позволяет целенаправленно изменять структуру эпоксидных связующих, которая во многом и определяет деформационно-прочностные характеристики. Традиционные методы модификации таких полимеров (введение пластификаторов, применение эластичных эпоксидных олигомеров, а также отвердителей, придающих гибкость отвержденным полимерам) с образованием однородных структурных систем не позволяют получать конструкционные полимерные материалы с необходимыми физическими свойствами вследствие значительного снижения теплостойкости и твердости. В работах [4–8] показано, что хороших результатов можно достичь добавлением термостойких термопластов к эпоксидным олигомерам. Интенсивные разработки в этой области привели к появлению новых полиматричных материалов [8, 9].

Таким образом, можно сделать заключение о целесообразности использования метода структурной модификации для регулирования и упорядочения структуры полимерных связующих композитов.

Экспериментальная часть

В качестве основного компонента при разработке связующих для армированных материалов использовали эпоксидные олигомеры ЭД-20 и ЭД-22, взятые в отношении 60 на 40 масс. частей. В качестве

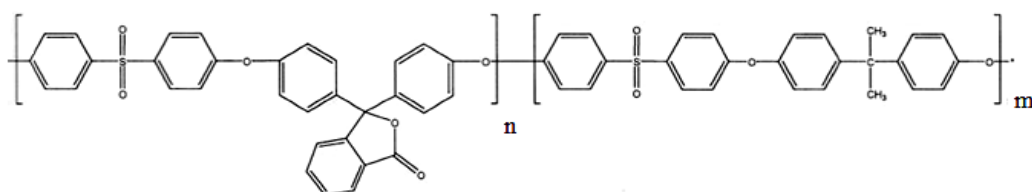
ве отвердителя использовали продукт конденсации анилина с формалином: 4,4-диаминодифенилметан – ароматический амин, содержащий четыре реакционноспособных аминогруппы:



Выбор данного отвердителя обусловлен хорошей совместимостью с эпоксидными олигомерами, высокой теплостойкостью и продолжительной жизнеспособностью приготовленной композиции.

Армированные композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров обладают хорошей адгезией к углеродным волокнам, высокими деформационно-прочностными характеристиками, теплостойкостью, низкой усадкой. При создании армированных материалов перспективным является использование в качестве модификаторов полисульфонов и полиарилсульфонов [10, 11]. Эпоксидные олигомеры, модифицированные конструктивными термoplastами, отличаются высокой теплостойкостью, химстойкостью, стабильностью механических и диэлектрических свойств при повышенных температурах.

В качестве модификаторов были использованы термостойкие линейные полиарилсульфоны ПСФФ-30 и ПСФФ-70 общей формулы (где n и m равны 30 и 70, соответственно):



Улучшение комплекса эксплуатационных свойств эпоксидных связующих при их модификации термостойкими термoplastами убедительно показано во многих работах [4–9].

Все композиции готовились в две стадии:

1) совмещение эпоксидной матрицы с термoplastичным модификатором. Перемешивание велось до полной гомогенизации системы;

2) далее в связующее вводилась смесь активного разбавителя фурфурола с отвердителем. После получения гомогенной системы связующее заливали в формы и отверждали в термощкафу по ступенчатой схеме повышения температуры. Температурный режим приготовления образцов представлен на *рис. 1*.

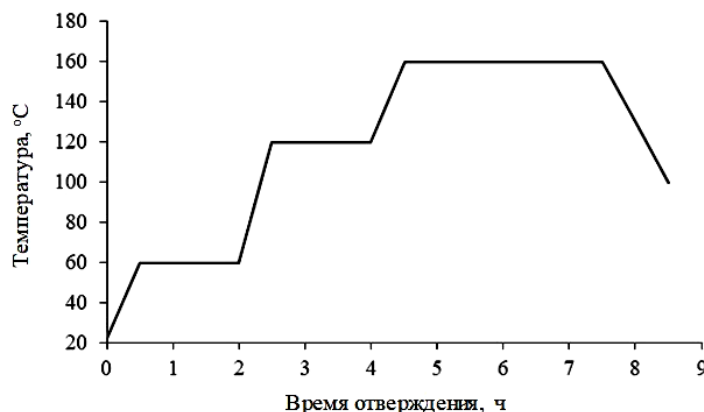


Рис. 1. Температурный режим отверждения и охлаждения образцов на основе модифицированного эпоксидного связующего

Выбранный ступенчатый температурный режим отверждения системы на основе эпоксидного связующего и ароматического аминного отвердителя является оптимальным в результате частичной релаксации остаточных напряжений за время продолжительности ступени отверждения.

Деформационно-прочностные свойства образцов оценивали по стандартным методикам. Прочность и относительное удлинение при разрыве определяли при скорости растяжения 10 мм/мин. Образцы для испытания представляли собой лопатки длиной $210 \pm 0,5$ мм, толщиной $3 \pm 0,2$ мм. В работе также были использованы образцы стеклопластиков на основе стеклоткани Т-25-76 с содержанием связующего 43 масс. % и микропластиков, полученных на основе углеродного жгута УКН-5000.

Известно, что добавление термoplastичных модификаторов может влиять на температуру стеклования, а, значит, на теплостойкость исследуемых материалов [3]. Температуру стеклования в исследовании определяли термомеханическим методом.

Обсуждение результатов

В качестве критерия для оценки влияния полиарилсульфона на свойства эпоксидных материалов выбраны прочность и относительное удлинение при растяжении образцов армированных композитов. Установлено, что добавление в связующее 15 масс. ч. полиарилсульфона ПСФФ-30 приводит к максимальному (на 18 %) повышению прочности при растяжении образцов стеклопластиков (рис. 2).

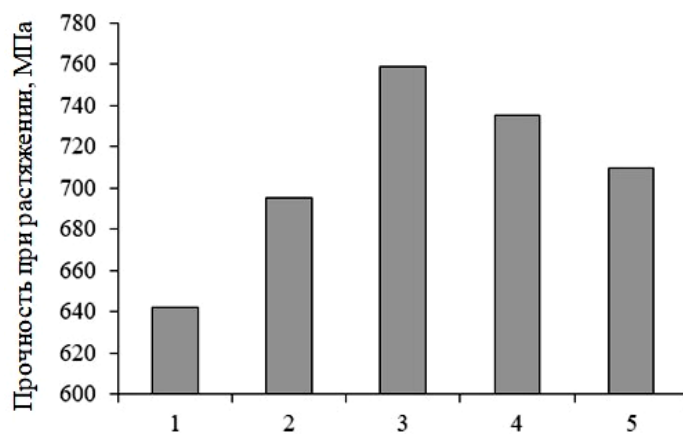


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении стеклопластиков от состава связующего: 1 – немодифицированное связующее; 2 – связующее содержит 10 масс. % ПСФФ-30; 3 – связующее содержит 15 масс. % ПСФФ-30; 4 – связующее содержит 17 масс. % ПСФФ-30; 5 – связующее содержит 20 масс. % ПСФФ-30

Снижение прочности при увеличении доли полиарилсульфона может объясняться высокой вязкостью связующего и, как следствие, ухудшение совмещения наполнителя со связующим. Максимальное значение удлинения при растяжении реализуется в случае использования связующего, содержащего 15–20 масс. % полиарилсульфона ПСФФ-30 (рис. 3).

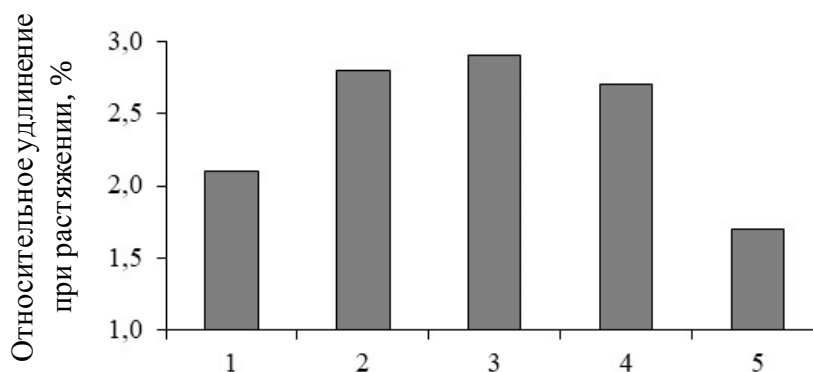


Рис. 3. Зависимость относительного удлинения при растяжении стеклопластиков от состава связующего: 1 – немодифицированное связующее; 2 – связующее содержит 10 масс. % ПСФФ-30; 3 – связующее содержит 15 масс. % ПСФФ-30; 4 – связующее содержит 17 масс. % ПСФФ-30; 5 – связующее содержит 20 масс. % ПСФФ-30

В работе проведена оценка влияния соотношения олигомеров в составе связующего на физико-механические свойства микропластиков, полученных на основе углеродного жгута УКН-5000. Микропластики были выбраны как простейшие модели полимерных композиционных материалов, которые достаточно просты и удобны в изготовлении. Изготовление образцов осуществлялось методом пропитки углеродного жгута связующим с дальнейшим отверждением по установленному ступенчатому режиму прессования. На рис. 4 представлено влияние состава связующего на прочность при растяжении микропластиков.

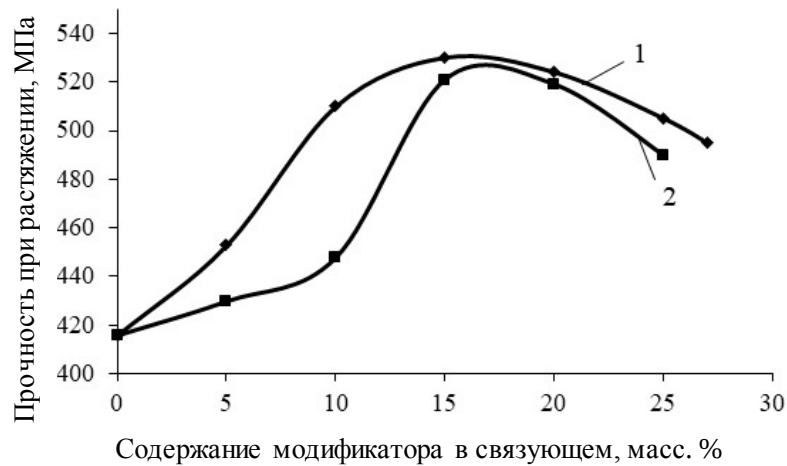


Рис. 4. Зависимость прочности при растяжении микропластиков, полученных на основе углеродного жгута, от состава связующего: 1 – связующее, модифицированное ПСФФ-30; 2 – связующее, модифицированное ПСФФ-70

Альтернативой полиарилсульфону ПСФФ-30 может служить полиарилсульфон ПСФФ-70. Однако связующие, содержащие ПСФФ-70 имеют относительно высокую вязкость. Когезионная прочность эпоксидного композиционного материала в значительной степени зависит от качества пропитки наполнителя. Однако высокая вязкость связующего может негативно сказываться на свойствах композита, снижая физико-механические характеристики, что может быть обусловлено образованием дефектной структуры.

В результате испытания микропластиков на растяжение установлено, что оптимальное содержание полиарилсульфона ПСФФ-30 в составе связующего лежит в пределах 15–20 масс. % (рис. 5).

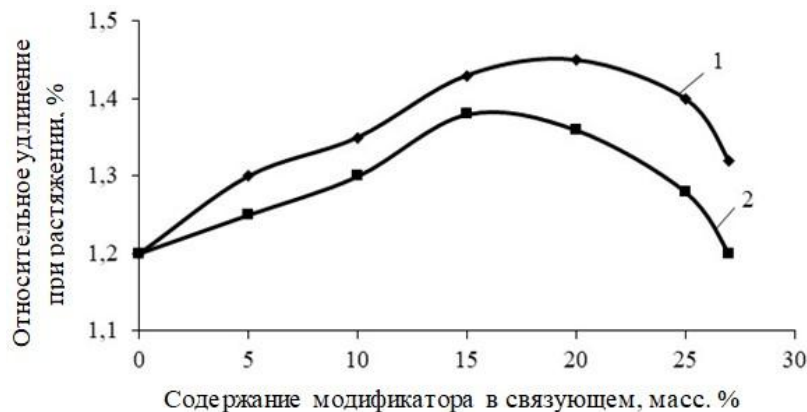


Рис. 5. Зависимость относительного удлинения микропластиков, полученных на основе углеродного жгута, от состава связующего: 1 – связующее, модифицированное ПСФФ-30; 2 – связующее, модифицированное ПСФФ-70

При разработке многокомпонентных эпоксидных связующих особое значение приобретает вопрос о совместимости компонентов. Как правило, термопласт растворяется в эпоксидном олигомере, а в процессе отверждения происходит фазовое разделение, вызываемое образованием объемной сетки эпоксидной матрицы. Тип фазового разделения оказывает существенное влияние на физико-механические свойства полимерных композитов, обеспечивая снижение внутренних напряжений и повышение прочностных характеристик.

Определено оптимальное содержание полиарилсульфона – 15–20 масс. %. Увеличение содержания полиарилсульфона нецелесообразно, так как происходит увеличение вязкости и расслоение в системе. При содержании полиарилсульфона более 20 масс. % снижается относительное удлинение образцов, вероятно, это связано с распределением микрочастиц модификатора в структурной решетке матрицы, которые при повышенных концентрациях могут выступать в роли дефектов.

На рис. 6 приведены термомеханические кривые немодифицированных и модифицированных образцов, подвергнутых ступенчатому режиму отверждения. Были изучены композиции, содержащие 15 масс. % и 20 масс. % термопластичного модификатора и немодифицированное связующее, отвержденное дициандиамином. Отверждение образцов проводилось по ступенчатому режиму в течение 8 часов. Такой режим отверждения позволяет формироваться сетчатой структуре с меньшим количеством дефектов. Следует отметить, что ступенчатый режим отверждения приводит к образованию густосшитой матрицы, обладающей большой жесткостью. Термомеханические кривые связующего, подвергнутого термообработке, претерпевают определенные изменения. Во

всех случаях начало процессов, связанных с появлением сегментальной подвижности цепей, смещается в сторону деформационного скачка, но в зависимости от используемого модификатора эти процессы имеют различный характер.

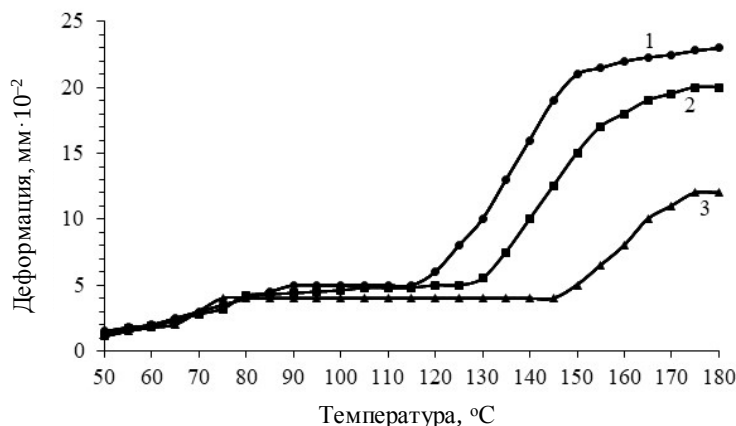


Рис. 6. Термомеханические кривые модифицированных образцов на основе ЭД-20: 1 – немодифицированное связующее; 2 – связующее содержит 15 масс. % ПСФФ-30; 3 – связующее содержит 20 масс. % ПСФФ-30

В результате проведенных исследований получена достаточно четкая связь между температурой стеклования отвержденных образцов и содержанием модификатора. Из представленных зависимостей видно, что с повышением содержания полиарилсульфона температура стеклования увеличивается: для немодифицированного связующего температура стеклования составляет 109 °С; при введении 15 масс. % ПСФФ-30 температура стеклования повышается до 120 °С, при введении 20 масс. % ПСФФ-30 температура стеклования составляет 138 °С. Это свидетельствует о том, что даже при большом содержании термопласта плотность пространственной сетки связей не снижается. Несмотря на то, что введение модификатора повышает вязкость системы, это не приводит к появлению диффузионных ограничений, которые способствуют снижению плотности сетки химических связей. Можно утверждать, что пластифицирующего действия на отверждаемую композицию полиарилсульфон не оказывает.

Заключение

1. Выбран ступенчатый температурный режим отверждения системы на основе эпоксидиановых олигомеров ЭД-20 и ЭД-22 с модификаторами и отвердителем 4,4-диаминодифенилметаном для получения образцов с оптимальными физико-механическими свойствами.
2. Определено оптимальное содержание полиарилсульфона – 15–20 масс. %. Увеличение содержания полиарилсульфона нецелесообразно, так как происходит увеличение вязкости и расслоение в системе.
3. При содержании полиарилсульфона более 20 масс. % снижается относительное удлинение образцов, вероятно, это связано с распределением микрочастиц модификатора в структурной решетке матрицы, которые при повышенных концентрациях могут выступать в роли дефектов.
4. Модификация композиций полиарилсульфоном позволила существенно повысить температуру стеклования и деформационно-прочностные характеристики составов. Разработанные связующие могут быть рекомендованы для изготовления армированных композитов.

Библиография

1. Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Исаев А.Ю. Сравнение поведения клеевых соединений, выполненных феноло-каучуковыми и эпоксидными пленочными клеями, при одновременном воздействии нагрузок и климатических факторов // Клеи. Герметики. Технологии. 2021. № 3. С. 23–29.
2. Евдокимов А.А., Петрова А.П., Павловский К.А., Гуляев И.Н. Влияние климатического старения на свойства ПКМ на основе эпоксидно-винилэфирного связующего // Труды ВИАМ. 2021. № 3 (97). С. 128–136.
3. Елбакиева А.В., Хлаинг З.У., Трегубенко М.В., Костромина Н.В., Ивашкина В.Н. Свойства эпоксидных связующих, модифицированных поливинилформальдегидом // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32, № 6 (202). С. 32–34.
4. Третьяков И.В., Вяткина М.А., Черевинский А.П., Солодилов В.И., Шапагин А.В., Корохин Р.А., Будылин Н.Ю., Кирейнов А.В., Горбаткина Ю.А. Влияние полиэфирсульфона на свойства эпоксидного связующего и намоточных стеклопластиков на его основе // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2021. Т. 85, № 8. С. 1132–1136.
5. Солодилов В.И., Горбаткина Ю.А., Корохин Р.А., Куперман А.М. Свойства намоточных органопластиков на основе эпокси-полисульфоновых матриц и арамидных волокон Армос и Русар // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. № 2. С. 2–7.

6. Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Малаховский С.С., Горбунова И.Ю. Связующее для углепластиков с повышенной трещиностойкостью // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XVII Международной научно-практической конференции. Нальчик: Принт Центр, 2021. С. 117.
7. Гусева М.А., Беседнов К.Л., Ткачук А.И., Хасков М.А. Исследование влияния природы эпоксидных олигомеров на процесс совмещения с термопластичными модификаторами // Механика композиционных материалов и конструкций. 2017. Т. 23, № 4. С. 567–578.
8. Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Беседнов К.Л., Котова Е.В. Влияние строения полисульфонов на свойства эпоксидных клеевых связующих для ПКМ // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. № 7. С. 9–16.
9. Малаховский С.С., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Кравченко Т.П., Горбунова И.Ю. Связующие для углепластиков на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных термопластом // Клеи. Герметики. Технологии. 2021. № 5. С. 18–22.
10. Конгапшев А.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Структура, синтез, свойства, применение полиэфирсульфонов (обзор) // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2020. Т. 10, № 1. С. 46–50.
11. Ялхороева М.А., Парчиева М.М., Конгапшев А.А., Инаркиева З.И., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Ароматические полиэфирсульфоны с улучшенными эксплуатационными характеристиками // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2020. Т. 10, № 3. С. 56–59.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

¹Куклева А.С., ¹Полоник В.Д., ¹Антонюк С.Н., ²Дударева Т.В.,
²Красоткина И.А., ²Никольский В.Г., ¹Наумова Ю.А.*

¹МИРЭА – Российский технологический университет

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

*naumova_yulia@mail.ru

В лабораторных условиях было проведено сравнение способов получения полимерно-битумного вяжущего ПБВ 60, полученного смешением на базе гомогенизатора ИКА и методом вихревого слоя (АВС). Исследовались верхние температуры эксплуатации по классификации PG (Performance Grade), которые основаны на методологии Superpave и позволяют определить сдвиговую устойчивость по параметрам колебленикообразования $G^*/\sin\delta$ и J_{nr} (MSCR-тест). Построены кривые течения, при помощи которых можно описать особенности реологического поведения битумных вяжущих. Было выдвинуто предположение, что в АВС образцах идет деструкция полимерного модификатора в битумном вяжущем, приводящая к уменьшению его молекулярной массы, наряду с изменением структуры исходного битума. Предложены направления дальнейших работ в направлении регулирования технологических параметров метода вихревого слоя, чтобы сохранить стабильность основных характеристик ПБВ, снизить потери молекулярной массы и обеспечить большую экологичность и конкурентоспособность технико-экономических параметров процесса изготовления битумных вяжущих.

Ключевые слова: дорожный битум, стирол-бутадиен-стирольный термоэластопласт, полимерно-битумное вяжущее, вихревой слой, гомогенизатор ИКА.

INFLUENCE OF THE METHOD OF PRODUCING OF POLYMER-BITUMEN MATERIALS ON THEIR RHEOLOGICAL STRUCTURAL PARAMETERS

¹Kukleva A.S., ¹Polonik V.D., ¹Antonyk S.N., ²Dudareva T.V.,
²Krasotkina I.A., ²Nikol'skii V.G., ¹Naumova Yu.A.

¹MIREA – Russian Technological University

²N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

In laboratory conditions, a comparison was made of methods for obtaining a polymer-bitumen binder PBB 60, obtained by mixing on the basis of an IKA homogenizer and the vortex layer method (ABC). We studied the upper operating temperatures according to the PG (Performance Grade) classification, which are based on the Superpave methodology and make it possible to determine the shear stability by the rutting parameters $G^*/\sin\delta$ and J_{nr} (MSCR test). The flow curves are constructed, with the help of which it is possible to describe the features of the rheological behavior of bituminous binders. It was suggested that in the ABC samples, the degradation of the polymeric modifier in the bitumen binder occurs, leading to a decrease in its molecular weight, along with a change in the structure of the original bitumen. Directions for further work are proposed in the direction of regulating the technological parameters of the vortex layer method in order to maintain the stability of the main characteristics of PMB, reduce molecular weight losses and ensure greater environmental friendliness and competitiveness of the technical and economic parameters of the bituminous binder manufacturing process.

Keywords: road bitumen, styrene-butadiene-styrene thermoplastic elastomer, polymer-bitumen binder, vortex layer, IKA homogenizer.

Введение

На сегодняшний день причиной снижения качества дорожного покрытия является увеличение транспортной нагрузки на дорожное полотно. Основными дефектами являются колея пластичности, усталостные трещины и трещины при отрицательных температурах [1].

Для улучшения качества дорожного покрытия применяют модификацию битумных материалов. Существует множество добавок, которыми можно модифицировать битум, однако, стирол-бутадиен-стирольные термоэластопласты (БСТЭП) являются наиболее востребованными полимерными модификаторами битума в мировой практике [2].

Одним из условий качества полимерно-битумного вяжущего (ПБВ) как компонента асфальтобетонной смеси (АБС) является степень и однородность диспергирования модификатора в битумных материалах. Как в лабораторных, так и в промышленных способах получения ПБВ сохраняется важность выбора аппаратного оформления и технологических параметров полимерно-битумных материалов (ПБМ). Повышение качества битумного вяжущего и надежности дорожного покрытия возможно за счет реализации как рецептурных [3], так и технологических решений [4]. Наряду с достижением высокой степени диспергирования компонентов в битумных материалах, актуальной задачей является разработка инновационных технологических линий производства, нового оборудования, обеспечивающих эффективный комплекс технико-экономических результатов [4].

При поиске технологических решений, реализующих баланс стойкости АБС к образованию колеи, сопротивлению образования усталостных трещин, в лабораторных условиях были сопоставлены результаты смешения битумных вяжущих методом вихревого слоя (АВС) [5–7] и с использованием традиционных технологий гомогенизации битумных вяжущих [4]. Данные методы изготовления модифицированных битумных вяжущих принципиально отличаются как по аппаратному оформлению, так и по технологическим аспектам, в связи с этим основной задачей являлось выявление их роли в формировании структуры и свойств получаемых модельных систем битум БНД 100/130 – БСТЭП на основании реологических исследований.

Объекты и методы исследования

В данной работе объектами исследования являлись полимерно-битумные материалы, отвечающие по своим характеристикам вяжущим марки ПБВ 60 на основе битума БНД 100/130 («Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез», Россия), модифицированного бутадиен-стирольным термоэластопластом, полученные разными методами смешения – на базе гомогенизатора ИКА и вихревым способом смешения. В ПБВ содержалось 3,3 масс. % стирол-бутадиен-стирольного термоэластопласта (ДСТ Л 30-01). Выбор состава модельных систем битум БНД 100/130 – БСТЭП основывался на результатах ранее выполненной работы авторским коллективом [3] по оптимизации составов ПБВ.

При изготовлении материалов использовались принципиально разные технологические схемы изготовления ПБВ, эффективность которых сравнивалась согласно достигнутому комплексу свойств битумных материалов. В лабораторных условиях одна группа образцов была получена согласно традиционной схеме: предварительный разогрев битума в термошкафу 15 мин при температуре 160–175 °С; смешение битума и СБС при температуре 175 °С 30 мин на гомогенизаторе ИКА (режим 8 тыс. об/мин). Гомогенизированный материал в течение 1,5 часов перемешивали с помощью верхнеприводной лопастной мешалки, при 175 °С и скорости вращения 400 об/мин; далее образец помещали в термошкаф и оставляли на 6 часов при тех же температурных условиях.

Вторая группа образцов была получена в аппарате, реализующем принцип вихревого слоя. Данный аппарат позволяет интенсифицировать процесс диспергирования компонентов битумных материалов и их переработки за счет комплексного воздействия сил акустической и электромагнитной природы, трения и высоких локальных давлений в объеме материала [5, 6]. Ключевым элементом аппарата АВС являются неравновесные ферромагнитные элементы из углеродистой стали. Они хаотично перемещаются внутри объема смесительной камеры под действием внешнего вращающегося магнитного поля с большой скоростью, создавая своеобразный вихревой слой в битумном материале [7]. Характеристики аппарата и условия проведения эксперимента приведены в работе [8]. Объемный коэффициент заполнения вихревого слоя ферромагнитными элементами составлял 5 %, время обработки 60 с, температура 140 °С [7].

Процесс изготовления образцов включал в себя следующие этапы: предварительный разогрев битума до 160–170 °С; смешение СБС и битума на лопастной мешалке в течение 10 мин на парафиновой бане при температуре 150–160 °С и его охлаждение до температуры 140 °С; введение в битумный материал ферромагнитных элементов установки в рабочей камере смеси; установка рабочей камеры в аппарат вихревого слоя, подключение прибора и обработка смеси в течение 60 с; после 10 минутного перерыва, во избежание перегрева оборудования, процедуру повторяли 4 раза.

Анализ способа изготовления ПБВ осуществлялся путем определения следующих показателей: верхние температуры эксплуатации по классификации PG (Performance Grade), которые основаны на методологии Superpave и позволяют определить сдвиговую устойчивость по параметру колееобразования $G^*/\sin\delta$, относительная необратимая деформация (J_{nr}) (MSCR-тест) и кривые течения, при помощи которых можно описать особенности реологического поведения битумных вяжущих.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В первый год эксплуатации существенным дефектом дорожного покрытия является образование колеи пластичности, которая формируется вследствие действия постоянной деформации, вызванной большой нагрузкой от движущихся транспортных средств [9].

В табл. 1 представлены результаты определения фактической и классификационной верхней температуры эксплуатации ($T_{фв}$ и T_v) [10] по параметру $G^*/\sin\delta$ образцов битумных вяжущих, модифицированных СБС, не подвергавшихся процедуре старения, и их маркировки в соответствии с PG-классификацией [11].

Таблица 1

Верхняя температура эксплуатации и маркировка в соответствии с PG-классификацией несостаренных образцов модельных систем битум БНД 100/130 – БСТЭП, полученных в лабораторных условиях разными способами смешения

Образец		Фактическое значение температуры ($T_{фв}$) при сдвиговой устойчивости ($G^*/\sin\delta$) не менее 1 кПа, °С	Значение верхней температуры эксплуатации (T_v) при сдвиговой устойчивости ($G^*/\sin\delta$) не менее 1 кПа, °С	PG-класс
Материал	Способ изготовления			
ПБВ60	Метод АВС	78	76	PG76
	Гомогенизатор ИКА	74	70	PG70

Образец битумного вяжущего, изготовленный вихревым смешением, показал более высокую верхнюю температуру, чем образец, изготовленный на гомогенизаторе, продемонстрировав лучший результат по верхней температуре PG.

Затем образцы ПБВ были подвергнуты кратковременному старению под воздействием высокой температуры и воздуха (метод RTFOT), которое имитирует высокотемпературное окислительное старение в процессе приготовления асфальтобетонной смеси и ее укладки [12]. Также была проведена маркировка по верхнему значению температуры эксплуатации T_v и присвоен PG-класс. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Таблица 2

Верхняя температура эксплуатации и маркировка в соответствии с PG-классификацией образцов модельных систем битум БНД 100/130 – БСТЭП, подвергнутых кратковременному старению (RTFOT-методу), полученных в лабораторных условиях разными способами смешения

Образец		Фактическое значение температуры ($T_{фв}$) при сдвиговой устойчивости ($G^*/\sin\delta$) не менее 2,2 кПа, °С	Значение верхней температуры эксплуатации (T_v) при сдвиговой устойчивости ($G^*/\sin\delta$) не менее 2,2 кПа, °С	PG-класс
Материал	Способ изготовления			
ПБВ60	Метод АВС	75	70	PG70
	Гомогенизатор ИКА	62	58	PG58

Как можно видеть из данных, приведенных в табл. 2, образец ПБВ, изготовленный методом АВС и подвергнутый старению по методу RTFOT, также показал более высокую верхнюю температуру эксплуатации по сравнению с битумным материалом, изготовленным в гомогенизаторе.

Определение верхней температуры эксплуатации не описывает полной картины поведения ПБВ и его колееустойчивости при многократных нагрузках на дорожное полотно, поэтому для полного представления изменений в битумном материале был проведен MSCR-тест [13]. Он описывает способность битумных материалов сопротивляться деформациям, которые создаются в асфальтобетоне при нагрузке транспортных средств на дорожное покрытие, исследуя явления ползучести и восстановления под действием многократно повторяющейся нагрузки (ГОСТ Р 58400.6-2019). Предварительно образцы ПБВ были подвергнуты RTFO-старению. Полученные результаты представлены в *табл. 3*.

Таблица 3

Значения относительной необратимой деформации для образцов ПБВ
при температурах $T = 64\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$

Образец		Относительная необратимая деформация J_{nr} , кПа^{-1}	
		0,1 кПа	3,2 кПа
$T = 64\text{ }^{\circ}\text{C}$			
Материал	Способ изготовления		
ПБВ60	Метод АВС	0,443	0,735
	Гомогенизатор ИКА	0,256	0,396
$T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$			
Материал	Способ изготовления		
ПБВ60	Метод АВС	1,12	1,82
	Гомогенизатор ИКА	0,671	1,12

Согласно полученным результатам, представленным в *табл. 3*, видно, что способ изготовления ПБВ влияет на показатель относительной необратимой деформации (J_{nr}). В битумном вяжущем, полученном в гомогенизаторе, при температуре $64\text{ }^{\circ}\text{C}$ J_{nr} снижается, следовательно, материал становится более стойким к колееобразованию по сравнению с материалом, полученным методом АВС. Та же тенденция наблюдается при повышении температуры испытания до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Количественную оценку особенностей реологического поведения битумных вяжущих в зависимости от их способа изготовления проводили путем аппроксимации данных кривых течения с использованием уравнения Оствальда де Ваале:

$$\tau = K \left(\frac{dv}{dr} \right)^n, \quad (1)$$

где τ – напряжение сдвига, (dv/dr) – скорость сдвига, n – индекс течения; K – коэффициент консистенции.

Были определены реологические константы: коэффициент консистенции K и индекса течения n при температурах 60 , 70 и $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. На основании уравнения Аррениуса, отражающего зависимость коэффициента консистенции K от температуры, был выполнен расчет энергии активации E_a [14].

Результаты определения реологических показателей приведены в *табл. 4*.

Как видно из *табл. 4*, у всех исследованных образцов при трех температурах индекс течения n меньше 1, что указывает на неньютоновское поведение материалов. Большее отклонение от ньютоновского поведения при данных температурах наблюдается у ПБВ, изготовленного с использованием традиционных технологий гомогенизации битумных вяжущих. Более низкие значения коэффициента консистенции и энергии активации вязкого течения для образцов, полученных на аппарате АВС, предположительно можно связать с уменьшением молекулярной массы БСТЭП в результате действия на битумный материал сил акустической и электромагнитной природы, трения и высоких локальных давлений в объеме материала.

Влияние способа изготовления модельных систем битум БНД 100/130 – БСТЭП на реологические константы уравнения Оствальда де Ваале и энергию активации вязкого течения

Способ изготовления ПБВ60	Метод АВС			Гомогенизатор ИКА		
Показатель	k	n	Ea	k	n	Ea
T, °C						
60	933,5	0,817	99,9	1783,6	0,731	109,5
70	340,8	0,837		578,1	0,77	
80	86,8	0,875		158,4	0,877	

Выводы

Изготовление полимерно-битумных материалов с использованием традиционных технологий гомогенизации ПБВ активно практикуется в промышленных масштабах, однако, данный способ имеет ряд недостатков: метод неэкологичен, время- и энергозатратен, что обуславливает поиск новых более эффективных технологий [4–7].

Сопоставительный анализ показателей модельных битумных вяжущих, полученных в лабораторных условиях по двум принципиально отличающимся технологическим схемам, показал следующее. Результаты определения верхней температуры эксплуатации (табл. 1 и 2) демонстрируют преимущество образцов АВС: верхний температурный предел и PG-класс у ПБВ, изготовленного методом вихревого слоя выше, чем у образцов, изготовленных с помощью гомогенизатора ИКА. Это отражает положительное влияние ряда факторов при реализации смешения методом АВС – механическое воздействие, магнитострикционный эффект, кавитация, акустическое воздействие на структуру исходных компонентов: битума и БСТЭП, характер их распределения. Однако ПМБ, изготовленное методом АВС, оказалось менее устойчивым к колееобразованию, чем материалы, полученные с использованием гомогенизатора. Также АВС образцы продемонстрировали более низкий уровень показателей вязкости во всем исследованном диапазоне температур и скоростей сдвига, подтверждая изменения в структуре исходных и состаренных по методу RTFOT битумных материалов по сравнению с образцами, изготовленными согласно традиционной для битумных вяжущих технологической схемой. Полученные результаты подталкивают к идее проведения дальнейших работ по оценке влияния технологических параметров процесса изготовления полимерно-битумных вяжущих методом АВС с целью достижения требуемых параметров битумных материалов.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания, тема 122040400099-5.

Библиография

1. Partl M.N., Bahia H.U. Advances in Interlaboratory Testing and Evaluation of Bituminous Materials. State-of-the-Art Report of the RILEM // Springer. 2013. V. IX. P. 19.
2. McNally T. Polymer Modified Bitumen: Properties and Characterization. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011. P. 413.
3. Polonik V.D., Kukleva A.S., Avdeev N.D., Shlyaptseva M.D., Nikol'skii V.G., Gordeeva I.V., Kotova S.V. The Results of the Compromise Task Solution Directed for Development of Polymer-Modified Binder // Key Engineering Materials. 2021. V. 899. P. 67–72.
4. Тюкилина П.М. Комплексное технологическое регулирование производства современных дорожных битумных вяжущих: дис. ... д-ра тех. наук. М., 2021. 527 с.
5. Антонюк С.Н., Торховский В.Н., Голованов А.Б. Повышение выхода топливных фракций при перегонке особо легкой нефти за счет активации в аппарате с вихревым слоем // Технологии нефти и газа. 2021. № 5. С. 14–18.
6. Мамедова Т.А., Талыбов А.Г., Андрюшенко Н.К., Алиева З.М., Теюбов Х.Ш., Третьяков В.Ф., Иванов С.В., Торховский В.Н. Особенности получения биодизеля первого поколения в аппарате с вихревым слоем // Вестник МИТХТ. 2011. № 6. С. 65–68.
7. Антонюк С.Н., Торховский В.Н. Методы активации углеводородного сырья: учебно-методическое пособие. М.: МИРЭА – Российский технологический университет, 2020. 377 с.

8. Торховский В.Н., Антонюк С.Н., Голованов А.Б., Воробьев С.И., Николаева М.В., Дворецков П.А. Переработка компаундированного нефтяного сырья с предварительной активацией исходных сырьевых потоков // Технологии нефти и газа. 2021. № 2. С. 3–7.
9. American Association of State Highway and Transportation Officials (AASHTO), Strategic Highway Research Program (SHRP) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.transportation.org/>
10. ГОСТ Р 58400.3-2019 Материалы, вяжущие нефтяные битумные. Порядок определения марки. М.: Стандартинформ, 2019. 18 с.
11. ГОСТ Р 58400.1-2019 Материалы, вяжущие нефтяные битумные. Технические условия с учетом температурного диапазона эксплуатации. М.: Стандартинформ, 2019. 11 с.
12. ГОСТ 33140-2014 Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения старения под воздействием высокой температуры и воздуха (метод RTFOT). М.: Стандартинформ, 2014. 9 с.
13. ГОСТ Р 58400.6-2019 Материалы, вяжущие нефтяные битумные. Метод определения упругих свойств при многократных сдвиговых нагрузках (MSCR) с использованием динамического сдвигового реометра (DSR). М.: Стандартинформ, 2019. 7 с.
14. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, предложения / пер. с англ. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ АМИНИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

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

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

²Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

*al-aneta@mail.ru

Рассматриваются процессы полимеризации винильных мономеров в присутствии ионов металлов. Исследование влияния ионов двухвалентного железа на процесс полимеризации акриламида (АА) в присутствии продуктов аминирования полимеров (АП) показало, что введение в реакционную смесь небольшого количества Fe^{2+} приводит к резкому возрастанию скорости полимеризации в начальный период. Исследованием влияния различных факторов на процесс полимеризации метилметакрилата в присутствии аминированного полифениленэтила установлено, что повышение температуры реакции и концентрации полимерного инициатора и эмульгатора так же, как и при обычной радикальной эмульсионной полимеризации, способствует ускорению процесса эмульсионной полимеризации. Процесс протекает как реакция первого порядка по мономеру.

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

POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS IN THE PRESENCE OF LAMINATED POLYMERS AND METAL IONS

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

¹Kabardino-Balkarian State University

²Tashkent Research Institute of Chemical Technology

The processes of polymerization of vinyl monomers in the presence of metal ions are considered. The study of the effect of ferrous ions on the polymerization of AA in the presence of AP showed that the introduction of a small amount of Fe^{2+} into the reaction mixture leads to a sharp increase in the polymerization rate in the initial period. By studying the influence of various factors on the polymerization process of methyl methacrylate in the presence of aminated polyphenylene ethyl, it was found that an increase in the reaction temperature and concentration of the polymer initiator and emulsifier, as well as with conventional radical emulsion polymerization, accelerates the process of emulsion polymerization. The process proceeds as a first-order monomer reaction.

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

Как известно, водорастворимые полиэлектролиты, в том числе АП, обладают, в зависимости от природы полиэлектролита, достаточно высокими эмульгирующими свойствами, что позволило применять их в качестве эмульгаторов в процессах полимеризации винильных мономеров [1–3].

Представляет интерес исследование эмульсионной полимеризации винильных мономеров в присутствии АП, являющихся одновременно эмульгатором и инициатором полимеризации. С целью изучения этого процесса была исследована полимеризация ММА в присутствии полимерных инициаторов и эмульгаторов.

Основные свойства полимеров, полученных при эмульсионной полимеризации винильных мономеров в присутствии АП различной природы, образуют достаточно высокомолекулярные продукты, что обусловлено полимерной природой инициатора и эмульгатора. При использовании в качестве полимерного инициатора и эмульгатора аминированного ПФЭ с высоким молекулярным весом и аминированных ПС и ПВБХ образуются сильно разветвленные и структурированные привитые сополимеры. Следует также отметить, что реакция протекает при невысоких температурах. Это позволяет синтезировать полимеры более регулярной структуры и предотвращает побочные процессы, имеющие место в случае проведения реакции при относительно высоких температурах [4–8].

Исследование влияния ионов двухвалентного железа на процесс полимеризации АА в присутствии АП показало, что введение в реакционную смесь небольшого количества Fe^{2+} (эквимолекулярного к четвертичной соли аминированного полимера) приводит к резкому возрастанию скорости полимеризации в начальный период (рис. 1).

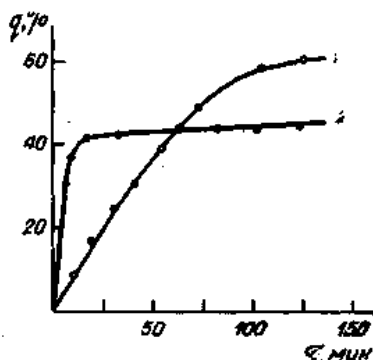
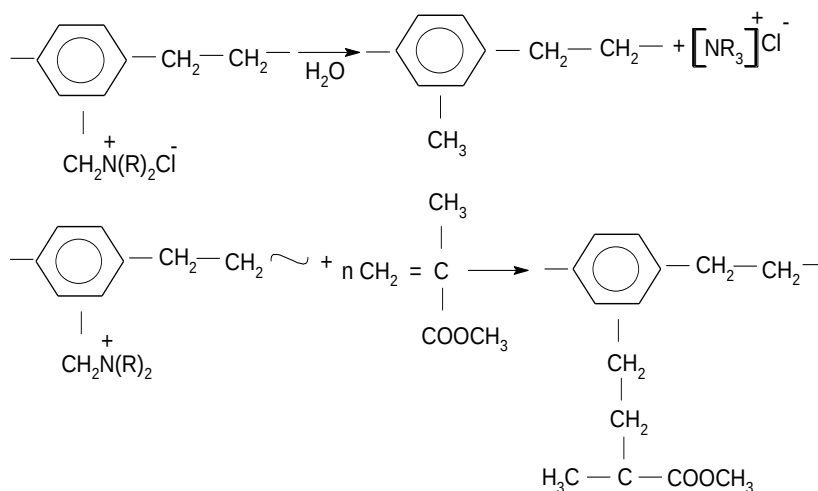


Рис. 1. Зависимость степени превращения АА в полимер в присутствии аминированного ПФЭ (3 %) без добавок (1) и с $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2) при 70 °С от продолжительности реакции

Этот факт, по-видимому, объясняется ускорением распада аминированного полимера в присутствии Fe^{2+} из-за образования окислительно-восстановительной системы, в которой электронным донором являются ионы Fe^{2+} , а электронным акцептором – аминированный полимер.

Схема реакции полимеризации ММА с использованием в качестве инициатора аминированного ПФЭ имеет вид:



Исследованием влияния различных факторов на процесс полимеризации ММА в присутствии аминированного ПФЭ установлено, что повышение температуры реакции и концентрации полимерного инициатора и эмульгатора так же, как и при обычной радикальной эмульсионной полимеризации, способствует ускорению процесса эмульсионной полимеризации (рис. 2). Реакция протекает как реакция первого порядка по мономеру.

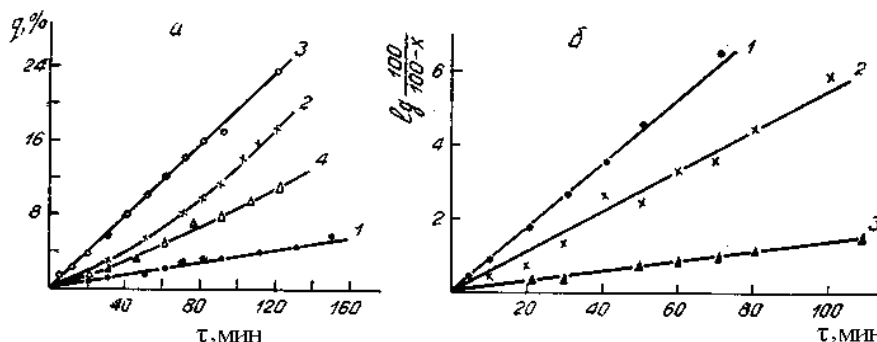


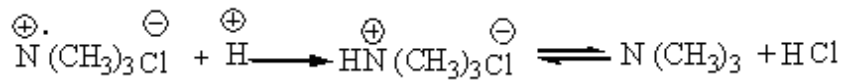
Рис. 2. Зависимость степени превращения ММА в полимер (а) и $\lg \frac{100}{100-x}$ (б) от времени в присутствии аминированного пиридином ПФЭ (3 %) при 30° (1), 40° (2), 50° (3) и ТМА при 40° (4)

Скорость эмульсионной полимеризации ММА описывается уравнением

$$W = k [\text{ММА}]^{1,2} [\text{АПФЭ}]^{1,3},$$

где АПФЭ – аминированный полифениленэтил. Высокое значение порядка реакции по АПФЭ объясняется, по-видимому, участием аминированного полимера в качестве инициатора в актах инициирования и одновременно эмульгатора в процессе эмульсионной полимеризации ММА. По всей вероятности, на отклонения порядка реакции по инициатору при полимеризации винильных мономеров в присутствии аммониевых полимеров, использованных в качестве инициаторов, накладывается и фактор обрыва растущих полимерных цепей первичными радикалами, образующимися при распаде аммониевых полимеров [9]. Следует отметить, что роль первичных радикалов в обрыве растущих полимерных цепей наиболее значительна при глубоких степенях превращения. По мере протекания процесса полимеризации макромолекула аммониевых полимеров разлагается, и образовавшиеся макрорадикалы связываются в результате полимеризации винильного мономера. При этом количество несвязанного аммониевого полимера быстро убывает, что приводит, в конечном счете, к уменьшению числа полимерных молекул, т.е. к сшиванию макромолекул полимеров.

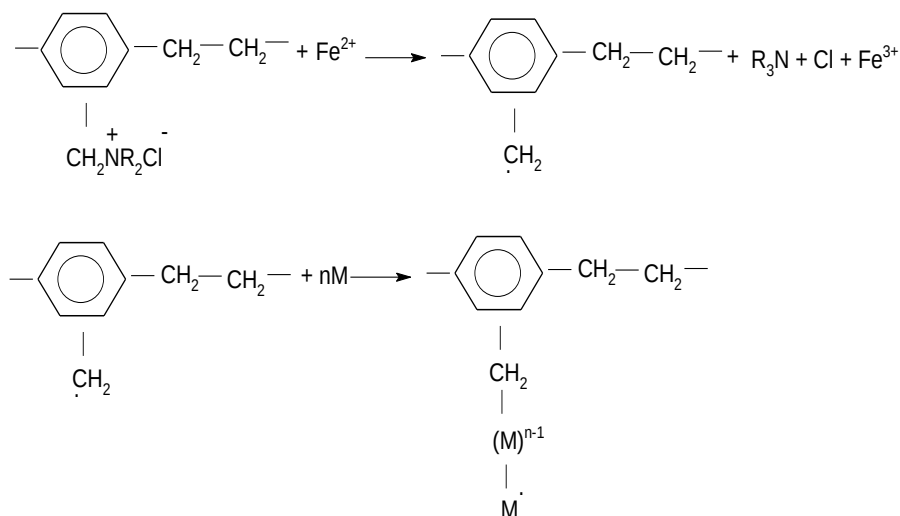
При изучении влияния природы полимерного инициатора на процесс эмульсионной полимеризации ММА установлено, что скорость эмульсионной полимеризации (так же, как и при полимеризации АА в водном растворе) выше в присутствии ПФЭ, аминированного пиридином (рис. 2). Это обстоятельство также объясняется низкой стойкостью триметиламиниевого ион-радикала, способного с высокой скоростью присоединять к себе протон H_2O по схеме



и превращаться в нейтральную молекулу или соль. Следовательно, $\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3\overset{\ominus}{\text{Cl}}$ меньше участвует в процессах инициирования полимеризации ММА, чем пиридиниевый ион-радикал, что и обуславливает уменьшение общей скорости полимеризации.

Согласно механизму полимеризации ММА в присутствии аминированного ПФЭ, в процессе полимеризации наряду с привитым сополимером образуется и гомополимер. Реакцию образования гомополимера,

протекающую за счет инициирования полимеризации ММА аминиевым ион-радикалом $\overset{\oplus}{\text{N}}\text{R}_3\overset{\ominus}{\text{Cl}}$, можно подавлять введением в реакционную систему небольших количеств ионов Fe^{2+} , так как они легче взаимодействуют с более подвижным низкомолекулярным ион-радикалом $\overset{\oplus}{\text{N}}\text{R}_3\overset{\ominus}{\text{Cl}}$, чем с макрорадикалом аминированного ПФЭ. Механизм инициирования полимеризации винильных мономеров в присутствии иницирующей системы аминированный ПФЭ– Fe^{2+} может быть представлен следующим образом:



Образование привитых сополимеров при инициировании полимеризации винильных мономеров аминированными полимерами по этому механизму может быть доказано на примере образования привитых сополимеров дифильного типа, поскольку такие сополимеры легко могут быть отделены от смеси гомополимеров, присутствующих в продуктах реакции привитой сополимеризации. Привитые сопо-

лимеры ПММА с соизмеримым количеством аминированного полимера являются типичными сополимерами дифильного типа. Их синтезировали эмульсионной полимеризацией ММА в присутствии аминированного пиридином ПФЭ и ионов Fe^{2+} , взятых в эквимолекулярном количестве к четвертичной соли аминированного ПФЭ. Синтезированный таким образом привитой сополимер содержит наряду с гидрофобным ПММА гидрофильный аминированный ПФЭ, т.е. является привитым сополимером дифильного типа. Известно [10], что подобные привитые сополимеры не растворяются в полярных и неполярных растворителях, но растворяются в их смесях. Действительно, синтезированный нами привитой сополимер не растворяется в таких растворителях, как CH_3OH , H_2O , ацетон, C_6H_6 , диоксан и другие, но хорошо растворяется в смеси C_6H_6 – CH_3OH (1:1), а также в бензиловом спирте. Состав привитого сополимера определяли по количеству хлора (1,3 %) и азота (0,4–0,5 %), что соответствовало 15 %-му содержанию аминированного ПФЭ с молекулярным весом 20 000 в привитом сополимере. Количество хлора в привитом сополимере после его многократного переосаждения петролейным эфиром из раствора в смеси C_6H_6 – CH_3OH практически оставалось неизменным.

Интересно отметить, что зависимость $\eta_{\text{пр}}$ от C привитого сополимера в смеси C_6H_6 – CH_3OH (1:1) носит обычный линейный характер (рис. 3), хотя зависимость $\eta_{\text{пр}}$ от C аминированного ПФЭ в растворе CH_3OH описывается вогнутой кривой, характерной для полиэлектролитов. Это свидетельствует о том, что на вязкостное поведение привитого сополимера наличие небольшого (~ 15 %) количества аминированного ПФЭ с невысоким молекулярным весом не оказывает существенного влияния. Кроме того, линейная зависимость $\eta_{\text{пр}}$ от C привитого сополимера также обусловлена, по-видимому, ослаблением взаимодействия ионогенных групп друг с другом в смешанном растворителе. Термомеханические кривые (рис. 4) показывают, что привитые сополимеры при температурах выше 150° начинают структурироваться, причем привитой сополимер, содержащий аминированный ПФЭ с молекулярным весом 20 000, при дальнейшем повышении температуры переходит в вязкотекучее состояние.

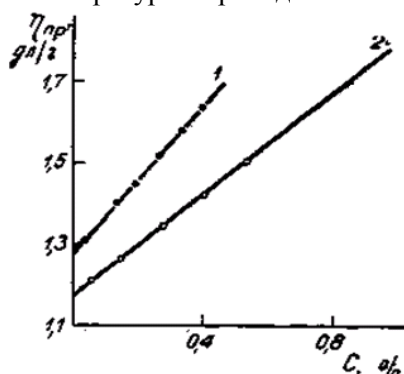


Рис. 3. Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ от концентрации привитого сополимера ПММА и аминированного пиридином ПФЭ с молекулярным весом 45000 (1) и 20000 (2)

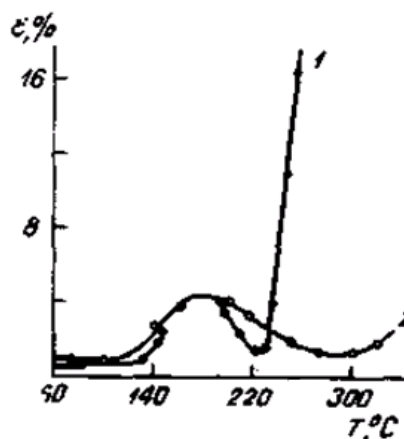


Рис. 4. Термомеханические кривые привитого сополимера ПММА и аминированного пиридином ПФЭ с молекулярным весом 20000 (1) и 45000 (2)

Структурирование привитых сополимеров при нагревании вызвано разложением аминокрупп привитого сополимера, приводящим к образованию метиленовых мостиков между цепями макромолекул. Интегральная кривая турбидиметрического титрования привитого сополимера свидетельствует о том, что полученные сополимеры являются однородными продуктами.

Свободнорадикальный механизм полимеризации при использовании в качестве инициатора АП подтверждается следующими факторами:

1) полимеризация ингибируется обычными ингибиторами – гидрохиноном, однохлористой медью, медным порошком, а также кислородом воздуха;

2) акриловая кислота, которая по литературным данным не полимеризуется в присутствии катализаторов ионной полимеризации [11], в присутствии АП полимеризуется;

3) образование сополимера, содержащего ~ 50 % стирольных звеньев, при сополимеризации равно молярной смеси ММА и стирола в присутствии АП. ЭПР-спектры АП, нагреваемых в водной среде, также указывают на образование свободных радикалов.

Таким образом, нерешенным остается вопрос о месте разрыва связи при нагревании АП в воде и дальнейшем превращении катион-радикала третичного амина $[NR_3]^+C1^{\cdot}$. Его можно было бы решить, выделив из полимеризационной системы низкомолекулярные вещества, т.е. продукты распада. Использование методов диализа для этих целей не дало желаемых результатов: выделить низкомолекулярные вещества из водных растворов, в которых содержались и низкомолекулярные полимерные соли, не удалось. Осуществить это выделение можно лишь в том случае, когда полимерный инициатор является нерастворимым трехмерным продуктом. С этой целью были полимеризованы винильные мономеры в присутствии продуктов аминирования хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом (ДВБ) и изучены продукты распада полимерного инициатора.

Библиография

1. Энтелис С.Г. Реакция электрофильных реагентов в полярных средах и вопросы реакционной способности. М.: Наука. 1963. 416 с.
2. Martin D., Cirstea E., Ighigeanu D. Polyelectrolytes derived from electron beam-induced polymerization // Vacuum. 2005. V. 77, N 4. P. 475–484.
3. Дрябина С.С., Малышева Ж.Н., Навроцкий А.В., Новаков И.А. Регулирование устойчивости водных дисперсий катионными полиэлектролитами // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2019. № 12 (235). С. 43–59.
4. Малкандуев Ю.А., Кокоева А.А. Исследование оптических свойств водорастворимых электролитов на основе α – аминокислот // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. № 12. С. 637–643.
5. Воробьева А.И., Прочухан Ю.А., Монаков Ю.Б. Аллиловые соединения в реакциях радикальной полимеризации // Высокомолекулярные соединения С. 2003. Т. 45, № 12. С. 2118–2136.
6. Кокоева А.А., Бегиева М.Б., Малкандуев Ю.А., Докшукина М.А. Кондуктометрический метод определения электропроводности растворов полиэлектролитов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. № 11. С. 177–183.
7. Гришин Д.Ф., Павловская М.В., Сазонова Е.В. Синтез поливинилхлорида и сополимеров на его основе в присутствии карбонильных комплексов железа // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57, № 8. С. 56–63.
8. Малкандуев Ю.А., Бегиева М.Б., Кокоева А.А. Химические превращения сополимеров α – галоидов акриловой кислоты с N – винилпирролидоном // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. № 12. С. 845–852.
9. Safaev U.A., Khodjaev Sh.F., Safaev F.U. Synthesis and use of polymeric quaternary salt of dimethylaminoethylmethacrylate with allyl chloroacetate. // European Applied Sciences. 2015. N 7. P. 70–73.
10. Zhang K., Monteiro M.J., Jia Z. Stable organic radical polymers: synthesis and applications. // Polymer Chemistry. 2016. V. 7, N 36. P. 5589–5614.
11. Альмова А.А., Бегиева М.Б., Хараев А.М., Сивов Н.А., Малкандуев Ю.А. N,N – диаллиламиноэтановая кислота и полимеры на ее основе // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2012. № 3. С. 53–58.

РАЗРАБОТКА ПРИКЛАДНОГО МЕТОДА СИНТЕЗА 4,4'-(М-ФЕНИЛЕНДИОКСИ)-N-МЕТИЛФТАЛИМИДА – ПОЛУПРОДУКТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭФИРИМИДОВ

¹Мильто В.И., ²Ножнин Н.А.*, ²Тарасов А.В., ²Рыбина Г.В.

¹ООО «ТехХим-Пром»

²Ярославский государственный технический университет

*nozhninna@ystu.ru

Работа имеет прикладное значение: исходные реагенты дешевы и доступны, реакция 4-хлор-N-метилфталимида с резорцином в присутствии карбоната калия в ДМСО проходит в одну стадию, конечный 4,4'-(м-фенилендиокси)-N-метилфталимид получается с высоким выходом и чистотой.

Ключевые слова: хлорфталимид, бисэфиримиды, полиэфиримиды.

DEVELOPMENT OF AN APPLIED METHOD FOR THE SYNTHESIS OF 4,4'-(M-PHENYLENEDIOXY)-N-METHYLPHthalIMIDE – AN INTERMEDIATE FOR THE PRODUCTION OF POLYETHERIMIDES

¹Milto V.I., ²Nozhnin N.A., ²Tarasov A.V., ²Rybina G.V.

¹LLC «TechChim-Prom»

²Yaroslavl State Technical University

The synthesis of bisetherimide resorcinol by the reaction of 4-chloro-N-methylphthalimide with resorcinol in the presence of potassium carbonate in DMSO was developed. The features of synthesis are discussed, as a result of which the reaction takes place in one stage, the final product is obtained with a high yield and purity.

Keywords: chlorophthalimide, bisetherimides, polyetherimides.

Диангидриды ароматических тетракарбоновых кислот (ТКК) с оксидными мостиковыми звеньями используются как мономеры в синтезе полиэфиримидов (ПЭИ) [1]. Как известно, именно на получение мономеров приходятся основные затраты (до 70–80 %) синтеза ПЭИ. Поэтому разработка эффективных методов получения ароматических ТКК с оксидными мостиками, основанных на доступных и дешевых исходных реагентах, является актуальной задачей.

Разработаны способы [2] получения ТКК замещением активированной нитрогруппы в ароматических нитрилах или имидах на бисфеноксиды с последующим щелочным гидролизом полученного нитрильного или имидного производного до ТКК под названием aromatic nitro displacement reaction. Эффективность этих методов обусловлена тем, что нитрогруппа в орто-динитрилах весьма активирована и замещается на бисфеноксид легко в апротонных диполярных растворителях [3]. При этом нет необходимости проводить реакцию в безводной среде с предварительно полученной солью бисфенола, феноксид-анионы образуются in situ в ходе реакции в присутствии карбоната калия. Вода не только не мешает проведению реакции, но до определенной концентрации ускоряет процесс. Трудность здесь представляет гидролиз четырех нитрильных групп в тетранитрилбисэфире, а также высокая цена исходного экспортного 4-нитрофталонитрила. Замещение нитрогруппы в имиде, активированной двумя карбонильными фрагментами, на феноксид-анион происходит также в мягких условиях в апротонных диполярных растворителях [4]. Кроме того, способ получения ароматических тетракарбоновых кислот (ТКК) щелочным гидролизом замещенных диимидов заслуживает внимания. Исходные реагенты в синтезе диимидов дешевы в отличие от синтеза ТКК через гидролиз тетранитрильных производных. Но реакции с нитрозамещенными имидами также имеют ряд проблем. Исходный 4-нитрофталимид содержит изомерное нитропроизводное, от которого трудно очистить целевой нитрореагент, т.к. нитрование не селективная реакция. Во время проведения реакции замещения нитрогруппы образующийся нитрит-ион дает побочные продукты смолообразного характера [5]. Процесс проводят в безводной среде и реаген-

тами в реакции замещения выступают двухзарядные феноксида, получение которых выделяют в отдельную стадию [6], причем в чистом виде получить бисфеноксида – трудная задача, к тому же они весьма гигроскопичны и долго не хранятся.

В работе [7] представлено исследование реакции 4-нитро-N-метилфталимида с 4-метилфенолом без предварительного получения безводного феноксида. Реакция проводилась при мольном избытке K_2CO_3 в ДМСО при 142 °С. На основании полученных данных C^{13} ЯМР и H^1 ЯМР спектроскопии установлено, что наряду с нуклеофильным замещением нитрогруппы с получением соответствующего замещенного дифенилового эфира, образуются калиевые соли амидокислот. Кинетика образования этих соединений выглядит так, что максимальная скорость расходования исходного имида наблюдается в первые 15 мин, а максимальный выход дифенилового эфира через 30 мин. Авторы пришли к выводу, что на начальной стадии при взаимодействии с карбонатом калия раскрывается имидный цикл фталимида с образованием калиевых солей изомерных амидокислот и выделением углекислого газа. Раскрывшийся имидный цикл дезактивирует нитрогруппу и реакция замещения не происходит. Генерация феноксида – реагента нуклеофильной атаки в реакции замещения нитрогруппы происходит только после восстановления имидного цикла в солях амидокислот при повышенной температуре и депротонирования 4-метилфенола, высвобождающимся в результате этого катионом калия. Отмечено, что лимитирующей стадией является нуклеофильное замещение нитрогруппы, а имидный цикл раскрывается быстро. Следует подчеркнуть, что исследования проводились с мольным избытком карбоната калия, поэтому выход замещенного имидоэфира не превышал 50 %, остальное – калиевые соли амидокислот, которые образуются за счет его гидролиза. В этом исследовании показана возможность проведения замещения нитрогруппы в имиде с получением феноксид-аниона в ходе реакции в присутствии карбоната калия. Недостатком можно считать, что выход продуктов нуклеофильного замещения составляет менее 50 %.

Известно, что карбонат калия практически нерастворим в апротонных диполярных растворителях и реакция нуклеофильного замещения галогена или нитрогруппы в ароматических соединениях на фенокси-анион происходит на поверхности кристалла карбоната калия [9], т.е. реакция гетерофазная и чувствительна к удельной поверхности и скорости перемешивания карбоната калия. Для генерации феноксида калия требуется преодолеть существенный энергетический барьер, чтобы выбить катион калия из кристаллической решетки поташа. Скорость реакции замещения зависит от кислотности фенола и коррелирует с его рКа [10].

Замещение атома хлора в ароматических имидах имеет практические преимущества перед нитроимидами, функционализацию которых проводят реакцией нитрования с большим объемом кислотных стоков. Исходный 4-хлор-N-метилфталиимид гораздо доступнее, его можно получить с высокой степенью чистоты [8] из отечественного сырья хлорированием фталевого ангидрида гипохлоритом натрия с дальнейшей ангидридизацией хлорфталевой кислоты и имидизацией полученного хлорфталевого ангидрида метиламином.

Цель исследования – разработка препаративного синтеза бисэфиримидов из дешевого российского сырья, сокращение стадийности синтеза и экологичность процесса.

В настоящей работе представлены исследования реакции 4-хлор-N-метилфталимида (I) с резорцином (II). Реакцию проводили в среде ДМСО в присутствии карбоната калия по схеме

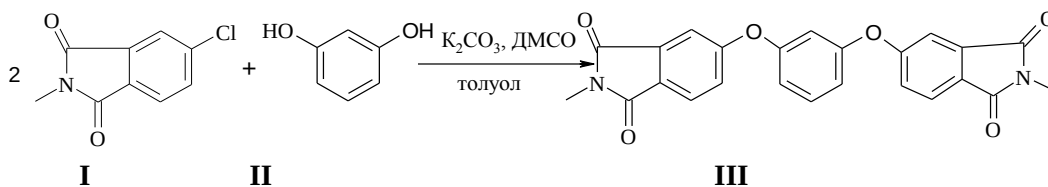


Схема 1

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов в работе использованы: ДМСО, толуол, калия карбонат, резорцин, 4-хлорфталевый ангидрид, метиламин (водный 38 % раствор) и уксусная кислота – все реактивы квалификации «ч». Поставщик ООО «Русхим».

4-хлор-N-метилфталиимид получали реакцией 4-хлорфталевого ангидрида с раствором метиламина в уксусной кислоте в течение 2 часов с выходом 94 %.

Реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol 254 (элюент бензол: уксусная кислота 6:1) и по выделению воды из зоны реакции. Структуры синтезированных соединений подтверждены данными ЯМР H^1 спектроскопии на спектрометре Varian Unity Plus (частота 400 MHz, внутренний стан-

дарт ДМСО-d6), определением элементного состава на анализаторе CHN-1. Чистота продуктов подтверждена данными ТСХ (Silufol 254) и определением температуры плавления на приборе МРМ-HV2.

Синтез 4,4'-(*m*-фенилендиокси)-*N*-метилфталимида.

В круглодонную четырехгорлую колбу объемом 1000 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, подсоединенным через насадку Дина-Старка, капилляром для ввода азота и термометром загружают (**I**) 110,0 г (0,56 моль), карбонат калия 38,7 г (0,28 моль), ДМСО 270 мл и толуол 50 мл. Включают мешалку и нагревают реакционную массу до кипения. Выдерживают массу до прекращения выделения углекислого газа и воды, при этом карбонат калия полностью растворяется. Затем в колбу загружают раствор резорцина 31,0 г (0,28 моль) в 80 мл ДМСО, и при перемешивании через капилляр подают азот. Доводят реакционную массу до кипения и выдерживают до прекращения выделения воды, собирая ее через насадку Дина – Старка в виде азеотропа с толуолом. Продукт 4,4'-(*m*-фенилендиокси)-*N*-метилфталимид (**VII**) выделяют известными приемами. Получено 104,2 г, выход 87 %. $T_{пл}$. 218–220 °С, R_f 0,72. Спектр ЯМР ^1H , (400 МГц), δ , м.д.: 7,86 д (2H, 3J 8,1 Гц); 7,56 т (1H, 3J 8,1 Гц); 7,44–7,38 м (4H); 7,04 д.д (2H 3J 8,1 Гц, 4J 2,1 Гц); 7,01 д (1H, 4J 2,1 Гц); 3,02 м (6H). Найдено, %: С 67,32; Н 3, 68; N 6,61. Вычислено, %: С 67,29; Н 3, 76; N 6,54. $C_{24}H_{16}N_2O_6$.

Обсуждение результатов

Представленные исследования проводились в два этапа. На первом этапе изучалось взаимодействие исходного имида (**I**) с карбонатом калия при эквимольном соотношении реагентов. Наблюдается, что при кипении смеси в течение 1 ч карбонат калия полностью растворяется в ДМСО, при этом происходит интенсивное выделение углекислого газа и воды. Анализ реакционного раствора методом ТСХ показал отсутствие калиевых солей амидокислот – полупродуктов гидролиза исходного имида (**I**), в растворе наблюдался только исходный имид. Сделан вывод, что при взаимодействии имида (**I**) с карбонатом калия, раскрывшийся имидный цикл обладает достаточной основностью, чтобы разрушить кристаллическую решетку карбоната калия с последующим образованием калиевой соли амидокислоты (**IV**) и перевести в раствор катион калия после восстановления имидного цикла при повышенной температуре. Схема 2:

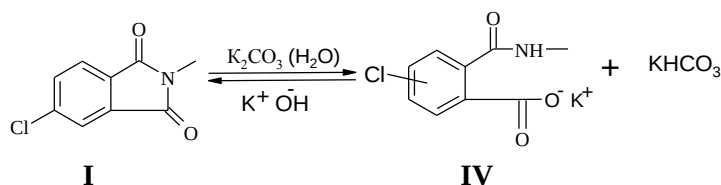


Схема 2

При этом на поверхности кристалла карбоната калия образуется слой бикарбоната калия, в котором, в условиях эксперимента (160–170 °С), протекают реакции с образованием воды, углекислого газа, катиона калия и аниона гидроксидла (схема 3):



Схема 3

Вода выводится из зоны реакции в виде азеотропа с толуолом, а углекислый газ сдувается через обратный холодильник, в этих условиях необратимо вновь замыкается имидный цикл. Таким образом, происходит наблюдаемое растворение карбоната калия и восстановление имидного цикла, при этом катион калия наряду с анионом гидроксидла переходят в раствор.

На втором этапе изучалось собственно нуклеофильное замещение атома хлора в имидае (**I**) на феноксигруппу. Для этого раствор резорцина в ДМСО, взятого в молярном соотношении 1:2 к (**I**), загружали в реакционную смесь после проведения первого этапа, раствор доводили до кипения. По интенсивности выделения воды в ходе проведения исследования можно косвенно судить о скорости и характере реакции нуклеофильного замещения.

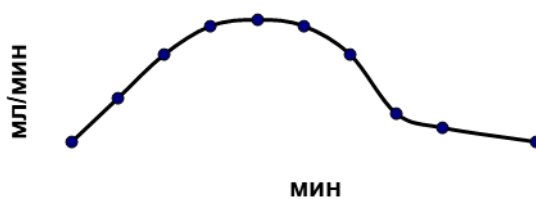
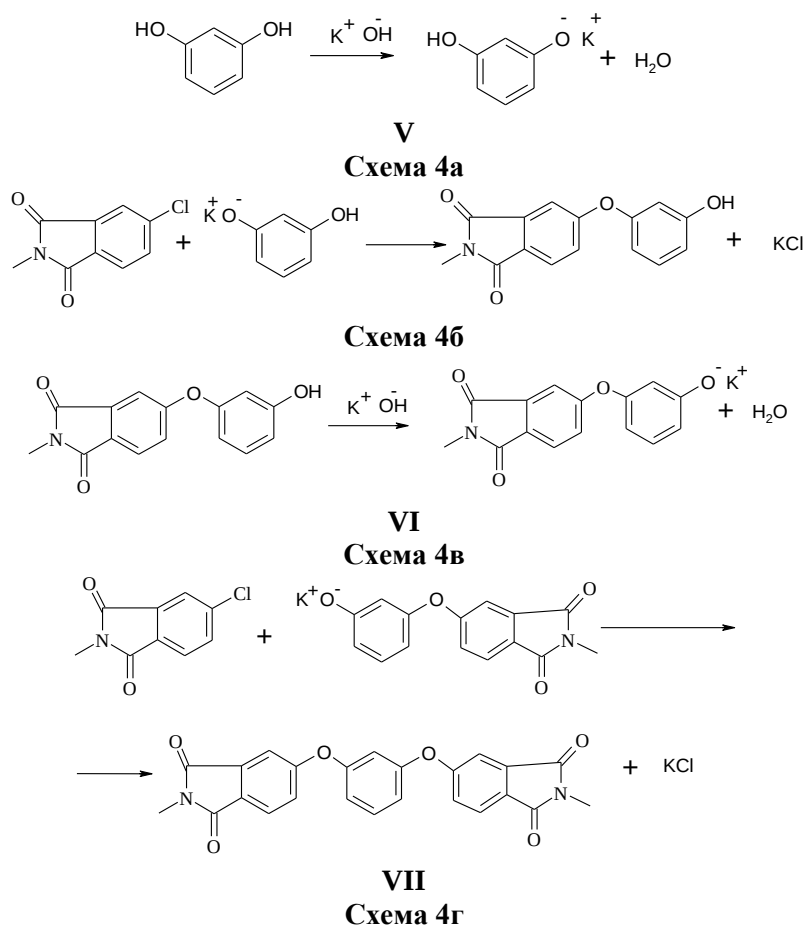


Рис. 1. Средняя скорость выделения воды в реакции (схема 4)

Зависимость скорости выделения воды (рис. 1) в ходе реакции (схема 4) носит экстремальный характер. Наибольшее количество воды выделяется с 60 мин до 180 мин проведения процесса. В связи с этим можно выделить три участка. На начальном отрезке от 0 мин до 60 мин вода выделяется медленно и в небольшом количестве, еще медленнее происходит выделение воды в конце реакции, после 210 мин. Это можно объяснить характером взаимодействия реагентов. В реакционной среде катионы калия сольватированы ДМСО и они в силу стерических препятствий не могут одновременно атаковать оба реакционных центра в резорцине. Вначале депротонизация резорцина (схема 4а) с участием анионов гидроксила и катионов калия приводит к образованию воды и монокалийевой соли резорцина (V) и далее происходит нуклеофильное замещение атома хлора в (I) (схема 4б). На центральном участке (рис. 1) более интенсивное выделение воды отражает взаимодействие уже двух молекул (I) с двумя нуклеофилами: калиевой солью моноэфира резорцина (VI) (схема 4в) и еще не до конца прореагировавшей монокалийевой солью резорцина (V), эти реакции идут параллельно (схемы 4б и 4г). В конце реакции остается только калиевая соль моноэфира резорцина (VI), этот нуклеофил по реакционной способности уступает монокалийевой соли резорцина (V), образующейся на начальном этапе, и вода выделяется менее интенсивно, чем вначале (схема 4г). Об окончании реакции свидетельствует прекращение выделения воды. Взаимодействие (I) с резорцином с получением 4,4'-(*m*-фенилендиокси)-*N*-метилфталимида (VII) может быть представлено общей схемой 4:



Выводы

1. Выполненные исследования синтеза 4,4'-(*m*-фенилендиокси)-*N*-метилфталимида в присутствии карбоната калия в ДМСО позволили предположить, что на первом этапе наблюдаемое разрушение кристаллов поташа происходит за счет последовательного раскрытия и восстановления имидного цикла в исходном 4-хлор-*N*-метилфталимиде с выделением образовавшихся воды и углекислого газа, при этом катион калия и анион гидроксила переходят в раствор.

2. Гомогенные условия проведения реакции хлорзамещенного метилимида с резорцином в ДМСО, содержащим ионы калия и гидроксила, значительно снижают энергетический барьер при депротонизации резорцина с последующей генерацией феноксидов. Эти условия создают возможность проведения нуклеофильного замещения атома хлора в исходном имиде на феноксигруппу с получением конечного 4,4'-(*m*-фенилендиокси)-*N*-метилфталимида с высоким выходом.

3. Анализ характера выделяющейся в результате генерации феноксидов воды говорит о том, что образование дианиона резорцина *in situ* маловероятно. Феноксиды образуются последовательно из двух центров резорцина и реакция осуществляется с участием двух нуклеофилов.

Разработка носит методологический характер и позволяет синтезировать бисэфиримиды замещением атома хлора в исходном имиде реакцией с другими бисфенолами в присутствии карбоната калия в апротонных диполярных растворителях, при этом не нужно предварительно получать бисфеноксиды и проводить реакцию в безводной среде, что значительно упрощает технологию процесса.

Авторы выражают благодарность Сергею Александровичу Ивановскому к.х.н., руководителю отдела аналитической разработки и контроля качества, Ярославский Центр трансфера фармацевтических технологий, ЯГПУ им. К.Д. Ушинского за регистрацию и интерпретацию спектров ЯМР.

Библиография

1. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В. Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.
2. Русанов А.Л., Матвелашвили Г.С., Казакова Г.В. Полиэфиримиды (обзор) // Пласт. Массы. 1991. № 11. С. 3–9.
3. Патент РФ № 2459803. Способ получения 4,4'-(мета фенилендиокси)дифталонитрила / В.В. Плахтинский, И.Г. Абрамов, В.И. Мильто, Г.Г. Красовская, О.В. Доброхотов. Оpubл. 27.08.2012 г. Бюл. № 24.
4. Русанов А.Л., Такекоши Т. Реакции синтеза ароматических полимеров с использованием нитросодержащих мономеров // Успехи химии. 1991. Т. 60, № 7. С. 1449–1472.
5. Патент РФ № 2044726. Способ получения 4-нитро-*N*-метилфталимида / Л.В. Радько, В.М. Иванова, С.Н. Таранова, М.В. Дорогов, Е.Л. Вулах, Д.С. Барк. Оpubл. 27.09.1995 г. Бюл. № 27.
6. Патент РФ № 2036906. Способ получения бисимида 2,2-бис [4(3,4-дикарбоксифеноксифенил)]-пропана / З.Н. Сенина, В.М. Иванова, С.Н. Таранова, Е.Л. Вулах, Д.С. Барк. Оpubл. 09.06.1995 г.
7. Relles M., Johnson D.S., Dellacolella B.A. Diaryl Ether Formation via Nitro Displacement with 4-Methylphenol and Potassium Carbonate on 4-Nitro-*N*-methylphthalimide // J. Org. Chem. 1980.V. 45. P. 1374–1379.
8. Патент РФ № 2643359. Способ выделения и очистки 4-хлорфталевой кислоты / Л.А. Якубов, Н.А. Ножнин, В.И. Мильто, Р.М. Шленев. Оpubл. 01.02.2018 г. Бюл. № 4.
9. Мильто В.И., Орлов В.Ю., Соколов А.В., Миронов Г.С. Взаимодействие фенолов с карбонатом калия в реакции ароматического нуклеофильного замещения // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48, № 1. С. 95–98.
10. Мильто В.И., Орлов В.Ю., Миронов Г.С. Взаимодействие 4-нитрохлорбензола с замещенными фенолами в среде апротонного полярного растворителя. Кинетические закономерности процесса // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42, № 4. С. 523–525.

РОЛЬ ПОЛИМЕРОВ В ПРОМОТИРОВАНИИ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ МЕТАНА

^{1,2}Молокитина Н.С., ¹Плетнева К.А.*, ¹Кибкало А.А., ¹Драчук А.О.

¹*Институт Криосферы Земли Тюменского научного центра
Сибирского отделения Российской Академии наук*

²*Казанский Приволжский федеральный университет*

*klavdia1010@gmail.com

Внедрение биополимеров в производство способно оказать положительное влияние на решение глобальных экологических проблем. В работе изучена способность биополимеров промотировать образование гидратов метана. Экспериментальными методами исследована кинетика образования гидрата метана в реакторе высокого давления без использования перемешивающих устройств. Оценена скорость роста и степень конверсии воды в гидрат для ряда замороженных дисперсных растворов биополимеров.

Ключевые слова: гидрат метана, полимеры, промотор, биоразлагаемый, транспортировка и хранение природного газа, ДСК.

ROLE OF POLYMERS IN PROMOTING METHANE HYDRATE FORMATION

^{1,2}Molokitina N.S., ¹Pletneva K.A., ¹Kibkalo A.A., ¹Drachuk A.O.

¹*Institute of the Earth's Cryosphere Tyumen Scientific Center,
Siberian Branch, Russian Academy of Sciences*

²*Kazan Privolzhsky Federal University*

The introduction of biopolymers into production can have a strong positive impact on solving global environmental problems. In this paper, the ability of biopolymers to promote the formation of methane hydrates will be studied. The kinetics of the formation of methane hydrate in a high-pressure reactor without the use of mixing devices will be investigated by experimental methods. The growth rate and water to hydrate conversion for frozen dispersed solutions of biopolymers are estimated.

Keywords: polymers, biopolymers, methane hydrate, biodegradable, promotor, methane storage, DSC.

Введение

Полимерами называют высокомолекулярные химические соединения, макромолекулы которых образованы из множества повторяющихся или различных по строению атомных группировок – составных звеньев, соединенных между собой химическими или координационными связями в длинные линейные или разветвленные цепи, или пространственные трехмерные структуры [1]. Благодаря своим свойствам полимеры получили широкое применение в машиностроении, автомобиле- и судостроении, пищевой и текстильной промышленности, а также в медицине и нефтегазовой отрасли. В нефтегазовой промышленности от момента разведки до момента глубокой переработки и транспортировки применяется большое количество полимерных соединений: от пластиков, эксплуатирующихся в различных средах, в том числе в агрессивных, до полимерных растворов и суспензий, использующихся для получения буровых растворов, ингибиторов и промоторов гидратообразования [2].

В связи с ужесточением природоохранительного законодательства химические и нефтяные компании вынуждены разрабатывать и применять «зеленые» реагенты и материалы с улучшенными экологическими характеристиками [3–5]. Одно из основных требований, предъявляемых к современным химическим реагентам, используемым в нефтегазовой отрасли, – биоразлагаемость и биоаккумуляция, были утверждены в Европейском Союзе в рамках OSPAR [6, 7]. В связи с тем, что на первый план выходят не экономические, а экологические характеристики, синтетические полимеры заменяются поли-

мерными добавками природного происхождения, такими как крахмал, пектин, целлюлоза, хитин и их модификации.

В последнее время биополимеры активно тестируются как анти-агломерирующие добавки и ингибиторы, препятствующие образованию газогидратных пробок в стволе скважины или магистральном трубопроводе. Авторы отмечают высокую эффективность использования в качестве анти-агломерирующих добавок и ингибиторов при тестировании синтеза гидратов природных газов крахмала, хитина, пектина, карбоксиметилцеллюлозы, камедей [8]. Однако среди синтетических полимеров есть и такие, которые полностью удовлетворяют современным экологическим требованиям. Например, в работах Поденко с соавторами показано, что водорастворимый полимер поливиниловый спирт (ПВС) может использоваться в качестве промотора образования гидрата метана [9]. В отличие от большинства виниловых полимеров, ПВС не получают полимеризацией соответствующего мономера, так как мономер, виниловый спирт, термодинамически нестабилен относительно его таутомеризации до ацетальдегида. Вместо этого ПВС получают гидролизом поливинилацетата [10] или иногда других полимеров, полученных из винилового эфира, с формиатными или хлорацетатными группами вместо ацетата. Конверсия поливиниловых эфиров обычно проводится катализируемой основной переэтерификацией этанолом. Благодаря таким свойствам, как высокоэффективная эмульгирующая способность, способность к адгезии и пленкообразованию, высокая прочность на разрыв и гибкость, высокая гидроскопичность, ПВС является одним из наиболее распространенных синтетических водорастворимых полимеров, применяющихся в пищевой промышленности, медицине, а также для мелиорации и рекультивации грунтов [11]. Однако высокую эффективность как промотор образования гидратов метана ПВС получил благодаря способности формировать микропористую губчатую структуру при проведении циклов замораживания/оттаивания [12]. Как подтверждено методами PVT и ЯМР при отрицательных температурах, близких к температуре плавления льда, пористое строение способствует наличию незамерзшей воды, присутствие которой приводит к увеличению скорости роста гидрата метана. Кроме того, ПВС является одним из компонентов системы PPVACG (порошковые криогели ПВС), одной из самых стабильных систем, применимой в многократных циклах образования и диссоциации гидратов метана с сохранением высоких скорости и степеней конверсии воды в гидрат как минимум в девяти циклах образования/диссоциации гидрата метана [13].

Материалы и методы

В качестве промоторов гидратообразования метана были исследованы полимеры ксантановая камедь (производитель Китай), йота каррагинат (производитель Китай, поставщик «MolecularMeal.ru»), желатин (производитель Россия), геллановая камедь (производитель Китай, поставщик «MolecularMeal.ru») и ПВС марки BF-14 (производитель Тайвань). Также в качестве используемых материалов использовались дистиллированная вода, полученная в лаборатории, гидратообразующий газ – метан со степенью очистки 99,9 %.

Для синтеза и последующего исследования влияния биополимеров на кинетику образования гидратов метана готовились экспериментальные образцы на основе растворов с концентрацией полимеров 3 и 1,5 мас. %. Далее полученные растворы замораживались в морозильной камере при температуре 259,2 К и выдерживались при данной температуре не менее суток. Затем, замороженные образцы перемалывались в емкости бытового блендера со скоростью 20000 об/мин в течение 30 с в морозильной комнате Teledoor (изготовитель Германия) при температуре 258,2 К. Измельченные замороженные растворы просеивались для получения фракции 80–140 мкм.

Полученные образцы массой 7 г помещались в камеру Teledoor при температуре 258,2 К в реактор высокого давления из нержавеющей стали объемом 60 см³ без перемешивающего устройства. Затем реактор погружался в программируемый криостат, где заранее была установлена температура 272,2 К. Реактор выдерживался в программируемом криостате в течение 60 мин, после чего заправлялся метаном до давления около 5 МПа. Измерение давления и температуры внутри реактора осуществлялось манометром (ДМ5002М, Россия) и термодатчиками (термопары, изготовленные в лаборатории). Экспериментальные данные с помощью преобразователя сигнала с заданным интервалом измерения 1 с передавались на ПК. Гидратообразование метана во всех случаях происходило в изохорных условиях без перемешивания не менее 1000 мин.

Определение температуры фазовых переходов исследуемых растворов полимеров осуществлялось методами дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) (марка NETZSCH, DSC 204 HP Phoenix, производитель Германия).

Результаты и обсуждения

Синтез гидратов осуществлялся из замороженных измельченных образцов при температуре, близкой к температуре плавления льда 272,2 К. Известно, что некоторые добавки могут приводить к смещению температур фазового превращения. Чтобы удостовериться, что добавки исследуемых биополимеров не приводят к смещению температур фазового равновесия, нами были измерены температуры фазовых переходов растворов полимеров методами ДТА и ДСК (табл. 1). На основании данных таблицы, можно сделать вывод о том, что добавка полимеров не смещает температуры фазовых переходов. Наличие незначительных отклонений, полученных методом ДТА, объясняется лишь разбросом масс образцов, исследуемых методом ДТА.

Таблица 1

Температуры начала плавления и степень конверсии воды в гидрат спустя 300 и 1000 мин после начала процесса образования гидрата образцов полимеров, полученные методами ДТА и ДСК. Скорость изменения, 2 град/мин

Вещество	Концентрация, масс. %	T_m , определенная методом ДТА, К	T_m , определенная методом ДСК, К	Степень перехода воды в гидрат (300 минут), %	Степень перехода воды в гидрат (1000 минут), %
ПВС	3	272,4	272,3	92	92
Желатин	3	271,4	272,4	50	66
Ксантановая камедь	3	271,8	272,3	32	49
Йота каррагинат	3	272,0	272,3	27	39
Геллановая камедь	1,5	272,2	272,0	34	51
Дист. вода	—	271,8	272,4	21	35

На рис. 1 представлены данные, полученные методом ДСК. ДСК широко используется при исследовании полимерных материалов для определения их тепловых переходов. Важные термические переходы включают температуру стеклования (T_g), температуру кристаллизации (T_c) и температуру плавления (T_m). Исходя из представленных данных, можно сделать аналогичный вывод, основанный на данных, полученных методом ДТА, о том, что добавка полимеров не смещает температуру фазового перехода относительно воды.

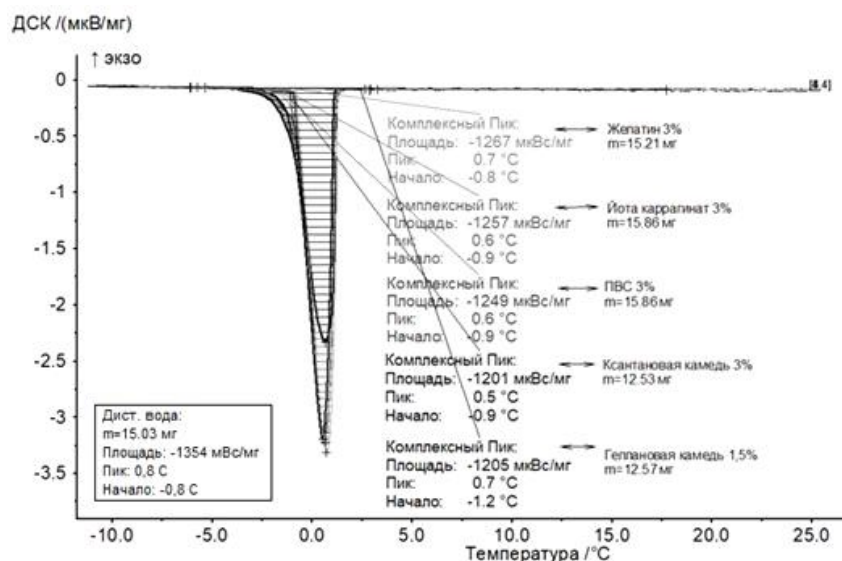


Рис. 1. Экспериментальные данные плавления исследуемых образцов, полученные методом ДСК. Скорость изменения температуры 0,2 град/мин

Как известно, занижение точки замерзания может использоваться в качестве инструмента для анализа чистоты исследуемых веществ при использовании метода ДСК. Проведение таких измерений возможно, поскольку температурный диапазон, в котором происходит плавление исследуемых веществ, зависит от их относительных количеств. Следовательно, смещение температуры плавления исследуемых полимеров, и воды в том числе, может объясняться недостаточной чистотой. Как известно в качестве исследуемых полимеров используются технические реагенты, не отличающиеся высокой степенью очистки.

Для изучения влияния добавки исследуемых полимеров на кинетику гидратообразования метана была проведена серия экспериментов по образованию гидрата в замороженных молотых растворах полимеров с концентрацией 3 мас. % при начальном давлении около 5 МПа и температуре 272,2 К. Полученные данные роста гидрата метана, синтезируемого из замороженных измельченных растворов полимеров, сравнивались с аналогичными данными для дисперсного льда той же фракции, что и замороженные растворы 80–140 мкм.

При создании в реакторе заданных условий наблюдали экзотермический пик и падение давления, что свидетельствовало о начале процесса образования гидрата (рис. 2). Процесс гидратообразования запускался без индукционного периода. Из представленных данных следует, что величина падения давления оказалась наибольшей при образовании гидрата метана в образце замороженного дисперсного раствора желатина, если проводить сравнение с остальными исследуемыми полимерами. Наименьшее изменение давления отмечалось при образовании гидрата из молотого льда.

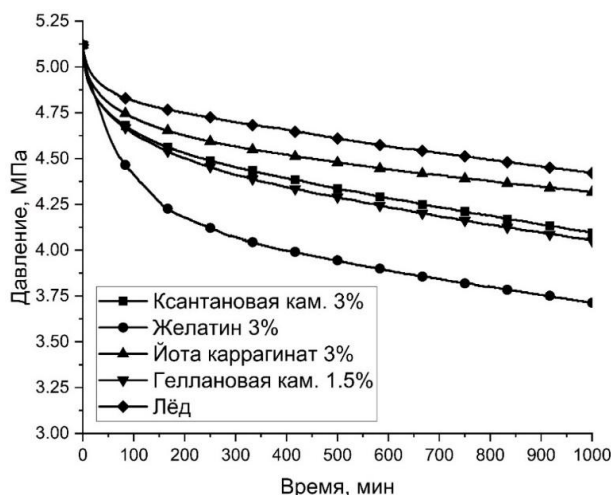


Рис. 2. Изменение давления внутри реактора при гидратообразовании метана в замороженных молотых растворах полимеров фракции 80–140 мкм. Начальное давление около 5 МПа, температура 272,2 К

На рис. 3 представлены степени конверсии воды в гидрат метана в замороженных молотых растворах полимеров рассчитанные по уравнению состояния Пенга – Робинсона [14] спустя 300 и 1000 минут с момента начала гидратообразования.

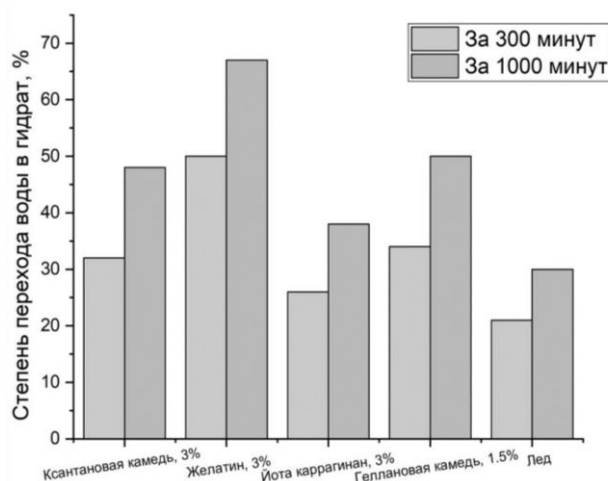


Рис. 3. Степень конверсии воды в гидрат при гидратообразовании метана в образцах замороженных дисперсных систем, приготовленных на основе биополимеров. Размер фракции 80–140 мкм.

Левый столбец соответствует степени перехода воды в гидрат спустя 300 мин после начала гидратообразования метана, правый – 1000 мин. Начальное давление около 5 МПа, температура 272,2 К

Выводы

Согласно полученным экспериментальным данным можно сделать вывод о том, что образование гидрата метана в образце желатина с концентрацией 3 мас. % протекает с достижением наибольшей степени конверсии воды в гидрат 300 мин, если сравнивать максимальные степени конверсии воды в гидрат. При сравнении значения степеней конверсии для дисперсного льда и замороженного дисперсного раствора желатина можно констатировать двукратное превосходство желатина. Кроме того, следует отметить, что добавка всех исследуемых полимеров растительного происхождения привела к увеличению степени и скорости роста гидрата в замороженных дисперсных системах. При этом причина увеличения скорости роста и степени конверсии воды в гидрат не связана с влиянием полимеров на температуры фазовых переходов и наличием подплавления в образцах. При этом степени и скорости роста воды в гидрат, полученный для замороженных дисперсных систем на основе натуральных полимеров, оказались существенно ниже аналогичных, полученных при образовании гидрата метана из замороженного раствора ПВС – синтетического полимера.

Таким образом, наиболее перспективным из исследуемых биополимеров для промотирования гидратообразования метана является желатин, увеличивающий степень конверсии воды по сравнению с молотым льдом на 30 %.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-79-00285.

Библиография

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968. 536 с.
2. Каргин В. А. Энциклопедии полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972–1977. Т. 1–3.
3. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. Биодegradируемые кинетические ингибиторы гидратообразования // Нефтегазовое дело, 2016. Т. 14, № 2. С. 147–153.
4. Farhadian A., Kudbanov A., Varfolomeev M.A., Dalmazzone D. Waterborne Polyurethanes as a New and Promising Class of Kinetic Inhibitors for Methane Hydrate Formation // Scientific Reports, 2019. V. 9. P. 1–10.
5. Kamal M.S., Hussein I.A., Sultan A.S., Solms N.V. Application of various water-soluble polymers in gas hydrate inhibition // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. P. 206–225.
6. The OSPAR Acquis: Decisions, Recommendations & Agreements. OSPAR commission. <http://www.ospar.org/convention/agreements> (date of the application: 28.04.2022)
7. Kelland M.A. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. CRC Press, Boca Raton, 2014. Second Edition. P. 1–454.
8. Yaqub S., Murtaza M., Lal B. Towards a fundamental understanding of biopolymers and their role in gas hydrates: A review // Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2021. V. 91. P. 1–16.
9. Mel'nikov V.P., Podenko L.S., Drachuka A.O., Molokitina N.S. Production of Methane Hydrates in Dispersed Frozen Aqueous Solutions of Polyvinyl Alcohol // Doklady Chemistry, 2019. V. 487, N 1. P. 198–202.
10. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979. 144 с.
11. Алтунина Л.К., Манжай В.Н., Пельтек С.Е., Ган-Эрдэнэ Т., Филатов Д.А., Фуфаева М.А. Применение криогелей для стабилизации почв при ветровой эрозии // Проблемы агрохимии и экологии, 2012. № 3. С. 44–47.
12. Lozinsky V.I., Solodova E.V., Zubov A.L., Simenel I.A. Study of Cryostructuration of Polymer Systems. XI. The Formation of PVA Cryogels by Freezing-Thawing the Polymer Aqueous Solutions Containing Additives of Some Polyols // Journal of Applied Polymer Science, 1995. V. 58. P. 171–177.
13. Podenko L.S., Drachuk A.O., Molokitina N.S., Nesterov A.N. Multiple methane hydrate formation in powder poly(vinyl alcohol) cryogel for natural gas storage and transportation // Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2021. V. 88. P. 1–8.
14. Peng D.Y., Robinson D.B. A New Two-Constant Equation of State // Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 1976. V. 15, N 1. P. 59–64.

СОРБЦИЯ ИОНОВ УРАНА ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

¹Мухиддинов Д.С.*, ²Бобоёров М.Д., ¹Халиков Д.Х.

¹*Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана*

²*Агентство по ядерной и радиационной безопасности
Национальной академии наук Таджикистана*

*dilo-0392@mail.ru

В условиях динамического режима изучена сорбционная активность пектиновых полисахаридов, выделенных из корзинки подсолнечника к ионам урана в виде уранил-ионов. Установлена максимальная сорбционная ёмкость сорбента на основе пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника. Можно сделать вывод, что микрогель на основе пектиновых полисахаридов способен сорбировать и удерживать ионы урана и есть возможность его практического применения с целью понижения концентрации ионов урана из шахтных вод.

Ключевые слова: Пектиновые полисахариды, микрогель, сорбент, сорбция ионов урана.

SORPTION OF URANIUM IONS BY NATURAL SORBENTS BASED ON PECTIN POLYSACCHARIDES

¹Mukhiddinov D.S., ²Boboyorov M.D., ¹Khalikov D.Kh.

¹*V.I. Nikitin Institute of Chemistry National Academy of Sciences of Tajikistan*

²*Agency for Nuclear and Radiation Safety of the National Academy of Sciences of Tajikistan*

The sorption activity of pectin polysaccharides isolated from sunflower heads to uranium ions in the form of uranyl ions was studied under dynamic conditions. It has been established that the maximum sorption capacity of the sorbent based on pectin polysaccharides of the sunflower head. It can be concluded that the microgel based on pectin polysaccharides is able to absorb and retain uranium ions and there is a possibility of its practical application in order to reduce the concentration of uranium ions from mine waters.

Keywords: Pectin polysaccharides, microgel, sorbent, sorption of uranium ions.

Введение

Пектиновые полисахариды обладают уникальным комплексом полезных свойств и широко используются в различных областях технологии пищевой промышленности, фармакологии и медицине. Ранее нами были изучены сорбционные свойства этого материала по отношению к ионным двухвалентным металлам [1]. Полученные результаты показали возможность использования пектиновых полисахаридов и микрогеля на их основе в качестве сорбента для снижения концентрации ионов тяжелых металлов из пищевых и сточных вод, а также, что степень извлечения билирубина из плазмы крови достигает 60–80 %, со значением сорбции билирубина 50 мкмол/г [2].

Пектиновые полисахариды с содержанием свободных карбоксильных и гидроксильных групп в макромолекулах обладают уникальными сорбционными свойствами к ионным металлам. В связи с этим изучалась сорбционная активность пектиновых полисахаридов к ионам урана, который является радиоактивным элементом, и его токсичность влияет на живой организм. С целью понижения концентрации ионов урана в шахтных водах нами проводились исследования по изучению сорбционных свойств пектиновых полисахаридов по отношению к ионам урана.

Экспериментальная часть

В качестве сырья для получения сорбента методом гидролиз – экстракции в статическом режиме использовали измельченные корзинки подсолнечника. Экстракцию проводили с помощью раствора соляной кислоты, со значением pH-среды 1,2 при температуре 80–85 °С на водяной бане, при постоянном перемешивании мешалкой со скоростью 2500 об./мин. После окончания реакции полученную смесь фильтровали полиамидным фильтром, раствор гидролизата нейтрализовали аммиаком, осадок отделили центрифугированием, полученный микрогель трижды промывали этанолом и сушили при комнатной температуре. Характеристика исходного продукта (содержание остатков галактуроновой кислоты и степень ее этерификации, кислотное и эфирное числа, содержание ионов кальция) определяли методом титрования, а степень набухания весовым методом. Были получены следующие значения: содержание галактуроновой кислоты 66,6 %, степень этерификация 25,88 %, содержание ионов кальция 4,25 %, кислотное и эфирное число 11,34 и 3,96 в процентах соответственно и степень набухания в воде 10,32 г H₂O/г сухого геля [3, 4].

Работу проводили при комнатной температуре в кислой (после выщелачивания урансодержащих почв серной кислотой) и нейтральной (шахтная вода) средах. В сорбционную колонку помещался набухший микрогель, полученный на основе пектиновых полисахаридов, заливая раствор сорбата с определенной концентрацией. Полученный раствор отбирался по фракциям, затем титровался 0,001н раствором ванадата аммония в присутствии дифениламина сульфата натрия полуокисленного. Оставшееся количество ионов урана в растворе рассчитывалось по формуле

$$m = V \cdot 11,9,$$

где m – масса ионов урана в растворе, мг/л.; V – объем ванадата аммония, израсходованного на титрование, мл; 11,9 – количество ионов урана, соответствующих 1 мл 0,001н раствора ванадата аммония.

Количество вещества, связывающего ионы урана, определяли по разности между исходной и равновесной концентрациями сорбата.

Результаты и их обсуждение

Следует отметить, что данные растворы содержат не только ионы урана, но и ионы других металлов. Сорбционная ёмкость пектиновых полисахаридов по отношению к ионам урана не считается максимальной, так как данный сорбент способен сорбировать любые ионы других поливалентных металлов, что понижает его максимальную сорбционную ёмкость в отношении ионов урана. Исходя из этого, в данной работе содержание ионов других металлов не учитывается. Без учета содержания ионов других металлов максимальная сорбционная ёмкость сорбента на основе пектиновых полисахаридов по отношению к ионам урана в нейтральной среде при концентрации 35,7 мг/л составляет 1,38 мг/г сорбента, а в кислой среде при концентрации 20 мг/л – 0,8 мг/г сорбента (рисунок).

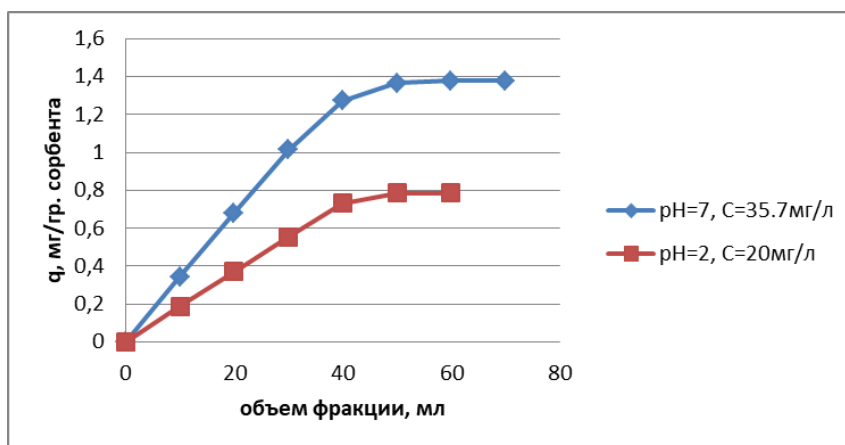


Рисунок. Сорбционная ёмкость гидрогеля в отношении ионов урана

Результаты показывают, что природный сорбент на основе пектиновых полисахаридов способен сорбировать ионы урана. Данный материал имеет сорбционные центры по отношению к ионам урана и ионам других металлов. Предлагаемый нами сорбент из местных и доступных ресурсов, несомненно, может служить для снижения концентрации ионов урана из шахтных вод.

Библиография

1. Мирзоева Р.С., Мухиддинов Д.С., Бободжонова Г.Н., Халиков Д.Х. Энергетические составляющие ионного обмена в системе пектиновых гидрогелей с ионами меди // XV Нумановские чтения. Душанбе, 2019. С. 126–127.
2. Мухиддинов Д.С., Давлатова Г.Х., Бободжонова Г.Н., Халиков Д.Х. О сорбционной активности пектиновых полисахаридов по отношению к билирубину // XV Нумановские чтения. Душанбе, 2019. С. 128–129.
3. Халиков Д.Х., Горшкова Р.М., Махкамов Х.К., Мухиддинов З.К. Распад протопектина корзинки подсолнечника как последовательная реакция, протекающая в потоке // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2012. Т. 55, № 12. С. 975–980.
4. Халиков Д.Х., Мухиддинов Д.С., Саидова С.Р., Авлоев Х.Х. Ионнообменные равновесия в системе гидрогеля и ионов меди // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. Душанбе, 2020. Т. 63, № 11-12. С. 732–740.

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА СЛОЕВ НА ОПТИЧЕСКУЮ ПРОПУСКНУЮ СПОСОБНОСТЬ ПЛАСТИКА PET-G

¹Петров П.А.*, ¹Агзамова Д.Р., ²Шмакова Н.С.,
¹Пустовалов В.А., ¹Сапрыкин Б.Ю., ^{1,2}Чмутин И.А., ¹Жихарева Е.Д.

¹Московский политехнический университет

²Технологический центр коллективного пользования ТП «СЛАВА»

*petrov_p@mail.ru

В статье рассматривается и анализируется влияние количества слоев полимерного материала PET-G (полиэтилентерефталат-гликоль, ПЭТГ), сформированных в процессе 3D-печати и определяющих толщину образца, на оптическое свойство, определяемое величиной коэффициента пропускания света при длине волны 650 нм. Материал, поведение которого исследуется в данной работе, обрабатывался с использованием аддитивной технологии FFF (экструзия материала, Fused Filament Fabrication). Полученные результаты иллюстрируют наличие зависимости между коэффициентом пропускания света и толщиной образца. Приводится сравнение пропускной способности пластика PET-G, полученного по традиционной технологии (экструзия в экструзионной головке с плоским целевым поперечным сечением), и пластика, полученного 3D-печатью.

Ключевые слова: термопластичный прозрачный пластик, PET-G, ПЭТГ, аддитивная технология FFF, 3D-печать, оптические свойства, коэффициент пропускания света.

RESEARCH INTO THE EFFECT OF THE NUMBER OF LAYERS ON THE OPTICAL TRANSPARENCY OF PETG PLASTIC

¹Petrov P.A., ¹Agzamova D.R., ²Shmakova N.S., ¹Pustovalov V.A.,
¹Saprykin B.Yu., ^{1,2}Chmutin I.A., ¹Zhikhareva E.D.

¹Moscow Polytechnic University

²Technology center for collective use, Technopark «Slava»

The analysis of the effect of the number of layers of a PET-G (polyethylene terephthalate-glycol, PETG) polymer material formed during 3D-printing as well as determining the thickness of the sample on the optical property was performed. The optical property is determined by the value of the light transmittance at a wavelength of 650 nm. The material whose behavior is studied was processed using the additive FFF technology (Fused Filament Fabrication). The results obtained illustrate the existence of a relationship between the light transmittance and the thickness of the sample. A comparison is made between the optical transparency of PET-G processed by traditional technology (extrusion in a die with a flat slotted cross-section) as well as additive technology.

Keywords: thermoplastic transparent plastic, PETG, Fused Filament Fabrication (FFF) additive technology, 3D-printing, optical properties, light transmittance.

Свойства и качество изделия определяется набором параметров, относящихся к оборудованию, материалу, технологическим режимам формирования изделия в процессе 3D-печати и пост-обработки. В данной работе рассматривается малоизученный вопрос, связанный с исследованием влияния режимов 3D-печати методом FDM/FFF и химической постобработки на оптические свойства изделий из перспективного полимера ПЭТГ. Полиэтилентерефталат-гликоль (ПЭТГ, по международному обозначению PET-G), представляющий собой модификацию полиэтилентерефталата (ПЭТФ, PET) на стадии синтеза с добавлением гликоля, является одним из новых перспективных материалов как для изготовления изделий традиционными методами, так и для 3D-печати. Этот материал не обладает таким недостатком оптических свойств ПЭТФ, который становится непрозрачным при медленном

охлаждении из-за частичной кристаллизации. Для тонких изделий (ПЭТФ-бутылки для напитков) это предотвращается путем быстрого охлаждения.

На рис. 1 представлены некоторые факторы (состав композиции пластика, микроструктура композиции до 3D-печати, режим 3D-печати), приводящие при определенных условиях обработки пластика ПЭТГ к формированию непрозрачного изделия либо изделия с пониженным уровнем коэффициента пропускания света (Т).

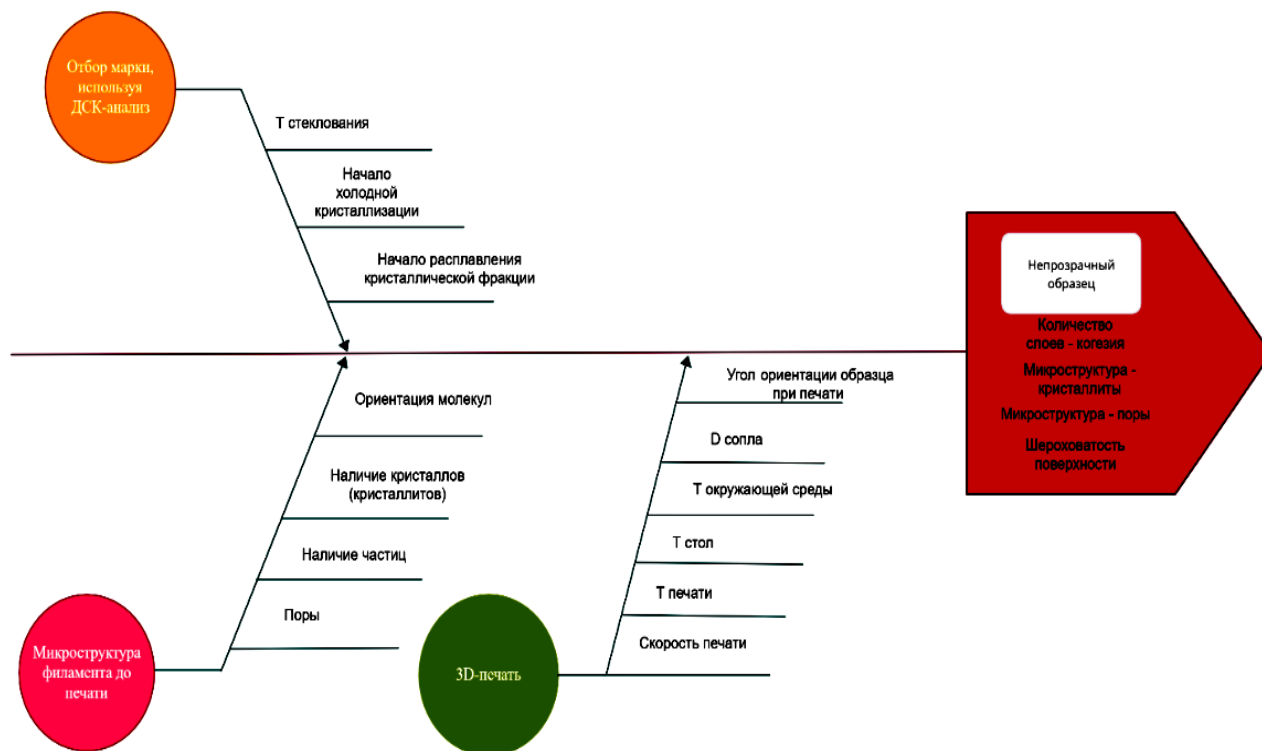


Рис. 1. Диаграмма факторов, влияющих на непрозрачность образца пластика

Анализ причин непрозрачности изделий, представленный на рис. 1, показывает многообразие дополнительных факторов, влияющих на потерю прозрачности. Если предполагать, что исходный материал для 3D-печати до ее выполнения имеет коэффициент пропускания Т на уровне 80–90 %, а после первой обработки (3D-печать) и второй обработки (пост-обработка изделия) его значение меняется в пределах от 5 до 80 %, то модель непрозрачности может быть сформулирована так:

$$T_{\Sigma} = T_{3D\text{-печать}} + \Delta T_{\text{пост-обработка}} \quad (1)$$

где T_{Σ} – коэффициент пропускания света для исследуемого образца при длине волны 650 нм, %; $T_{3D\text{-печать}}$ – коэффициент пропускания света изделия после 3D-печати, %; $\Delta T_{\text{пост-обработка}}$ – приращение коэффициента пропускания света изделия после пост-обработки, %.

Значение $T_{3D\text{-печать}}$ зависит от ряда параметров, часть из которых представлена на рис. 1. В данной статье изучается влияние толщины изделия, сформированного методом 3D-печати, на значение $T_{3D\text{-печать}}$ и $\Delta T_{\text{постобработка}}$.

Проведенное исследование на лабораторных образцах исходного прозрачного пластика PET-G включает выполнение испытания по определению оптических свойств (коэффициент пропускания света) методом спектрофотометрии. При реализации этого метода длина волны составляла 650 нм. Измерение коэффициента пропускания света образцов PET-G проводилось с использованием спектрофотометра «СФ-2000». Образцы для испытания изготавливались по экструзионной технологии 3D-печати на 3D-принтере «Anycubic 4 Max Pro». Форма и размеры образцов (оригинальные образцы) представлены на рис. 2 и в табл. 1.

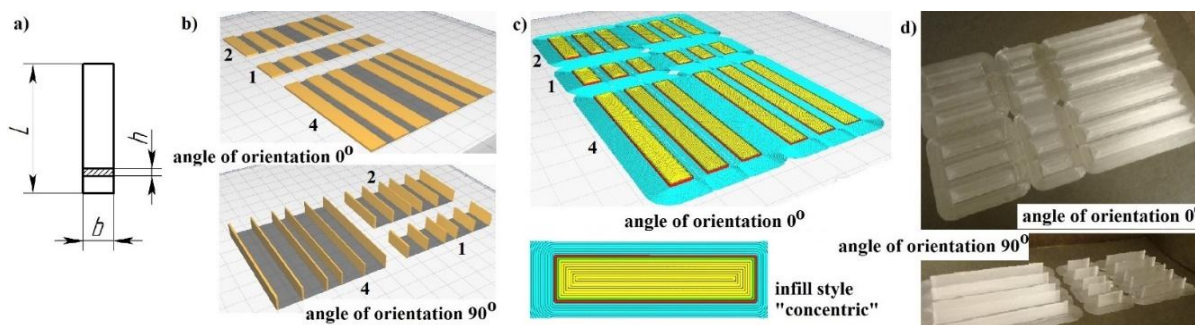


Рис. 2. Образцы для определения оптических свойств:

- а) форма образца; б) расположение образца на рабочей платформе 3D-принтера;
 в) заполнение; д) образцы после 3D-печати [1]

Перед началом испытания у каждого образца измерялись геометрические параметры, представленные в табл. 1. Набор из шести образцов PETG одного типа, имеющих разную толщину, одновременно устанавливался в отдельные спектрофотометрические кюветы (см. рис. 3), после чего проводилось измерение оптических свойств этих образцов в ходе единого эксперимента. Измерялся коэффициент пропускания света ($T_{\text{3D-печать}}$) в диапазоне длин волн 300–1100 нм. Для последующего анализа использовалось значение $T_{\text{3D-печать}}$ на длине волны 650 нм сечения образца – 100 % стилем concentric.

Таблица 1

Размеры образца для испытания оптических свойств [1]

Параметр	Значение	
	Тип MF2	Тип MF4
Образец для испытания оптических свойств (коэффициент пропускания T)		
Масштабный коэффициент	2	4
Длина образца, L , мм	34,0	68,0
Ширина образца, b , мм	8,0	
Толщина образца, h , мм	0,4; 0,6; 0,7; 0,8; 1,0; 1,2	

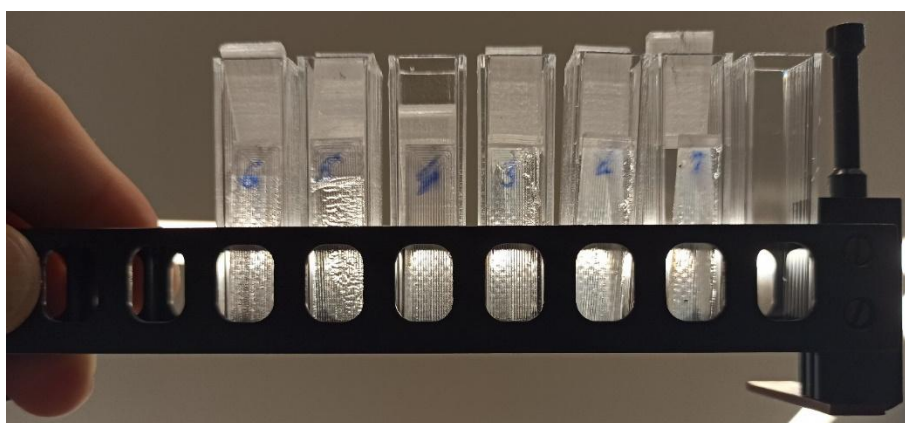


Рис. 3. Образцы для определения оптических свойств после установки в ячейки [1]

Образцы исследуемого полимерного материала (тип PET-G), представленные на рис. 2 и 3, изготовлены из типовых нитей для 3D-печати, отличающихся друг от друга композиционным составом. Всего исследовано десять композиций исходно прозрачного полимерного материала. Условное обозначение композиций: ПЭТГ-1 – ПЭТГ-10; друг от друга композиции отличаются по средней температуре стеклования. В табл. 2 представлено описание параметров, характеризующих режим печати образцов.

Таблица 2

Параметры 3D-печати образцов и тепловые свойства материала

Параметр	Значение	Условное обозначение композиции	$T_{\text{стеклования}}, ^\circ\text{C}$
Образец для испытания оптических свойств (коэффициент пропускания T)	Тип MF2, MF4		
Температура сопла, $^\circ\text{C}$	215	ПЭТГ-1	76,68
Температура рабочего стола, $^\circ\text{C}$	70	ПЭТГ-2	71,26
Температура окружающей среды в рабочей камере, $^\circ\text{C}$	46	ПЭТГ-3	71,51
Диаметр сопла, мм	0,4	ПЭТГ-4	75,30
Ширина линии, $t_{\text{ст}}$, мм	0,4	ПЭТГ-5	74,12
Толщина слоя, $t_{\text{сл}}$, мм	0,1	ПЭТГ-6	67,06
Толщина стенки (оболочки), мм	0,8	ПЭТГ-7	73,98
Обдув, %	100	ПЭТГ-8	72,47
Ретракт	да	ПЭТГ-9	72,75
Плотность заполнения, %	100	ПЭТГ-10	74,57
Стиль заполнения	concentric		
Поддержки	нет		

Оптические свойства оцениваются для композиций, представленных в табл. 3. Методом спектрофотометрии оценивался коэффициент пропускной способности образца при длине волны света 650 нм.

Таблица 3

Тепловые свойства исследованных композиций пластика PET-G

Условное обозначение композиции	$T_{\text{стеклования}}, ^\circ\text{C}$	Температура начала теплового процесса, предшествующего пику плавления, $^\circ\text{C}$
ПЭТГ-1	76,68	200,00
ПЭТГ-2	71,26	127,00
ПЭТГ-3	71,51	195,00
ПЭТГ-4	75,30	219,00
ПЭТГ-5	74,12	213,00
ПЭТГ-6	67,06	193,00
ПЭТГ-7	73,98	240,00
ПЭТГ-8	72,47	215,00
ПЭТГ-9	72,75	260,00
ПЭТГ-10	74,57	192,00

В зависимости от ориентации образца при 3D-печати (см. рис. 2), толщина каждого образца формировалась по-разному. При ориентации 0° (см. рис. 2) толщина одного слоя ($t_{\text{сл}}$, см. рис. 4а) составляет 0,1 мм (см. табл. 2). Тогда находим соответствие между толщиной образца ($t_{\text{д}}$) и количеством слоев в образце: при толщине 0,4 мм количество слоев 4; при толщине 0,6 мм 6 слоев; при толщине 0,7 мм 7 слоев и т. д. до толщины 1,2 мм.

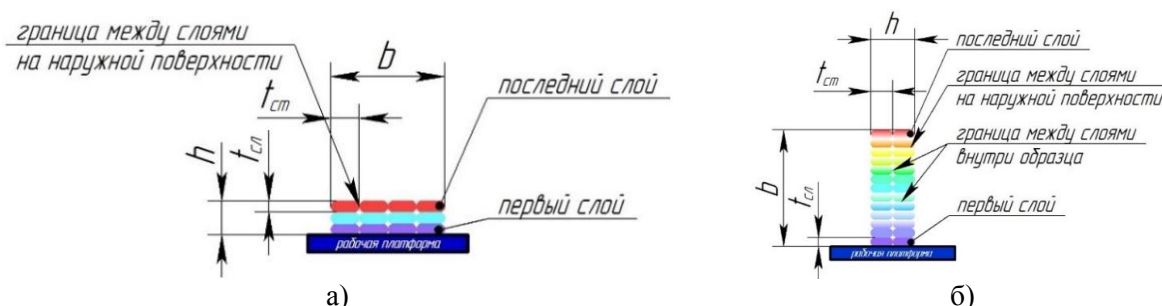


Рис. 4. Схема расположения образца размером $h_{\text{д}} \times t_{\text{д}}$ при 3D-печати на рабочей платформе: а) ориентация образца 0° ; б) ориентация образца 90°

При ориентации 90° толщина образца (h) формируется за счет других параметров настройки 3D-принтера – толщины стенки (оболочки) и ширины линии ($t_{ст}$). Тогда соответствие между толщиной образца (h) и количеством условных слоев (проходов сопла – см. рис. 4б) в образце следующее: при толщине образца 0,4 мм количество слоев 1 и $t_{ст} = 1$; при толщине 0,6 мм 1,5 слоя и $t_{ст} = 1,5$; при толщине 0,7 мм 1,75 слоя и т. д. до толщины 1,2 мм. При толщине образца 1,2 мм количество слоев в образце равно 3 и $t_{ст} = 3$.

На рис. 5 и 6 представлены графики, иллюстрирующие изменение значения коэффициента пропускания света на длине волны 650 нм в зависимости от толщины образца (h) при ориентации образца каждой исследуемой композиции (см. табл. 3) – 0 и 90° , соответственно.

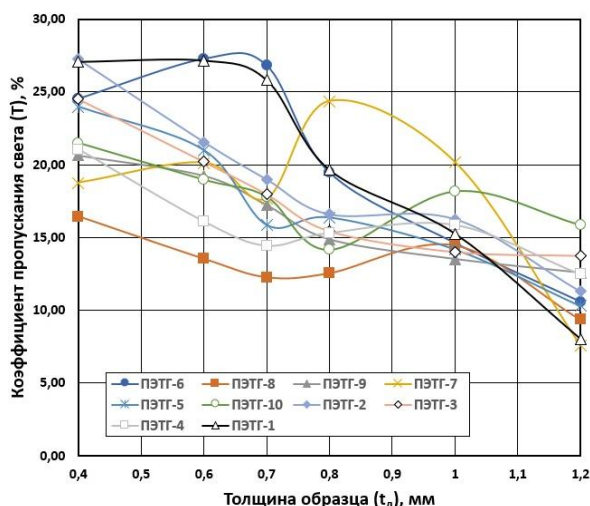


Рис. 5. Влияние толщины образца на коэффициент пропускания света на длине волны 650 нм (ориентация образца при 3D-печати 0°)

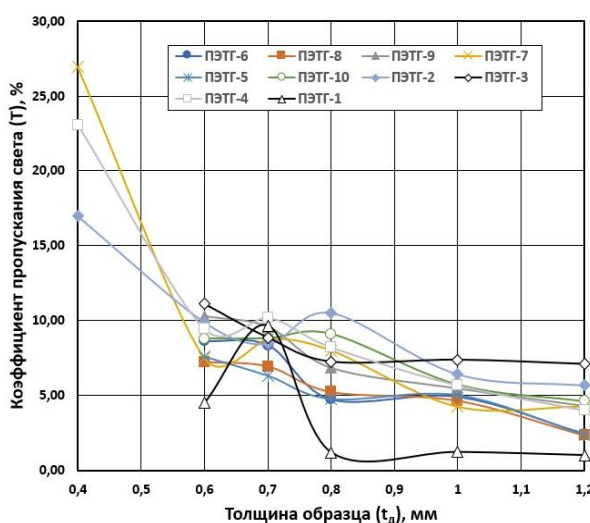


Рис. 6. Влияние толщины образца на коэффициент пропускания света на длине волны 650 нм (ориентация образца при 3D-печати 90°)

На рис. 5 и 6, а также на рис. 7–10 точками отображены экспериментальные значения, измеренные методом спектрофотометрии; линии, соединяющие их, проведены только для наглядности распределения экспериментальных значений, относящихся к определенной композиции исследуемого материала, в диапазоне толщин 0,4–1,2 мм.

На рис. 7–10 представлены графики, иллюстрирующие изменение значения коэффициента пропускания света в зависимости от толщины образца (h) и количества слоев для некоторых из исследуемых композиций пластика PET-G. Выбор композиций для этих графиков основан на анализе результатов, представленных на рис. 5 и 6: выбраны композиции, обеспечивающие наилучшие значения коэффициента пропускания света (T) и его минимальные значения в диапазоне толщин (h) от 0,4 до 0,8 мм. Выбор диапазона толщин связан с предполагаемой толщиной функциональных изделий, которые могут быть изготовлены из оптически прозрачного пластика типа PET-G по технологии FFF на персональном 3D-принтере.

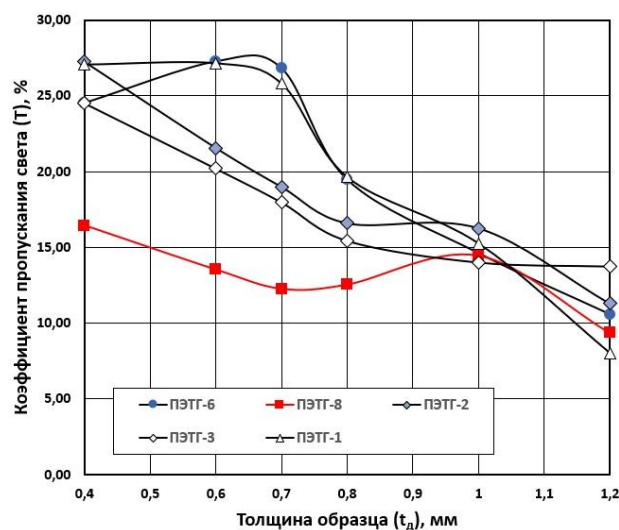


Рис. 7. График зависимости коэффициента пропускания света от толщины образца для композиций, обеспечивающих наилучшие и минимальные значения величины T на длине волны 650 нм (ориентация образца при 3D-печати 0°)

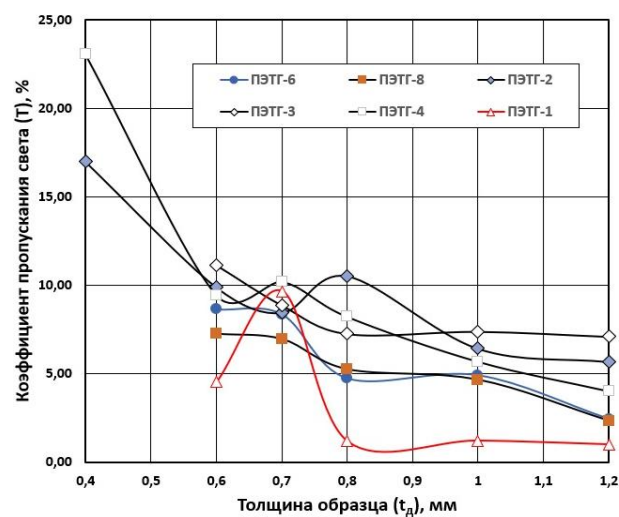


Рис. 8. График зависимости коэффициента пропускания света от толщины образца для композиций, обеспечивающих наилучшие и минимальные значения величины T на длине волны 650 нм (ориентация образца при 3D-печати 90°)

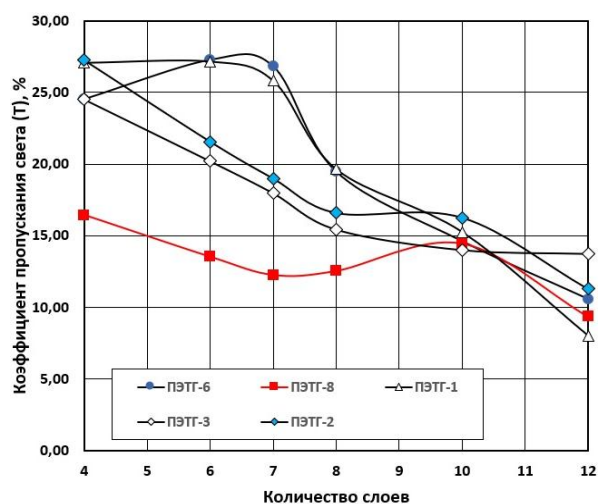


Рис. 9. Влияние количества слоев на коэффициент пропускания света на длине волны 650 нм (ориентация 0°)

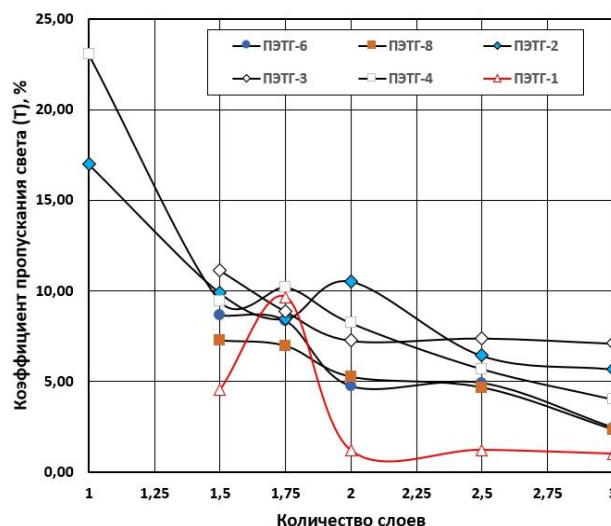


Рис. 10. Влияние количества слоев на коэффициент пропускания света на длине волны 650 нм (ориентация 90°)

Как видно из графиков, представленных на рис. 5 и 6, исследуемые композиции полимерного материала PET-G позволяют обеспечить коэффициент пропускания света (T) после 3D-печати по технологии FFF, в зависимости от ориентации образца на рабочей платформе (см. рис. 4), от 7,58 до 27,26 % (при ориентации 0°) и от 1,01 до 26,90 % (при ориентации 90°). Попробуем объяснить столь широкий разброс значений коэффициента T , основываясь на факторах, выделенных на рис. 1, в том числе количестве слоев, шероховатости поверхности, а также распределении (градиенте) температуры в образце в процессе 3D-печати.

При 3D-печати по технологии FFF исследуемый материал подается в 3D-печатающую головку в виде нити диаметром 1,75 мм; коэффициент вытяжки материала на выходе из сопла головки постоянный и в данном исследовании составляет 4,375. При этом температура нагрева материала на выходе из сопла составляла 215 °C (см. табл. 2). После выхода из сопла нагретый материал попадал в зазор между носком сопла и поверхностью рабочей платформы. Величина зазора равна толщине слоя ($t_{\text{сл}}$) – 0,1 (см. табл. 3). Температура среды (воздух) 46 °C (по результатам замера термопарой тип K); температура поверхности рабочей платформы 70 °C.

При прохождении через носок сопла, материал, нагретый до температуры 215 °C вытягивается, за счет чего достигается ориентация макромолекул в направлении экструдирования, совпадающим с направлением подачи исходной нити. Предполагается, что в зависимости от композиции исследуемого материала (см. табл. 2), в частности, характеризуемой температурой стеклования и, соответственно, молекулярной массой [2], в каждом из исследованных составов формируется своя ориентированная структура на выходе из сопла 3D-печатающей головки. В [2] отмечается, что температура стеклования зависит от строения полимера, оказывающего влияние на кинетическую гибкость цепи и на энергию межмолекулярного взаимодействия. С ростом молекулярной массы температура стеклования повышается.

Сформированная после экструзии структура различным образом рассеивает поток света, проходящий через образец (см. рис. 2 и 3) при исследовании его оптических свойств. Поток света формируется внутри спектрофотометра и направлен перпендикулярно поверхности образца каждой из 10-ти исследуемых композиций. Дополнительным источником рассеивания света в образце являются границы между слоями как на наружной поверхности образца, так и внутри образца (см. рис. 4).

Коэффициент пропускания света в образцах, изготовленных методом 3D-печати при их ориентации 90° на рабочей платформе, примерно в 2,47 раза меньше (см. рис. 5–8), чем у образцов, полученных тем же самым методом, но при ориентации 0°. Столь существенная разница в значениях коэффициента T обусловлена как минимум двумя факторами.

Первый фактор связан с различной шероховатостью поверхности образцов, изготовленных при ориентации 0 и 90°. В данном случае, под термином «шероховатость поверхности» понимается рельеф наружной поверхности образца, сформированный путем выкладки первого и последнего слоев (см. рис. 4; размер $t_{\text{ст}}$ или размер $t_{\text{сл}}$ в зависимости от ориентации образца). В спектрофотометре поток света падает на шероховатую поверхность образца площадью $b \times L$. У образцов, изготовленных при ориентации 0°, величина размера $t_{\text{ст}}$, отвечающего за формирование шероховатости наружной поверхности, составляет 0,4 мм; у образцов, изготовленных при ориентации 90°, размер $t_{\text{сл}}$, отвечающий за формирование шероховатости наружной поверхности, равен 0,1 мм, т. е. в четыре раза меньше. Границы между слоями на наружной поверхности, определяющие её рельеф, являются наружными центрами рассеивания света.

Второй фактор связан с внутренними границами, которые формируются при когезии соседних слоев (см. *рис. 4б*). В случае образцов, изготовленных при ориентации 90° , число внутренних границ существенно больше в сравнении с образцами, ориентированными под углом 0° к рабочей платформе (см. *рис. 4а*). Дополнительный фактор, усиливающий внутреннее рассеивание света, связан с формированием упорядоченной структуры, как в результате вытяжки материала при его выдавливании через сопло, так и при последующем охлаждении на рабочей платформе за счет температурного градиента вдоль размера b (см. *рис. 4б*). Предполагается наличие значимого температурного градиента в образцах, изготовленных при ориентации 90° . Из результатов работы [5] известно, что температурный градиент может составлять до 160°C и минимальная температура может быть выше температуры стеклования. В свою очередь, это существенным образом может повлиять на степень кристалличности исследуемого материала [3].

Изменение количества слоев в образцах разной композиции приводит к одинаковому эффекту для обоих случаев ориентации на рабочей платформе (см. *рис. 9 и 10*). Увеличение количества слоев в 3 раза приводит к снижению значения коэффициента T примерно в 2 раза для образцов, изготовленных под углом 0° и в 5,8 раз – под углом 90° .

Если за базовое значение (базу) принять коэффициент пропускания света при минимальном количестве слоев, из которых формируется толщина образца, то полученные результаты показывают, что в пределах каждой ориентации образца, 0 или 90° , коэффициент пропускания света снижается примерно на одну и ту же долю относительно базы.

Проведенное исследование и полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

Оптические свойства пластика PET-G имеют сложный характер изменения, зависящий от ориентации образца при 3D-печати, количества слоев, из которых формируются размеры b и h , состава композиции исследуемого пластика (см. *рис. 5–10*). Прослеживается некоторая закономерность для количества слоев, а также состава композиции по косвенному параметру – $T_{\text{ст}}$.

Из работы В.Н. Серовой [4] известно, что коэффициент пропускания у ПЭТФ составляет порядка 88–92 %. Результаты работы показали, что при выбранном режиме 3D-печати (см. *табл. 2*) коэффициент пропускания света для различных композиций PET-G составляет в зависимости от ориентации образца (см. *рис. 4*), от 7,58 до 27,26 % (при ориентации 0°) и от 1,01 до 26,90 % (при ориентации 90°).

Формула (1) предполагает управление значением коэффициента пропускания T_{Σ} за счет режима параметров 3D-печати и/или режима пост-обработки. Повышение значения коэффициента пропускания $T_{\text{3d-печать}}$ возможно за счет дополнительных мер: 1) увеличения температуры нагрева сопла до $230\text{--}245^\circ\text{C}$ в зависимости от композиции исследуемого материала, поскольку для некоторых композиций температура сопла выбрана максимально возможной, например, для композиции ПЭТГ-2 (см. *табл. 3*); 2) быстрого охлаждения материала образца сразу после его нанесения либо на поверхность рабочей платформы, либо на поверхность соседнего слоя, сформированного на предыдущем шаге 3D-печати по технологии FFF.

С другой стороны, дополнительное увеличение коэффициента пропускания возможно за счет выполнения постобработки полученного образца. Постобработка может быть направлена на снижение влияния наружных и внутренних центров рассеивания света на значение коэффициента T_{Σ} .

Структура, образующаяся после экструзии, может быть подвергнута дальнейшим изменениям за счет термической обработки или воздействия растворителей. Существует гипотеза, что при этом происходит ориентационная вторичная кристаллизация. Размеры кристаллитов при этом растут, их упорядоченность увеличивается. Результатом постобработки также является уменьшение шероховатости, а, следовательно, повышение гладкости наружной поверхности и увеличение $\Delta T_{\text{пост-обработка}}$. Детальное изучение влияния постобработки на пропускание света выходит за рамки данной работы.

Библиография

1. Петров П.А., Агзамова Д.Р., Шмакова Н.С., Пустовалов В.А., Сапрыкин Б.Ю., Чмутин И.А., Жихарева Е.Д. Свойства пластика PETG после 3D-печати по технологии FFF Часть 1 // СТАНКОИНСТРУМЕНТ. 2022. № 1 (026). С. 52–59.
2. Технология переработки полимеров. Физические и химические процессы: учеб. пособие для вузов / под ред. М.Л. Кербера. М.: Юрайт, 2019. 316 с.
3. Производство упаковки из ПЭТ / Д. Брукс, Дж. Джайлз (ред.); пер. с англ. под ред. О.Ю. Сабая. СПб.: Профессия, 2010. 368 с.
4. Серова В.Н. Полимерные оптические материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 384 с.
5. Lepoivre A., Boyard N., Levy A., Sobotka V. Heat Transfer and Adhesion Study for the FFF Additive Manufacturing Process // Procedia Manufacturing. 2020. V. 47. P. 948–955.

ЛИНЕАРИЗАЦИЯ И ОБОБЩЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ НАПРЯЖЕНИЕ-ДЕФОРМАЦИЯ ДЛЯ НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Попок В.Н.*

МИРЭА – Российский технологический университет

*vnpopok@mail.ru

Рассмотрена двухэтапная линеаризация экспериментальных зависимостей напряжение-деформация, полученных в условиях одноосного растяжения образцов наполненных эластомеров. Для ряда наполненных эластомеров получены линейные регрессионные уравнения и их обобщенный вид во всей области деформации образцов, не содержащие параметров структуры и характеристики условий нагружения.

Ключевые слова: напряжение, деформация, уравнение Ривлина, корреляция, регрессионное уравнение, линеаризация.

LINEARIZATION AND GENERALIZED STRESS-STRAIN RELATIONSHIPS FOR FILLED ELASTOMERS

Popok V.N.

MIREA – Russian Technological University

A two-stage linearization of experimental stress-strain dependences obtained under conditions of uniaxial tension of samples filled elastomers is considered. For a number of filled elastomers, regression equations that are linear in the entire region of sample deformation and their generalized form are obtained, which do not contain structural parameters and characteristics of loading conditions.

Keywords: stress, strain, Rivlin equation, correlation, regression equation, linearization.

Введение

Наполненные твердыми частицами эластомеры широко используются в различных технических приложениях, а также в научных исследованиях. Поведение таких композиционных материалов (КМ) при внешних механических нагрузках определяется их составом, структурой, процессами кинетической природы в условиях деформации, условиями и характеристиками внешних воздействий. Экспериментальное исследование высокоэластических свойств КМ включает испытания образцов с использованием стандартных методов, позволяющих изменять в широком диапазоне условия и режимы нагружения образцов. Наиболее широко используемым методом испытаний различных материалов, в том числе КМ, является метод одноосного растяжения образцов [1]. Высокая приборная точность измерения параметров нагружения образцов – деформации и нагрузки, позволяет в условиях конкретного измерения говорить о получении близкой к функциональной зависимости между напряжением и деформацией. В процессе испытаний определяется форма кривой растяжения, ее особые точки – экстремумы и характеристики двух предельных точек – начального модуля упругости и точки, соответствующей разрушению образца – предельной деформации и соответствующего ей значения напряжения разрушения [1].

Перечень факторов структуры включает содержание полимера в эластомерной матрице, степень и функциональность сшивки, дисперсность и содержание разных типов и фракций наполнителя, значения максимального и критического наполнения – общие и отдельными фракциями наполнителя, характеристики адгезионного взаимодействия на границе наполнитель-полимерная основа КМ и другие факторы [2]. Большое количество перечисленных структурных факторов влияния (влияние технологии изготовления КМ, образцов для испытаний, условий испытаний) ограничивает возможности разработки и использования теоретических моделей поведения материалов в условиях внешних механических нагрузок [1, 2]. При этом следует отметить, что изменение отдельных факторов или их совокупности приводит к

ограниченному набору характерных типов зависимостей напряжение-деформация при испытаниях образцов КМ в условиях одноосного растяжения [2].

С другой стороны, экспериментально и теоретически показано существование большого количества зависимостей между свойствами (характеристиками) твердых материалов, в том числе полимеров и КМ, не содержащих параметры их структуры – надструктурных зависимостей [3, 4].

Построение обобщенных зависимостей, не содержащих параметры структуры материалов и характеристики условий их испытаний, выдвигает задачу определения общих свойств и параметров наблюдаемых зависимостей напряжение-деформация как самостоятельных объектов исследования.

Аналитическая часть

Обобщенную зависимость для разных видов кривых напряжение-деформация, заданных функциональными зависимостями $y^i=f_i(x)$, или таблично в виде набора пар значений $(x_j, y_j)^i$ независимой (х-деформация) и зависимой (у-напряжение) переменных можно построить отображением на координатной плоскости (х, у) этой функции на заданную прямую вида $y=a+b \times x$. В обозначениях использованы номинальные признаки: i – номер кривой и j – номер точки таблично заданной функции. Однако такое преобразование не дает новой информации о каких-то общих для всех кривых параметрах перехода от одной характерной кривой к другой, как и использование функциональных шкал или обобщенных переменных, когда значения на оси абсцисс соответствуют значениям функции $f_i(x)$ [5].

Перспективным выглядит «двухэтапная» линеаризация наблюдаемых в экспериментах разных немонотонных и кусочно-нелинейных зависимостей напряжение-деформация (рис. 1 (а)) с использованием методов корреляционного и регрессионного анализов. На первом этапе, используя известные приближенные решения или выбирая на основе полиномиальной (или другого типа) аппроксимации новых видов функций, модифицируют экспериментальную зависимость с выделением в правой части функциональной зависимости двухпараметрической линейной составляющей. На втором этапе линеаризации проводится кусочно-непрерывная аппроксимация модифицированных данных линейной функцией. Выбор интервалов аппроксимации должен отвечать требованию получения высоких значений коэффициента корреляции. Определение коэффициентов линейного уравнения регрессии проводится с использованием метода наименьших квадратов. Затем определяются области линейных зависимостей между коэффициентами уравнения регрессии.

Существование линейной взаимосвязи между коэффициентами уравнения регрессии следует из линейности уравнений метода наименьших квадратов и из линейной взаимосвязи коэффициентов регрессии с коэффициентом корреляции [5]. Такой двухэтапный подход позволяет получать во многих случаях одну или реже две области линейности соотношений между коэффициентами уравнения регрессии во всей области определения исходной функции.

Обобщенная линейная зависимость между коэффициентами регрессии для разных видов кривых напряжение-деформация или на отдельных участках этих кривых получается простыми операциями поворота и сдвига отрезков прямых линий. Пример линеаризации сложных функциональных зависимостей, реализованной на функциональной сетке, рассмотрен в работе [5] при кусочно-непрерывной аппроксимации функции $y=\sin(x)$ линейной функцией $y=a+b \times x$.

Применительно к рассматриваемым в работе зависимостям напряжение-деформация для разных КМ в качестве линеаризующей функции рассматривается уравнение Ривлина [6], связывающее условное напряжение (f – текущее усилие при растяжении, деленное на начальную площадь поперечного сечения образца) с удлинением образца (L) и высокоэластическим потенциалом (W):

$$\frac{f}{L - \frac{1}{L^2}} = 2 \times \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{1}{L} \times \frac{\partial W}{\partial I_2} \right), \quad (1)$$

где I_1, I_2 – инварианты тензора деформаций, $L=1+\varepsilon/100$, ε – относительная деформация образца, %. Левая часть уравнения (1) в литературе [6] называется напряжением Муни и далее по тексту обозначается как $f_m=f_m(L)$.

Для приведения к широко используемым в литературе обозначениям положим $C_1=2\partial W/\partial I_1$ и $C_2=2\partial W/\partial I_2$. В общем случае $C_1=C_1(L)$ и $C_2=C_2(L)$ являются функциями L и при отсутствии дополнительных предположений могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Замечательным свойством такого описания зависимостей напряжение-деформация в условиях одноосного нагружения является выполнение предельного соотношения при $L \rightarrow 1$, позволяющего приводить уравнение (1) к безразмерному виду и придавать определенный физический смысл взаимосвязи C_1 и C_2 :

$$\lim \left(\frac{f}{L - \frac{1}{L^2}} \right)_{L \rightarrow 1} = C_1(1) + C_2(1) = \frac{E}{3}, \quad (2)$$

где E – начальный модуль упругости материала, который может быть определен другими методами без разрушения образца [1, 4].

Ниже приводятся конкретные примеры применения двухэтапной линеаризации для построения обобщенных регрессионных линейных зависимостей применительно к группам экспериментальных кривых напряжение-деформация, показывающие его эффективность. В качестве исходных данных использовались широко представленные в публикациях экспериментальные зависимости напряжение-деформация для КМ разной компоновки.

Как указано выше, на первом этапе линеаризации по исходным данным зависимости напряжение-деформация строится зависимость напряжения $\mu_{\text{ни}} = f_{\text{м}}(L)$ от обратной величины удлинения ($1/L$). На втором этапе линеаризации полученная экспериментальная зависимость аппроксимируется на отдельных интервалах изменения аргумента ($1/L$) линейной функцией $C_1 + C_2/L$. Длина интервала определяется получением высокого значения коэффициента корреляции R^2 (в настоящей работе $R^2 = 0,97 - 0,98$). Интервалы могут перекрываться.

На *рис. 1а* приведена выборка из большой серии зависимостей напряжение-деформация, полученных для КМ на основе пластифицированного глицидилазидного полимера GAP разной функциональности с варьированием типа, содержания и фракционного состава наполнителей, содержания отверждающего агента и адгезионных добавок [7]. При этом реализуются практически все виды характерных зависимостей напряжение-деформация [2]. Условия испытаний фиксированы. На *рис. 1б* представлены результаты первого этапа линеаризации для всех композиций, а в *табл. 1* – результаты второго этапа линеаризации в виде линейных регрессионных зависимостей коэффициента регрессии C_2 от C_1 с указанием значений коэффициентов корреляции R^2 .

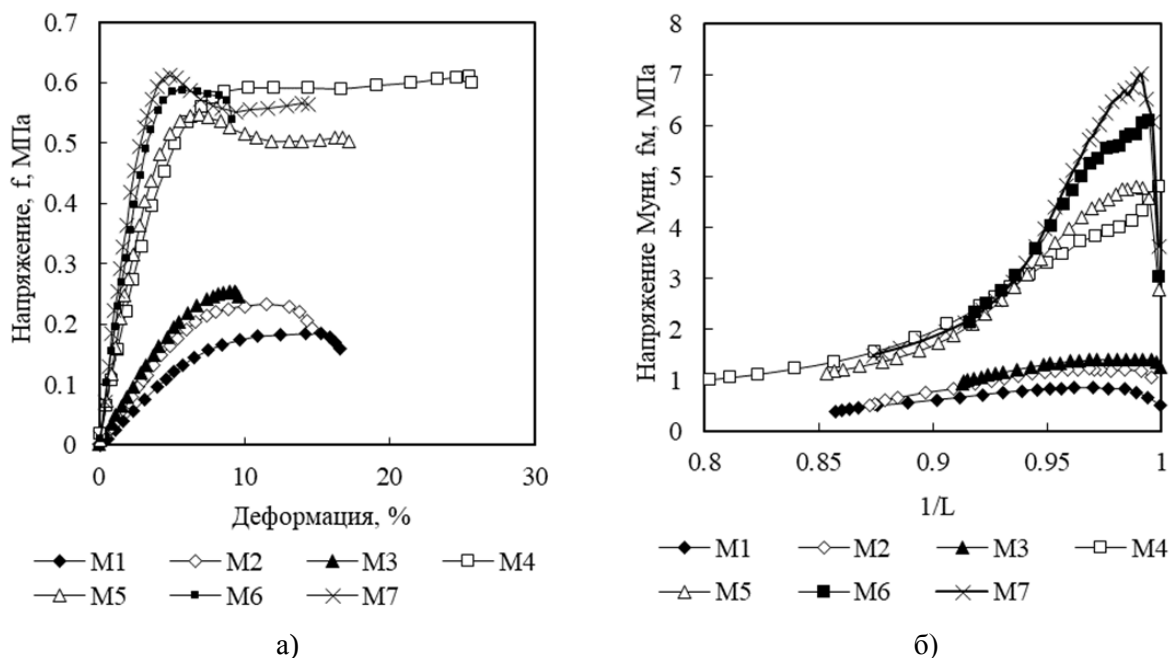


Рис. 1. Зависимость напряжения от характеристик деформации образцов:
а) – исходные данные; б) – после первого этапа линеаризации

Таблица 1

Результаты второго этапа линеаризации

Шифр образца	Уравнение регрессии	R^2
M1	$C_2 = -1,02C_1 + 1,01$	0,9997
M2	$C_2 = -1,03C_1 + 1,38$	0,9997
M3	$C_2 = -1,01C_1 + 1,70$	0,9996
M4	$C_2 = -1,01C_1 + 3,84$	0,9996
M5	$C_2 = -1,00C_1 + 4,59$	0,9999
M6	$C_2 = -1,00C_1 + 6,33$	1
M7	$C_2 = -1,00C_1 + 6,38$	0,9999

Значения коэффициентов C_1 и C_2 для каждого образца получены в результате кусочно-непрерывной линейной аппроксимации данных *рис. 1б* в виде линейных зависимостей $C_1 + C_2/L$ (формула (1)). Для всех композиций (M1 – M7) реализуются линейные зависимости $C_2 \approx -k \times C_1 + d$ во всей области значений деформации образцов. Значение коэффициента регрессии k незначительно отличается от 1 – стандартное отклонение не превышает 1 %, а значение $d \approx E/(2,5-3)$ – стандартное отклонение от среднего значения не превышает 10 %, – хорошо соответствует формуле (2). Прямое использование формулы (2) для нормировки значения суммы $C_1 + C_2$ и определения связи свободного члена уравнения регрессии с модулем упругости по экспериментальным данным затруднено. В качестве значений начального модуля упругости E выбиралось значение модуля упругости при уровне деформации образцов $\varepsilon = 2\%$ или $\varepsilon = 5\%$. Построение обобщенной линейной зависимости C_2 от C_1 в виде $C_2 \approx -C_1 + 1$ получается делением правой и левой части каждого из уравнений регрессии (*табл. 1*) на значение свободного члена. Необходимо отметить уникально высокие значения коэффициентов корреляции R^2 (*табл. 1*).

На *рис. 2* приведены результаты испытаний на одноосное растяжение с фиксированной скоростью шести образцов (шифр образцов A1 – A6) КМ на основе полиуретанового эластомера, наполненного частицами хлорида калия [8]. Такого типа данные представляют несомненный практический интерес. Варьируемыми переменными являются длина и площадь поперечного сечения образцов [8]. Результаты первого этапа линеаризации зависимостей *рис. 2* качественно аналогичны результатам, показанным на *рис. 1б*. В *табл. 2* представлены регрессионные зависимости коэффициента C_2 от C_1 , значения коэффициентов корреляции R^2 и для иллюстрации интервалы изменения значений коэффициента регрессии C_1 .

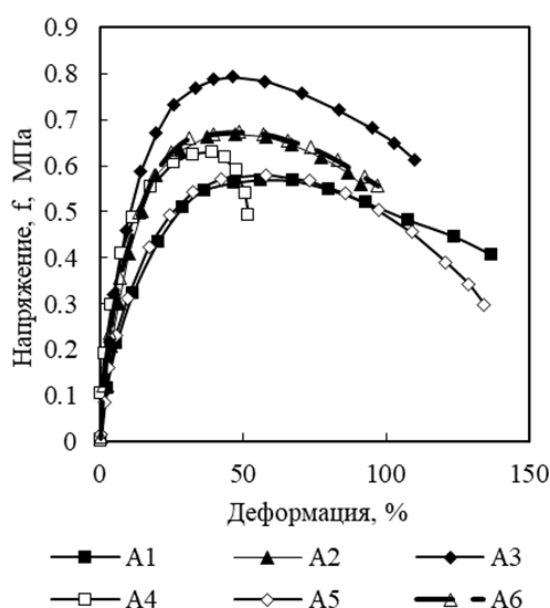


Рис. 2. Зависимости напряжение-деформация при варьировании размеров образцов

Результаты второго этапа линеаризации данных

Шифр образца	Уравнение регрессии; интервал изменения C_1	R^2
A1	$C_2 = -1,02C_1 + 1,31; -0,43 \leq C_1 \leq 62,3$	0,999
A2	$C_2 = -1,04C_1 + 1,62; -0,71 \leq C_1 \leq 6,3$	0,996
A3	$C_2 = -1,02C_1 + 1,99; -0,65 \leq C_1 \leq 14,11$	0,996
A4	$C_2 = -1,03C_1 + 2,08; -16,8 \leq C_1 \leq -1,59$	1
A5	$C_2 = -1,06C_1 + 1,35; -12 \leq C_1 \leq 5,33$	0,998
A6	$C_2 = -1,01C_1 + 1,93; -29,2 \leq C_1 \leq 0,64$	0,999

Значения C_1 и C_2 для каждого образца получены в результате кусочно-непрерывной линейной аппроксимации результатов первого этапа аппроксимации в виде линейных зависимостей $C_1 + C_2/L$ (формула 1). Для каждого образца наблюдаются линейные зависимости C_2 от C_1 при всех значениях удлинения. Коэффициент регрессии (при переменной C_1) для всех образцов имеет отрицательное значение и по абсолютной величине близок к 1 – стандартное отклонение не превышает 2–3 %. Значения коэффициентов корреляции выше 0,99. Прямые параллельны и отличаются значением свободного члена уравнения регрессии.

Для всей совокупности зависимостей (рис. 2, табл. 2) значение свободного члена уравнения регрессии приближенно равно $E/(2,7-2,9)$ – стандартное отклонение не превышает 5 %, что хорошо соответствует формуле (2). Построение обобщенной линейной зависимости C_2 от C_1 описано в предыдущем примере.

Заключение

Представленные результаты подтверждают эффективность двухэтапной линеаризации зависимостей напряжение-деформация, полученных в условиях одноосного растяжения образцов, и для построения обобщенной зависимости. Использование общей формы уравнения Ривлина позволяет расширить подход, основанный на определении линейной взаимосвязи коэффициентов регрессии C_1 и C_2 , для анализа других условий нагружения.

Библиография

1. Hosford W.F. Mechanical behavior of materials. New York: Cambridge University Press, 2010. 419 p.
2. Мошев В.В., Свистков А.Л., Гаришин О.К., Евлампиева С.Е., Роговой А.А., Ковров В.Н., Комар Л.А., Голотина Л.А., Кожевникова Л.Л. Структурные механизмы формирования механических свойств зернистых полимерных композитов. Екатеринбург: УрО РАН. 1997. 508 с.
3. Milton G.W. Theory of Composites. New York: Cambridge University Press, 2004. 720 p.
4. Попок В.Н. Корреляция физико-механических характеристик смесевых энергетических материалов // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 49, № 3. С. 135–146.
5. Закс А. Статистическое оценивание. М.: Статистика, 1976. 598 с.
6. Treloar L.R.G. The Elasticity and related Properties of Rubbers // Rubber Reviews. 1974. V. 47. P. 625–696.
7. Cerri S., Bohn M.A., Menke K. Galfetti L. Characterization of ADN/GAP-Based and ADN/Desmophen-Based Propellant Formulations and Comparison with AP Analogues // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2014. V. 39, N 2. P. 192–204.
8. Backhaus G. Mechanics and chemistry of solid propellants // Proceedings of the Fourth Symposium on Naval Structural Mechanics held at Purdue University. April 19–21, 1965. Lafayette, 1965. P. 283–291.

ПРОЧНОСТЬ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРБЕТОНОВ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

¹Пузатова А.В.*, ¹Сокольников С.Р.

¹Балтийский федеральный университет им. И. Канта

*a.sharanova@gmail.com

В данной работе представлены результаты по определению прочностных и реологических показателей мелкозернистых полимербетонов на основе поливинилацетатной дисперсии и перспективы их использования для строительной 3D-печати. На основе обзора литературы определены свойства, которыми должны обладать смеси для аддитивных технологий в строительстве, приведены преимущества использования полимерцементных композиций, экспериментально показано проявление тиксотропии смесей с содержанием полимерного компонента. Полимербетоны, при многих положительных характеристиках, необходимых для строительной 3D-печати, имеют тенденцию к существенному снижению прочности в первые сутки твердения при замене части цемента на полимер. Эта проблема может быть решена путем введения полимерного компонента в композицию без уменьшения количества цемента.

Ключевые слова: полимерцемент, мелкозернистый бетон, строительная 3D-печать, поливинилацетатная дисперсия, прочность, реология, тиксотропия.

STRENGTH AND RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF POLYMER CONCRETE FOR ADDITIVE TECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION

¹Puzatova A.V., ¹Sokolnikova S.R.

¹Immanuel Kant Baltic Federal University

This paper presents the results of determining the strength and rheological parameters of fine-grained polymer concretes based on polyvinyl acetate dispersion and the prospects for their use for 3D-printing in construction. Based on a review of the literature, the properties of a mixture for additive technologies in construction are determined, the advantages of using polymer-cement compositions are given, and the thixotropy of mixtures containing a polymer component is experimentally shown. Polymer concretes, with many positive characteristics required for construction 3D-printing, tend to significantly reduce strength on the first days of hardening when replacing part of the cement with a polymer. This is a disadvantage but can be solved by introducing a polymer component into the composition without reducing the amount of cement.

Keywords: polymer cement, fine-grained concrete, construction 3D-printing, polyvinyl acetate dispersion, strength, rheology, thixotropy.

Введение

Полимербетон – искусственный каменный строительный материал, в котором минеральное вяжущее частично или полностью заменяется полимерами. Чаще всего это эпоксидная или полиэфирная смола. Такой бетон отличается от обычного цементного бетона повышенной влаго- и морозостойкостью, гидрофобностью, теплоустойчивостью за счет содержания полимерных компонентов в составе [1]. Также полимербетон прочнее [2], долговечнее и не требует значительных затрат на обслуживание. В отдельных случаях прочность полимербетонов может быть в 4,5 раза выше, чем у обычного бетона при одинаковых показателях упругости [3].

Кроме бетонов на жидком полимерном вяжущем, который является классическим примером, к термину «полимербетон» также можно отнести его разновидности: полимерцементный бетон, пластобетон, бетонополимер [4]. Полимерцементный бетон содержит два вида вяжущего – минеральное и полимерное. В этом случае полимерный компонент вводится в уже готовую бетонную смесь, то есть вы-

ступает в роли добавки, придающей затвердевшему бетону определённые свойства. В пластобетоне основным вяжущим компонентом выступает терморезактивный полимер, который при осаждении придает бетону высокую прочность, износостойкость, повышенную химическую стойкость и адгезию. Используется в основном для изготовления покрытия промышленных полов. Бетонополимер представляет собой обычный бетон на минеральном вяжущем, который после набора прочности подвергается пропитке мономерами или жидкими олигомерами, при термической обработке переходящими в твердое состояние. Таким образом, получается защитное покрытие, повышающее прочность бетона, морозостойкость, водонепроницаемость и износостойкость [4]. В настоящей работе исследованы физико-механические свойства полимерцементного бетона, в котором часть минерального вяжущего заменена жидким полимерным компонентом.

Использование полимерцементных композиций в строительной 3D-печати в настоящее время мало изучено. Добавки на основе полимеров, используемые в небольших количествах, и применение полипропиленовой микрофибры в качестве армирующего элемента широко распространены, но использование же полимеров как дополнительного вяжущего в таких бетонах является темой для исследований.

Применение 3D-принтеров в строительной отрасли набирает популярность, так как цифровизация и автоматизация все чаще внедряется в строительный процесс. Этот новый уровень технологий часто называют строительной индустрией 4.0. [5–7]. Чаще всего используется аддитивное строительство методом экструзии слой-за-слоем. В процессе печати свежесмешанный бетон выдавливается через сопло принтера в виде непрерывных или прерывистых слоев согласно координатам, предоставленным данными цифрового планирования печатаемого объекта. Материалами для строительной 3D-печати бетоном являются: 3D-печатный цементный мелкозернистый бетон, 3D-печатный геополимер, 3D-печатный бетон армированный фиброволокном, 3D-печатный материал быстрого твердения [8].

В данной работе будет рассмотрен мелкозернистый полимерцементный бетон как потенциальный материал для строительной печати.

Бетон для строительных аддитивных технологий должен обладать такими свойствами, как *экструдированность*, *способность наращивать слои* и *открытое время печати* [9–11].

Экструдированность (англ. *extrudability*) – способность материала выдавливаться через сопло с минимальным потреблением энергии. Зависит от предела текучести, пластической вязкости и сопротивления бетона дренажу/фильтрации воды затвердения.

Способность наращивать слои (англ. *buildability*) – способность сформированного слоя материала для печати сохранять свою геометрию (форму и размеры) в свежем и переходном состоянии при возрастающей нагрузке [12]. Для этого бетон для печати должен иметь достаточный статический предел текучести и скорость структурирования во время осаждения. Помимо этого, материал должен развивать механическую прочность и модуль пластичности в соответствии с выбранной скоростью печати.

Открытое время печати (англ. *open-time*) – лимитированный период между началом гидратации цемента и моментом, когда смесь становится слишком твердой для экструзии [13].

Кроме того, существует понятие *принтабельности* (англ. *printability*), которое сочетает в себе все эти требования к печатаемому бетону. То есть, если бетон соответствует всем перечисленным требованиям, то его можно считать пригодным для печати, то есть он принтабельный.

В зависимости от реологии бетонной смеси ее параметры могут регулироваться химическими добавками, такими как суперпластификаторы, модификаторы вязкости, замедлители схватывания и ускорители. С помощью добавок можно придать бетонной смеси идеальную консистенцию, сохраняя удобоукладываемость и способность к наращиванию в течение более длительных периодов времени. Суперпластификаторы используются в технологии производства бетона для 3D-печати для того, чтобы суспензия была более текучей в процессе перекачивания и затем достаточно быстро восстанавливала свою форму после экструзии, чтобы поддерживать следующий напечатанный слой [13].

Традиционный бетон не отвечает реологическим требованиям для 3D-печати. Поэтому исследователи пытаются оптимизировать свойства свежесмешанного бетона, чтобы придать ему свойства принтабельности, чаще всего заменяя крупный заполнитель мелким (песок, глина, зола-уноса, микрокремнезем). Однако ввиду того, что в таком бетоне отсутствует крупный заполнитель, бетон подвержен усадке, в результате чего принтабельный бетон подвержен образованию трещин. Решением может быть применение полипропиленового фиброволокна или добавок, снижающих усадку [13, 14]. Бетоны для печати должны иметь достаточно густую консистенцию для сохранения формы напечатанных слоев, но в то же время должны быть пригодны для перекачки насосом и экструзии.

Использование большого количества цементного материала для 3D-печати в строительстве и желаемые требования к быстрому схватыванию и раннему набору прочности ведут к повышенному тепловыделению в процессе гидратации, что, в свою очередь, может спровоцировать появление микротрещин

в напечатанных слоях из-за температурных нагрузок и усадки [15]. Такие микротрещины могут серьезно повлиять на долговечность и безопасность конструкции. Таким образом, бетонный материал для 3D-печати более склонен к образованию трещин усадки, чем обычный бетон для литья [16]. Более того, трещины могут образоваться как в процессе печати бетона из-за недостатка пластичности смеси (рис. 1 и 2), так и из-за усадки бетона в процессе твердения.

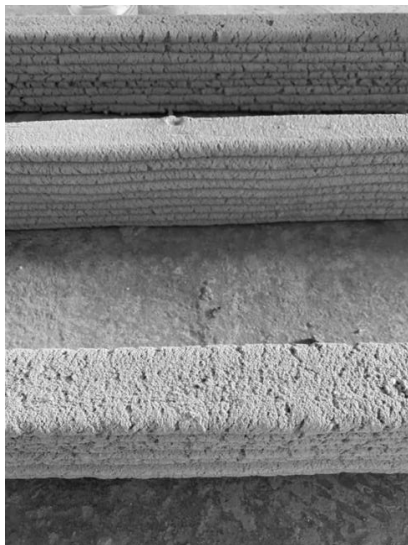


Рис. 1. Напечатанные на строительном 3D-принтере слои (фото автора)

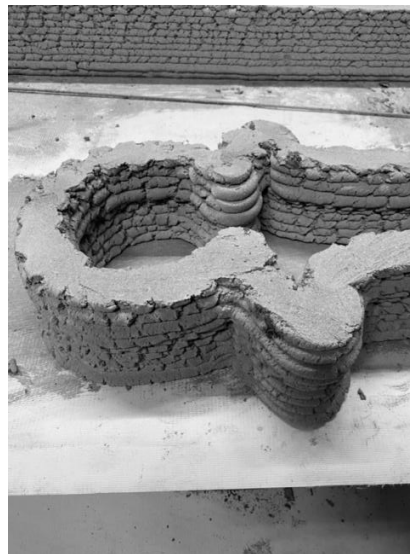


Рис. 2. Трещины, образованные в процессе печати (фото автора)

Появление таких дефектов пагубно влияет на эксплуатационные характеристики напечатанного объекта, особенно если речь идет об уличных элементах и малых архитектурных формах. Влажность из воздуха и намокание элементов от осадков ведет к скапливанию влаги в трещинах, образованных в процессе печати. В зимнее время происходят циклы замораживания/размораживания влаги в микропорах и трещинах бетона, а в летнее время – попеременное впитывание влаги и чрезмерное высушивание. Эти процессы ведут к образованию дополнительных дефектов в структуре материала и постепенному разрушению целостности объекта, и могут существенно сократить срок его службы.

Использование полимерцементных систем поможет избежать таких проблем, так как при добавлении полимеров в состав бетона повышаются механические свойства, сокращается образование трещин и микротрещин (до 44 % [17]), снижается усадка в процессе твердения, улучшаются свойства морозостойкости и водонепроницаемости, повышается адгезия между слоями [18]. Отмечается эффект снижения тепловыделения в процессе гидратации цемента в полимерцементных бетонах [19]. Использование жидких полимеров в составе полимерцементных композиций варьируется в среднем от 2 до 20 % от массы цемента [17, 20].

Известно, что использование гелей на основе полимеров улучшает печатные свойства раствора, и чем выше содержание полимера в гидрогеле, тем лучше смесь держит форму во время печати [21]. Увеличение содержания гелеобразного полимера повышает количество молекулярных связей в растворе, что влияет на его вязкость. Использование полимеров, образующих гидрогель, позволяет изменять реологию жидкой фазы, что создает вязкоупругую среду с высокой степенью разжижения при сдвиге, в которой частицы цемента находятся во взвешенном состоянии. При этом раствор становится тиксотропным, то есть имеет уменьшенную вязкость при механическом воздействии и увеличенную вязкость в состоянии покоя. Это одно из их ключевых свойств, которыми должен обладать бетон для 3D-печати, так как это увеличивает открытое время печати и принтабельность смеси. Такие гелеобразные полимеры могут снизить потребность в более сложных комплексах добавок, необходимых при приготовлении бетонных композиций для печати.

В связи с вышесказанным можно отметить, что применение полимерцементных композиций оказывает положительное влияние на свойства бетона для аддитивных технологий в строительстве. По сравнению с обычным цементным бетоном, который известен уже давно, полимербетон был разработан всего около 70 лет назад, и остается актуальной темой для исследования, особенно для применения в строительной 3D-печати. Целью данной работы является оценка применимости полимерцементных бетонов для аддитивных технологий в строительстве путем введения поливинилацетатной дисперсии в состав бетона, измерения прочности образцов и реологических характеристик смесей.

Материалы и методы

Известно 3 способа введения полимерной добавки в цементную композицию:

- 1) непосредственное добавление водных растворов полимеров в предварительно смешанные порошки цемента и песка;
- 2) добавление полимерных эмульсий в приготовленные свежие цементные растворы;
- 3) раздельное приготовление водных растворов полимеров и цементных растворов с последующим смешиванием этих двух смесей вместе [22].

Выбор метода приготовления полимерцементных композиций зависит от растворимости полимера. Если полимер нерастворим в воде, используют второй метод; если же полимер имеет свойство растворяться в воде (поливинилацетатная дисперсия) и можно приготовить водную эмульсию на его основе, то используют либо первый, любой третий методы. Все эти три метода в первую очередь включают механическое перемешивание, аналогичное процедуре изготовления обычных материалов на основе цемента. В процессе изготовления для поддержания удобоукладываемости и улучшения микроструктуры строительных растворов часто требуются некоторые дополнительные добавки, такие как суперпластификаторы или пеногасители.

В данной работе в качестве полимерного компонента использовалась поливинилацетатная дисперсия (ПВАД), ТУ 2242-033-56852407-09. Опытные образцы изготавливались на базе разработанного многокомпонентного состава [23] на основе портландцемента марки М500 42,5Н, содержащего микрокремнезем (МКР) и высокоактивный метакраолин (ВМК), исходя из различной степени замещения цемента полимерной добавкой (0–20 %). Наполнителем является песок строительный с размером фракции 0–2 мм. Исследовались следующие составы: ПВАД0, ПВАД2, ПВАД8, ПВАД14, ПВАД20, где цифрой обозначено количество поливинилацетатной дисперсии в процентах от начальной (контрольной) массы цемента. Количество воды уменьшалось пропорционально количеству цемента для сохранения водоцементного отношения. ПВАД вводилась в композицию по первому способу, то есть путем введения вместе с водой затворения в предварительно смешанную смесь сухих компонентов.

Расход материалов на 1 м³ бетонной смеси представлен в табл. 1.

Таблица 1

Количественные характеристики исследуемых составов

Компонент	Маркировка состава				
	ПВАД0	ПВАД2	ПВАД8	ПВАД14	ПВАД20
Цемент, кг	545,3	534,4	501,7	472	436,2
Песок, кг	1168	1168	1168	1168	1168
МКР, кг	156	156	156	156	156
ВМК, кг	78	78	78	78	78
ПВАД, кг	–	10,9	43,6	76,3	109,1
Вода, л	399,4	390,1	366,2	344,6	318,4

Прочность на сжатие в возрасте 1, 3 и 7 суток определялась на образцах-кубиках 20×20×20 мм. Образцы выдерживались в следующих условиях: первые 2 суток после изготовления – во влажностных условиях, необходимых для протекания реакции гидратации цемента (20±2 °С, влажность не менее 90 %), затем образцы хранились в сухих условиях при комнатной температуре, так как полимер затвердевает только после удаления воды из системы [18]. Помимо прочностных характеристик, для каждого состава были измерены плотность, консистенция по расплыву конуса на встряхивающем столике (ГОСТ 310.4-81), густота по прибору Вика и сроки схватывания (ГОСТ 310.3-76).

Результаты и обсуждения

Пределы прочности на сжатие образцов с различным процентным содержанием ПВАД представлены на рис. 3.

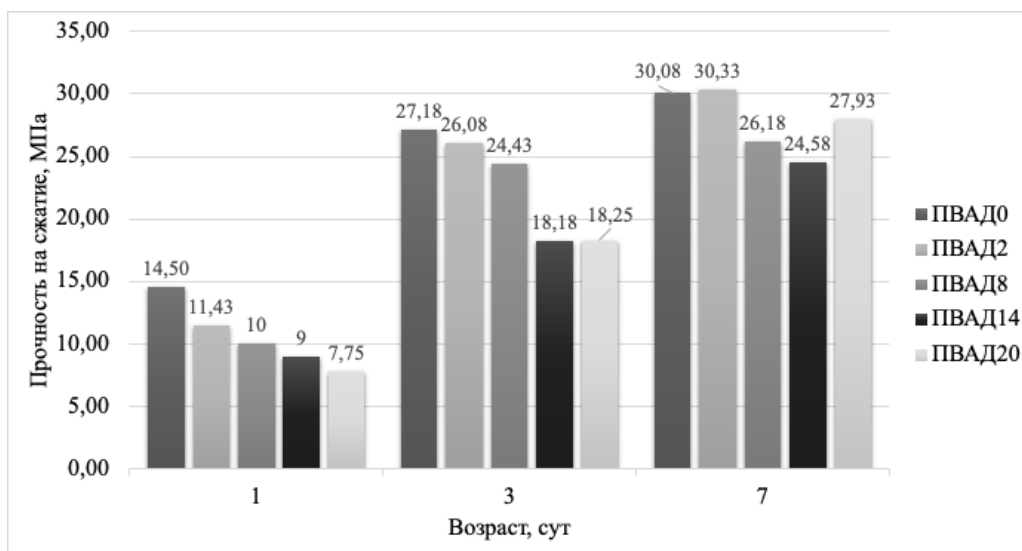


Рис. 3. Прочность на сжатие образцов полимерцементных композиций в возрасте 1, 3 и 7 суток

Результаты испытаний по определению прочности образцов в первые сутки твердения показывают существенное снижение прочности, имеющее закономерный характер. Чем выше процент замещения цемента поливинилацетатной дисперсией, тем ниже предел прочности на сжатие. Прочность образца с 20 % содержанием ПВАД ниже прочности контрольного образца на 46,5 %. Такое резкое снижение прочности связано, во-первых, с уменьшением количества цемента, и, во-вторых, с тем, что ПВАД может сохранять свое вязкое состояние до 24 часов после применения (согласно ТУ). То есть, в первые сутки после изготовления полимерцементные композиции с применением ПВАД особенно чувствительны к уменьшению количества цемента и показывают снижение прочностных показателей.

На 3 суток твердения тенденция к снижению прочности сохраняется, но падение прочности не такое резкое, как на 1 сутки после изготовления, и для композиций с 2 и 8 % ПВАД составляет 4 и 10 % соответственно. Прочность образцов с максимальным содержанием ПВАД сокращается на 32,8 %.

Прочность 7-суточных образцов для контрольного состава и состава с 2 % ПВАД выравнивается, максимальное снижение прочности наблюдается у состава ПВАД14 и составляет 18 % от значения прочности контрольного состава. Для состава с замещением 20 % цемента на полимерный компонент снижение прочности наблюдается в пределах 7,1 %.

Результаты измерений плотности, реологических показателей и сроков схватывания представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики образцов и свежей смеси

Показатель	Маркировка состава				
	ПВАД0	ПВАД2	ПВАД8	ПВАД14	ПВАД20
Средняя масса образца, г	16,23	16,13	15,97	16,59	15,4
Средняя плотность образца, г/см ³	2,029	2,016	1,996	2,073	1,925
Расплыв конуса, мм	114,5	106,6	110,45	114,6	114,7
Густота по прибору Вика, мм	38	38,5	39	38,5	37
Сроки схватывания:					
начало	2 ч 00 мин	1 ч 50 мин	1 ч 35 мин	1 ч 30 мин	1 ч 05 мин
конец	2 ч 40 мин	2 ч 10 мин	2 ч 25 мин	2 ч 30 мин	2 ч 45 мин

Отмечается повышение подвижности смесей с увеличением процентного содержания ПВАД от 2 до 20 %. Это хорошо прослеживается по увеличению расплыва конуса на встряхивающем столике, и для ПВАД20 подтверждается максимальной величиной погружения пестика прибора Вика при измерении густоты. Сроки схватывания сокращаются пропорционально введенному количеству ПВАД. Эффект снижения сроков схватывания при повышении подвижности смеси характерен для тиксотропных

составов, которые имеют упругие свойства в состоянии покоя и разжижаются при механических воздействиях. Такой эффект наблюдался и наглядно при изготовлении смесей, их испытании и формовке образцов.

Заключение

Представленные результаты подтверждают изменение реологии жидкой фазы полимерцементных композиций, делающее их тиксотропными при введении полимерного компонента (ПВАД), что является одним из критериев пригодности смеси для использования в строительной 3D-печати. На данный момент можно сделать вывод, что введение 20 % количества ПВАД вместо части цемента нецелесообразно и следует использовать меньший процентный интервал, так как увеличенное содержание ПВАД ведет к существенному снижению прочности в первые несколько суток твердения. Падение прочности можно компенсировать, не заменяя цемент полимерным компонентом, а варьируя процентное содержание полимера при неизменном количестве основного вяжущего. Этот подход будет использован при дальнейших исследованиях перспективных полимерцементных композиций для аддитивных технологий в строительстве.

Библиография

1. Смирнов А.С., Бирюков В.С., Чередниченко Т.Ф. Особенности и возможности конструкционного полимербетона в современном строительстве // Инженерный вестник Дона. 2021. № 6 (78). С. 28–34.
2. Ardalan R.B., Emamzadeh Z.N., Rasekh H., Joshaghani A., Samali B. Physical and mechanical properties of polymer modified self-compacting concrete (SCC) using natural and recycled aggregates // Journal of Sustainable Cement-Based Materials. 2020. N 9:1. P. 1–16.
3. Литвинова Ю.В., Литвинова В.А. Изучение свойств полимербетонов // Университетская наука. 2019. № 1 (7). С. 41–47.
4. Свечкарев И.Н. Полимербетон, область применения // Инновации. Наука. Образование. 2021. № 27. С. 998–1002.
5. Mechtcherine V., Nerella V.N., Will F., Näther M., Otto J., Krause M. Large-scale digital concrete construction – CONPrint3D concept for on-site, monolithic 3D-printing // Automation in Construction. 2019. N 107. P. 102–933.
6. Alaloul W.S., Liew M.S., Wan Abdullah Zawawi N.A., Kennedy I.B. Industrial Revolution 4.0 in the construction industry: Challenges and opportunities for stakeholders // Ain Shams Engineering Journal. 2020. N 11 (1). P. 225–230.
7. Dallasega P., Rauch E., Linder C. Industry 4.0 as an enabler of proximity for construction supply chains: A systematic literature review // Computers in Industry. 2018. N 99. P. 205–225.
8. Zhang X., Li M., Lim J.H., Weng Y., Tay Y.W.D., Pham H., Pham Q.-C. Large-scale 3D printing by a team of mobile robots // Automation in Construction. 2018. N 95. P. 98–106.
9. Xiao J., Ji G., Zhang Y., Ma G., Mechtcherine V., Pan J., Wang L., Ding T., Duan Z., Du S. Large-scale 3D-printing concrete technology: Current status and future opportunities // Cement and Concrete Composites. 2021. N 122. P. 104–115.
10. Ma G. Wang L. A critical review of preparation design and workability measurement of concrete material for largescale 3D-printing // Front. Struct. Civ. Eng. 2018. N 12. P. 382–400.
11. Papachristoforou M., Mitsopoulos V., Stefanidou M. Evaluation of workability parameters in 3D-printing concrete // Procedia Structural Integrity. 2018. N 10. P. 155–162.
12. Muthukrishnan S., Ramakrishnan S., Sanjayan J. Technologies for improving buildability in 3D-concrete printing // Cement and Concrete Composites. 2021. N 122. 104–144.
13. Souza M.T., Ferreira I.M., G.de Moraes E., Senff L., Novaes de Oliveira A.P. 3D-printed concrete for large-scale buildings: An overview of rheology, printing parameters, chemical admixtures, reinforcements, and economic and environmental prospects // Journal of Building Engineering. 2020. N 32. P. 101–833.
14. Yin H., Qu M., Zhang H., Lim Y.C. 3D-printing and Buildings: A Technology Review and Future Outlook // Technology, Architecture + Design. 2018. N 2 (1). P. 94–111.
15. Wang L., Ma H., Li Z., Ma G., Guan J. Cementitious composites blending with high belite sulfoaluminate and medium-heat Portland cements for largescale 3D-printing // Additive Manufacturing. 2021.

P. 102–189.

16. Moelich G.M., Kruger P.J., Combrinck R. The effect of restrained early age shrinkage on the interlayer bond and durability of 3D-printed concrete // *Journal of Building Engineering*. 2021. N 43. P. 102–857.

17. Wang L., Tian Z., Ma G., Zhang M. Interlayer bonding improvement of 3D-printed concrete with polymer modified mortar: Experiments and molecular dynamics studies // *Cement and Concrete Composites*. 2020. N 110. P. 103–571.

18. Poluektova V.A. Designing the Composition of a Cement-Based 3D Construction Printing Material // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2020. N 11. P. 1013–1019.

19. Ismail M., Noruzman A.H., Bhutta M.A.R., Yusuf T.O, Ogiri I.H. Effect of vinyl acetate effluent in reducing heat of hydration of concrete // *KSCE J Civ Eng.* 2016. N 20. P. 145–151.

20. Голованова А.С., Стефаненко И.В., Акчурин Т.К. Полимерцементная композиция с использованием многокомпонентной полимерной системы холодного отверждения в качестве модификатора бетона // *Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура*. 2017. № 48 (67). С. 61–72.

21. Afarani H.T., Carroll W., Garboczi E.J., Biernacki J.J. Designing 3D-printable cementitious materials with gel-forming polymers // *Construction and Building Materials*. 2021. N 268. P. 121–709.

22. Zhang X., Du M., Fang H., Shi M., Wang C.Z.F. Polymer-modified cement mortars: Their enhanced properties, applications, prospects, and challenges // *Construction and Building Materials*. 2021. N 299. P. 124–290.

23. Sharanova A., Dmitrieva M. Selection of compositions for additive technologies in construction // *E3S Web of Conferences*. 2019. N 97. P. 06018.

СВОЙСТВА СЛОИСТОСИЛИКАТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-6 И ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

¹Цурова А.Т.*, ²Хакяшева Э.В., ^{2,3}Микитаев М.А., ¹Ужахова Л.Я.,
²Долбин И.В., ⁴Давыдова В.В., ²Хаширова С.Ю.

¹Ингушский государственный университет

²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

³Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии
Госкорпорации «Росатом»

⁴Российский государственный университет туризма и сервиса

*tsurova.ashat@yandex.ru

В работе дан обзор исследований, в которых описаны свойства полиамида-6 и нанокмпозитов на его основе. Показаны микрофотографии, полученные трансмиссионной электронной микроскопией (ТЭМ), по которым можно судить о степени распределения наносиликата в композите ПА-6/органоглина. Показано, что введение в полиамидную матрицу органоглины приводит к уменьшению скорости тепловыделения.

Представлены термогравиметрические кривые нанокмпозитов на основе полиамида-6 и монтмориллонита, модифицированного четвертичными аммониевыми солями различных марок. Проведен рентгеноструктурный анализ исходного полиамида, наносиликата и полимер/силикатной композиции на их основе.

Ключевые слова: полиамид-6, нанокмпозит, органоглина.

PROPERTIES OF LAYERED SILICATE NANOCOMPOSITES BASED ON POLYAMIDE-6 AND ORGANOMODIFIED MONTMORILLONITE

¹Tsurova A.T., ²Khakyasheva E.V., ^{2,3}Mikitaev M.A., ¹Uzhakhova L.Ya.,
²Dolbin I.V., ⁴Davydova V.V., ²Khashirova S.Yu.

¹Ingush State University

²Kabardino-Balkarian State University

³Leading Research Institute of Chemical Technology of «Rosatom» State Corporation

⁴Russian State University of Tourism and Service

The paper provides a review of studies that describe the properties of polyamide-6 and nanocomposites based on it. Shown are micrographs obtained by transmission electron microscopy (TEM), which can be used to judge the degree of nanosilicate distribution in the PA-6/organoclay composite. It is shown that the introduction of organoclay into the polyamide matrix leads to a decrease in the heat release rate. Thermogravimetric curves of nanocomposites based on polyamide-6 and montmorillonite modified with quaternary ammonium salts of various grades are presented. X-ray diffraction analysis of the initial polyamide, nanosilicate, and polymer/silicate composition based on them was carried out.

Keywords: polyamide-6, nanocomposite, organoclay.

В конце 1980-х годов группой учёных концерна Toyota были получены нанокмпозиты на основе полиамида-6 и органоимодифицированного монтмориллонита [1–5]. Они обнаружили увеличение модуля упругости в два раза при использовании всего 4,7 мас. % неорганического компонента, а температура деструкции полиамида-6 увеличилась на 100 °С, что значительно расширило области применения этого полимера. Также было выявлено, что при введении монтмориллонита в полиамид-6 происходит значительное уменьшение газопроницаемости полимера [6]. Лишь после этого полимерные нанокмпозиты на основе слоистых силикатов стали интенсивно изучаться в государственных, академических и промышленных лабораториях.

Нанокомпозиты на основе ПА-6 широко используются в промышленности для изготовления упаковочных пленок с высокими барьерными свойствами, специальных покрытий, электронных устройств и деталей автомобилей [7].

Полярность макромолекул полиамида обеспечивает высокий уровень совмещения с органоглиной, что приводит в целом к усилению важных физико-механических характеристик нанокомпозита [1, 8–14]. Многочисленные исследователи описали влияние монтмориллонита на физико-механические свойства полиамида-6. Так, при введении 5 % органоглины в полиамидную матрицу, наблюдается увеличение жесткости [15] модуля упругости при растяжении [16–18].

Таблица 1

Влияние органоглины на свойства полиамида-6

Свойства	Ед. измерения	ПА- 6	ПА- 6/ОММТ
Модуль упругости при растяжении	ГПа	$2,3 \pm 0,02$	$3,0 \pm 0,02$
Прочность на разрыв	МПа	$40,1 \pm 0,05$	$68,7 \pm 0,10$
Относительное удлинение на разрыве	%	$58,4 \pm 0,05$	$3,5 \pm 0,02$
Модуль упругости при изгибе	ГПа	$2,1 \pm 0,02$	$2,9 \pm 0,01$
Предел прочности при изгибе	МПа	$94,2 \pm 0,10$	$105,3 \pm 0,10$

Таблица 2

Физико-механические характеристики композиций на основе полиамида-6, модифицированного наносиликатом

Наименование показателя	Полиамид	
	исходный	модифицированный наносиликатом
Прочность при изгибе, МПа	81	89
Время остаточного горения, с	24	8
Водопоглощение за 24 ч, %	2,33	2,11
Ударная вязкость, кДж/м ²	90	90
Температура плавления, °С	215	218
Температура начала деструкции, °С	290	320
Теплостойкость по Вика, °С	195	199
Температура, соответствующая динамическому модулю сдвига 132 МПа*, °С	100	112

*Определение характеристики предложено авторами: 132 МПа – значение динамического модуля сдвига, соответствующее температуре 100 °С для исходного полиамида.

Авторами [19] для оценки процессов взаимодействия наносиликата с полимерной матрицей проведен рентгеноструктурный анализ исходного полиамида, наносиликата и полимер/силикатной композиции на их основе (рис. 1). Исследование структуры наносиликатов и композитов проводили в стандартном режиме съемки дифрактограмм в интервале углов 2 Θ от 2 до 20 °.

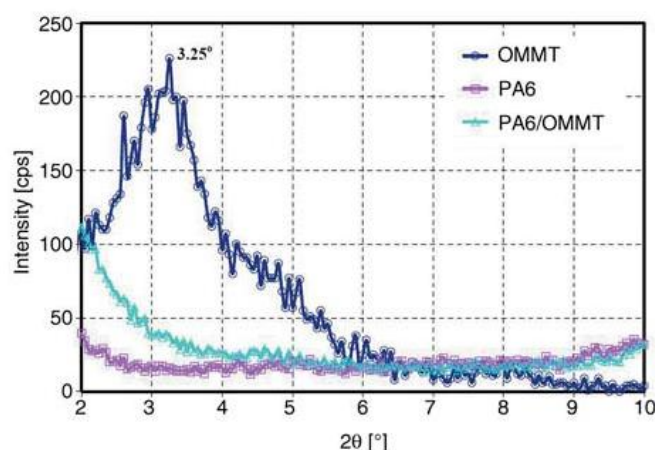


Рис. 1. Спектры рентгеноструктурного анализа ПА-6, ОММТ, ПА-6/ОММТ

На дифрактограмме наносиликата присутствует ярко выраженный базальный рефлекс (пик), отвечающий слоевой периодичности, величина межслоевого расстояния которого $d = 2,72$ нм ($2\theta = 3,25^\circ$). При модификации полиамида наносиликатом не наблюдается характеристика базального отражения ОММТ. Это связано с тем, что полимерная матрица встраивается в межгалерейное пространство ОММТ и происходит расслоение наносиликата в матрице. Таким образом, определено, что при модификации полиамида-6 наносиликатом образуется интеркалированный нанокомпозит [19].

Анализ ИК-спектров нанокомпозитов полиамид-6/органоглина осуществлялся с помощью двумерной (2D) корреляционной спектроскопии [6, 7]. Как видно из *рис. 2*, наличие гамма-кристаллов подтверждается пиками в области 976 см^{-1} ($-\text{CONH}-\gamma$ -кристалл); 1122 см^{-1} ($-\text{C}-\text{C}-$); 1234 см^{-1} ($-\text{NH}-$, $-\text{CH}_2-$). Альфа фаза показывает характерные пики поглощения в 929 см^{-1} , 959 см^{-1} ($\text{CONH } \alpha$ - кристалл) и 1201 см^{-1} . Пики 1018 и 1046 см^{-1} можно отнести исключительно к Si-O колебаний в монтмориллоните, ПА-6 проявляет пик примерно в области 1030 см^{-1} , который обладает гораздо более низкой интенсивностью по сравнению с пиком ММТ [20, 21].

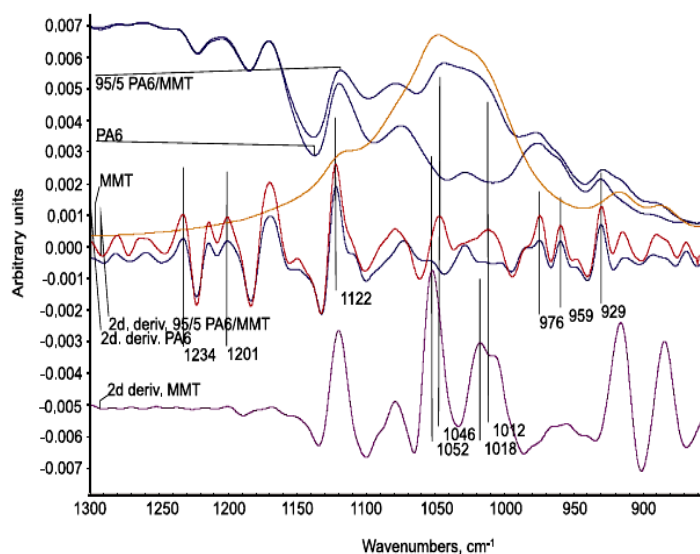


Рис. 2. ИК – спектры ($1300\text{--}800\text{ см}^{-1}$) чистого ПА-6 и ПА/ММТ (5 %)

На *рис. 3* представлены термогравиметрические кривые нанокомпозитов на основе полиамида-6 и монтмориллонита, модифицированного четвертичными аммониевыми солями различных марок Cetremide (OMMT-Cet), Genamin (OMMT-Gen), Dodigen (OMMT-Dod). Как видно из приведенных данных, потеря массы полиамида-6 лежит в пределах $400\text{--}520^\circ\text{C}$ с максимумом в диапазоне 478°C , а для нанокомпозита ПА-6/OMMT-Gen потеря массы начинается при 490°C и 620°C . Нанокомпозиты, в которых использовали ОММТ-Gen проявили максимум температуры разложения 490°C , что выше, чем в других рассмотренных композитах [22].

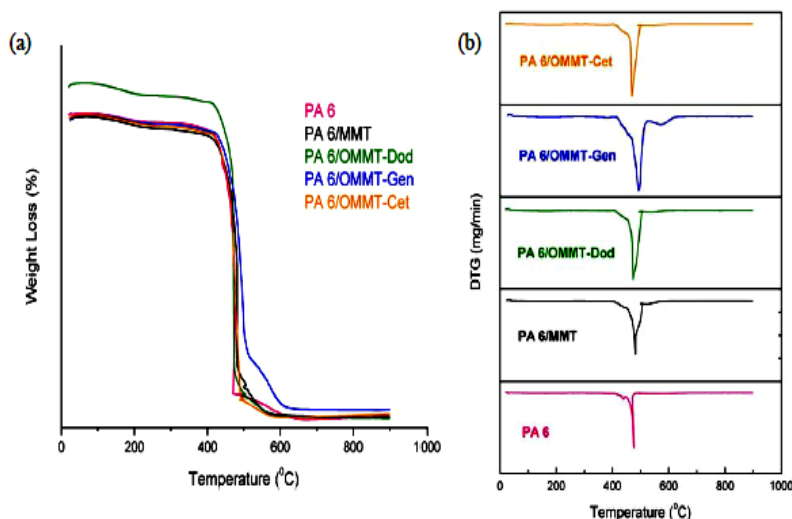


Рис. 3. TG (а) и DTG (б) кривые полиамида-6 и нанокомпозитов [23]

На *рис. 4* показаны микрофотографии, полученные трансмиссионной электронной микроскопией (ТЭМ), по которым можно судить о степени распределения наносиликата в композите ПА-6/органоглина [24].

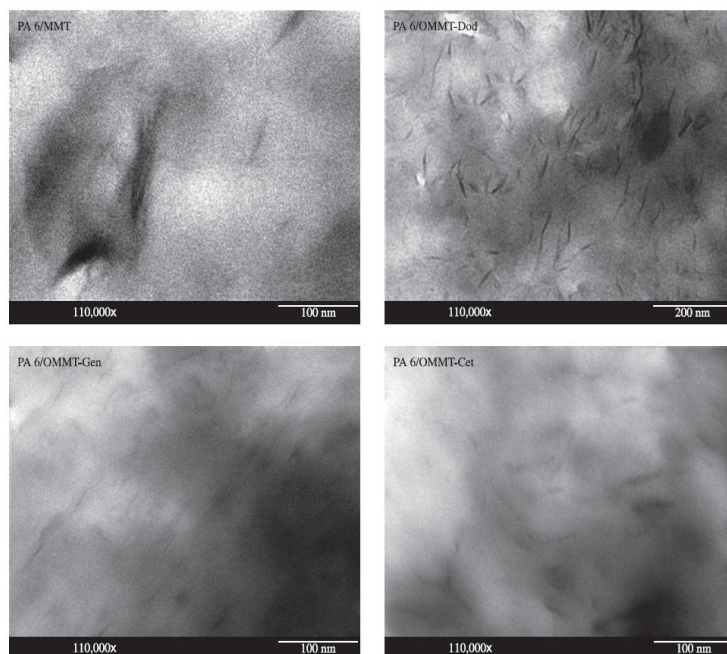


Рис. 4. ТЭМ микрофотографии ПА6/MMT, ПА6/OMMT- Dod, ПА6/OMMT- Gen, ПА6/OMMT- Cet [25]

Исследование огнестойкости слоистосиликатных нанокмпозитов на основе полиамида-6 изучено в работах [23–26]. Показано, что введение в полиамидную матрицу органоглины приводит к уменьшению скорости тепловыделения (*рис. 5*).

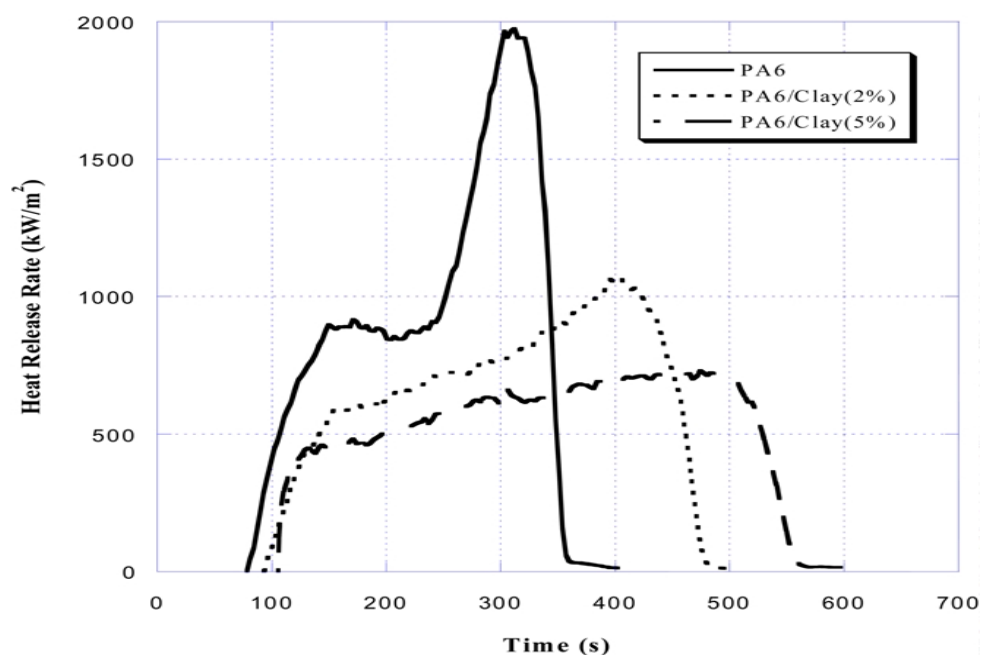


Рис. 5. Влияние содержания органоглины на скорость тепловыделения нанокмпозита на основе ПА-6 [27]

Результаты (см. *рис. 5*) показывают, что образцы немного увеличивают время задержки зажигания и значительно снижают максимальную скорость тепловыделения по сравнению с исходным полиамидом. Чем выше содержание органоглины, тем ниже тепловыделение [27].

Медленное горение нанокмпозитов видно также по кривым потери массы (*рис. 6*).

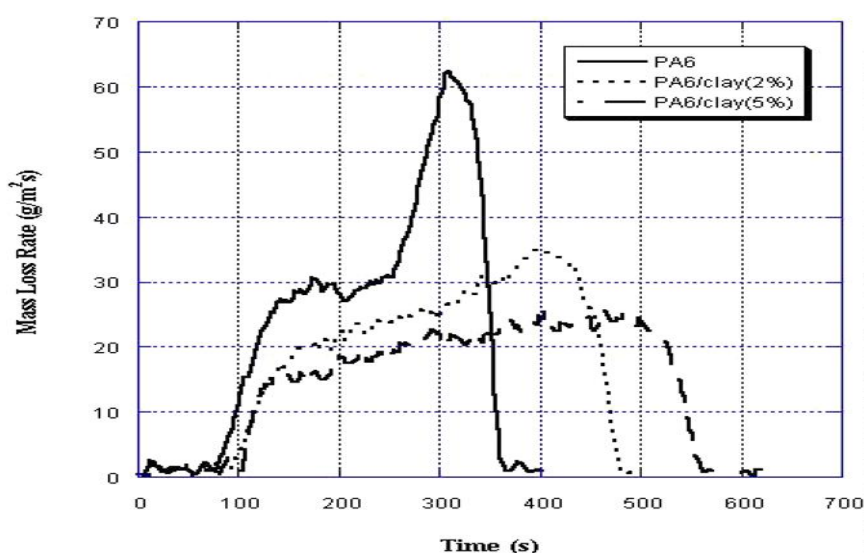


Рис. 6. Влияние содержания органоглины на потерю массы при горении нанокompозита ПА6/органоглина [27]

Снижение скорости тепловыделения и влияние содержания глины на потерю массы многие авторы объясняют тем, что на поверхности нанокompозитов образуется защитный слой, состоящий из пластинок глины с небольшим количеством углеродсодержащего полуккокса [28, 29]. Данные рис. 7 подтверждают образование защитного слоя. Использование органоглины в качестве нанодобавки приводит к улучшению огнестойкости полимеров. В связи с чем, органоглина может стать альтернативой традиционным антипиренам [26–31].

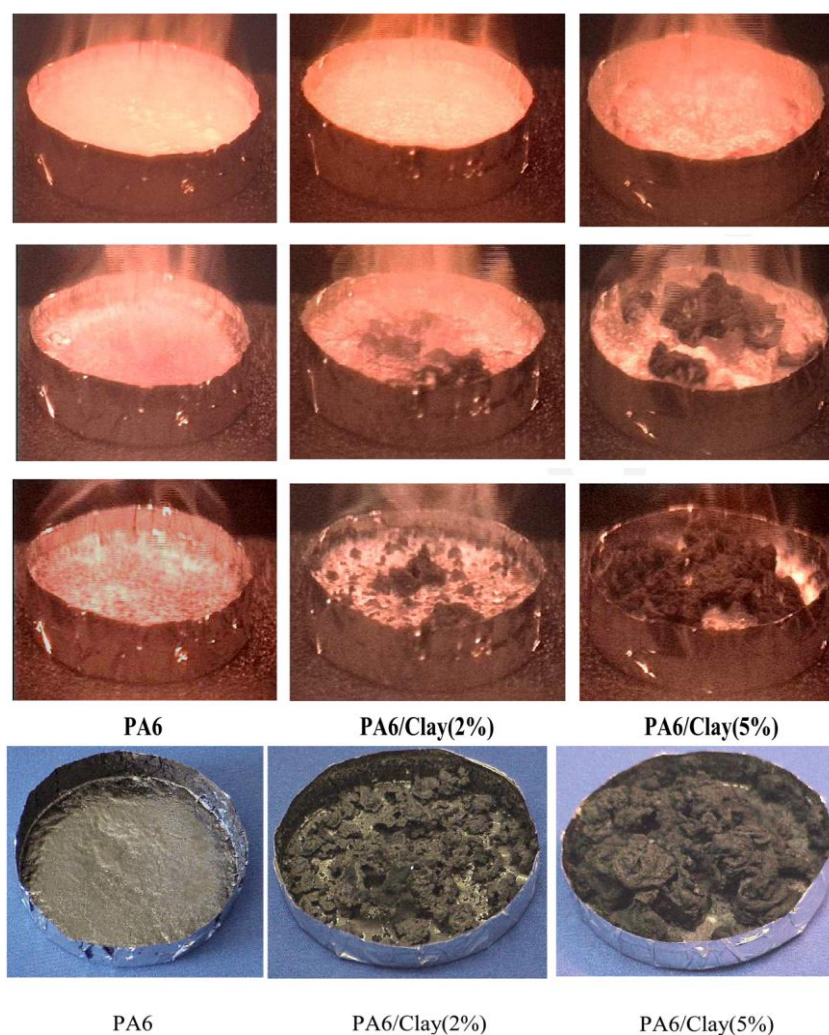


Рис. 7. Остаток образцов после горения нанокompозитов ПА-6/органоглина [26]

Как показывает анализ научной литературы, улучшение физико-механических и эксплуатационных свойств наблюдается при малых (до 10 масс.%) содержаниях органоглины в полиамидной матрице.

Таким образом, обзор литературы по данной теме позволяет сделать заключение, что разработка научно-технических основ получения полимер-слоистосиликатных нанокомпозитов на сегодняшний день является одной из приоритетных задач полимерной химии.

В то же время, очевидными наряду с явными достижениями в области полимерных слоистосиликатных композиционных материалов, существуют и нерешенные проблемы – недостаточно изучены вопросы влияния химической структуры органоимодификатора на качество образующейся органоглины и физико-механические свойства нанокомпозитов, не выявлены оптимальные соотношения минеральной и органической составляющей в органоглинах, которые обеспечивали бы наилучшее диспергирование, ограничен перечень органоимодификаторов слоистых силикатов, обеспечивающих высокую степень эксфолиации слоистых наночастиц в полимерных матрицах.

Очевидно, что выявление данных закономерностей позволит расширить возможности управления структурой и прогнозировать свойства композитных материалов на основе органоглин.

Библиография

1. Usuki, A., Kojima A., Kawasumi M. Synthesis of nylon 6-clay hybrid // *Master. Res.* 1993. V. 8. P. 1179–1184.
2. Крыжановский В.К., Бурлов В., Паниматченко А.Д., Технические свойства полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2003. 240 с.
3. Гаиева Р.Р., Хаширова С.Ю., Кушхов Х.Б., Кармоков А.М., Данилова-Волковская Г.М., Орanova Т.И. Разработка огнестойких композиций на основе полибутелентерефталата // *Известия КБГУ*. 2012. Т. II, № 2. С. 9–11.
4. Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigatio O. Interaction of nylon 6-clay surface and mechanical properties of nylon 6-clay hybrid // *Journal of Appl. Polym. Science*. 1995. V. 55. P. 119–123.
5. Okada A., Usuki A. The Chemistry of Polymer-Clay Hybrids // *Mater. Sci. Engng.* 1995. V. 3. P. 109–115.
6. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 352 с.
7. Okado A., Kawasumi M., Kojima Y., Kurauchi T., Kamigato O. Nylon 6-clay hybrid. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1990. P. 45–50.
8. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigatio T. One-pot synthesis of nylon 6-clay hybrid // *J. Polym. Sci. A*. 1993. V. 31. P. 1755–1758.
9. Pat. 5747560 A USA, CA2115255A1, DE69222773D1, DE69222773T2, EP0598836A1. Melt process formation of polymer nanocomposite of exfoliated layered material / B.R. Christiani // *Alliedsignal Inc.* US 08/693,566; 07.08.1996.
10. Liu L. Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process // *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. V. 71. P. 1133–1138.
11. Антипов Е.М. Влияние структуры слоя модификатора на совместимость полимеров с модифицированным монтмориллонитом // *Инженерно-физический журнал*. 2005. Т. 78, № 5. С. 35–48.
12. Wagener R.A., Reisinger J.G. Rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 7513–7518.
13. D'Aquino R.L. A little clay goes a long way // *Chem. Eng.* 1999. V. 106, N 7. P. 38–40.
14. Fornes T.D., Yoon P.J., Keskkula H., Paul D.R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 9929–9940.
15. Shelley J.S., Mather P.T., DeVries K.L. Reinforcement and environmental degradation of nylon-6/clay nanocomposites // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 5849–5858.
16. Huang J.C., Zhu Z.K., Ma X.D., Qian X.F., Yin J. Preparation and properties of montmorillonite/organosoluble polyimide hybrid materials prepared by a one-step approach // *Journal of Materials Science*. 2001. V. 36. P. 871–877.
17. Cho J.W., Paul D.R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 1083–1094.
18. Reichert P., Nitz H., Klinke S., Brandsch R., Thomann R., Mülhaupt R. Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification // *Macromolecular Materials Engineering*. 2000. P. 8–17.

19. Волкова Т.С., Исаев А.Ю., Петрова А.П. Особенности влияния наносиликатов на изменение свойств различных полимерных и клеящих систем // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 1. С. 17–27.
20. Noda I. Reproduced with permission from // Appl. Spectrosc. 1993. V. 47. P. 1329–1336.
21. Ślusarczyk C., Biniś W., Fabia J., Biniś D. DSC and two-dimensional correlation infrared spectroscopy studies of PA6/montmorillonite composite fibres // FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe January. 2007. V. 15, N 5–6. P. 22–26.
22. Noda I. Determination of two-dimensional correlation spectra using the Hilbert transform // Appl. Spectrosc. 2000. V. 54. P. 994–998.
23. Zhu J., Morgan A.B., Wilkie C.A. Studies on the Mechanism by Which the Formation of Nanocomposites Enhances Thermal Stability // Chem Mater. 2001. V. 13. P. 4649–4654.
24. Alexandre M., Beyer G., Henrist C., Cloots R., Rulmont A., Jerome R., Dubois P. Preparation and properties of layered silicate nanocomposites based on ethylene vinyl acetate copolymers // Macromol Rapid Commun. 2001. V. 22, N 8. P. 643–646.
25. Zhu J., Start P., Mauritz A., Wilkie C.A. Thermal stability and flame retardancy of poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposites // Polym Degrad Stab. 2002. V. 77. P. 253–258.
26. Morgan A.B., Harris R.H., Kashiwagi T., Chyall L.J., Gilman J.W. Flammability of Polystyrene Layered Silicate (Clay) Nanocomposites: Carbonaceous Char Formation // Fire Mater. 2002. V. 26. P. 247–253.
27. Damião Leite A.M., Araujo E.M., Anisio da Paza R. Structure and mechanical properties of polyamide 6/brazilian clay nanocomposites // Materials Research. 2009. V. 12, N 2. P. 165–168.
28. Kashiwagi T., Richard H., Jra H., Zhangb X. Flame retardant mechanism of polyamide 6–clay nanocomposites // Polymer. 2004. V. 45. P. 881–891.
29. Gilman J.W., Kashiwagi T., Lichtenhan J.D. A revolutionary new flame retardant approach // Nanocomposites. 1997. V. 33. P. 40–46.
30. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. 280 с.
31. Gilman J.W., Jackson C.L., Morgan A.B., Harris Jr. R., Manias E., Giannelis E.P., Wuthenow M., Hilton D., Phillips S.H. Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites, polypropylene and polystyrene nanocomposites // Chem Mater. 2000. V. 12. P. 1866–1873.
32. Beyer G. Flame retardant properties of EVA-nanocomposites and improvements by combination of nanofillers with aluminum trihydrate // Fire Mater. 2001. N 25. P. 193–197.
33. Zanetti M., Camino G., Mulhaupt R. Combustion behaviour of EVA/fluorohectorite nanocomposites // Polym Degrad Stab. 2001. V. 74. P. 413–417.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОЛИГОСУЛЬФОКЕТОНА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Шаов А.Х.*, Хараев А.М., Борукаев Т.А.

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

*ah_shaov@mail.ru

Показано значительное улучшение технологических и эксплуатационных свойств композиций на основе полиэтилена высокой плотности и олигосульфокетона.

Ключевые слова: олигосульфокетон, физико-химические свойства, полиэтилен высокой плотности.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF OLIGOSULFOKETONE ON PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH-DENSITY POLYETHYLENE

Shaov A.Kh., Kharaev A.M., Borukaev T.A.

Kabardino-Balkarian State University

A significant improvement in the technological and operational properties of compositions based on high-density polyethylene and oligosulfoketone has been shown.

Keywords: oligosulfoketone, physicochemical properties, high density polyethylene.

Введение

В практике химии полимеров олигомеры часто используют при синтезе высокомолекулярных соединений для придания последним специфических свойств, что обычно невозможно в процессе гомополиконденсации. Нами предложен подход, заключающийся в использовании олигомерных материалов в качестве модификаторов и стабилизаторов [1–7] некоторых промышленных полимеров, в частности полиэтилена высокой плотности (ПЭВП).

В качестве олигомера использовали продукт высокотемпературной конденсации на основе диоксидифенилсульфона и дихлордифенилкетона с концевыми гидроксильными группами и степенью конденсации 1 (ОСК-1). Для олигомера использовали концентрацию 0,1 %. Установлено, что исследуемый олигомер улучшает физико-механические характеристики ПЭВП.

Экспериментальная часть

В качестве олигомера использовали продукт высокотемпературной конденсации на основе диоксидифенилсульфона и дихлордифенилкетона с концевыми гидроксильными группами и степенью конденсации 1 (ОСК-1).

Характер влияния олигомера на физико-механические свойства полиэтилена высокой плотности оценивали в условиях ударного испытания по методике Шарпи.

Для олигомера использовалась его десятая часть процента по массе. Установлено, что исследуемый олигомер улучшает изученные физико-механические характеристики ПЭВП [8].

Было определено влияние олигомера на плотность и степень кристалличности ПЭВП в зависимости от кратности экструзии (n).

Термическую стабильность композиций на основе ПЭВП и ароматического олигомера в дозировке 0,1 % после однократной экструзии ($n=1$) оценивали по результатам инфракрасной спектроскопии.

Реологические характеристики полиэтилена и композиций на его основе рассчитывали по значениям показателя текучести расплава (ПТР).

Результаты и обсуждение

Результаты определения зависимости физико-механических свойств композиций на основе ПЭВП и олигосульфокетона от степени экструзии (n) приведены в *табл. 1*.

Таблица 1

Зависимость физико-механических свойств композиций на основе ПЭВП и олигомера для степени экструзии (n)

№ п/п	Композиция	n^*	A_p кДж/м ²	E , ГПа	ϵ_p , %	$\epsilon_{в.эл.}$, %	σ_p , МПа	$\sigma_{в.эл.}$, МПа
1	ПЭВП	1	11,0	1,06	5,7	4,8	21,1	27,9
2	ПЭВП	3	11,2	0,90	6,7	4,3	23,7	27,1
3	ПЭВП	5	17,4	0,94	10,4	4,5	12,0	27,9
4	ПЭВП + 0,1 % ОСК-1	1	14,7	0,92	6,6	4,4	20,2	30,1
5	ПЭВП + 0,1 % ОСК-1	3	19,9	0,91	10,7	4,5	11,0	29,3
6	ПЭВП + 0,1 % ОСК-1	5	19,8	0,89	8,9	4,5	15,9	29,5

n^* – степень экструзии при приготовлении композиций

Влияние олигомера на плотность и степень кристалличности полиэтилена в зависимости от степени экструзии (n) определяли флотационным методом, результаты которого приведены в *табл. 2* и на *рис. 1–2*.

Таблица 2

Влияние олигомеров на плотность и степень кристалличности ПЭВП в зависимости от кратности экструзии (n)

№ п/п	Композиция	n	d , г/см ³	$\bar{b}_m$
1	ПЭВП	1	0,951	0,701
2	ПЭВП	3	0,954	0,720
3	ПЭВП	5	0,951	0,701
4	ПЭВП + 0,1 % ОСК-1	1	0,952	0,707
5	ПЭВП + 0,1 % ОСК-1	3	0,954	0,720
6	ПЭВП + 0,1 % ОСК-1	5	0,948	0,682

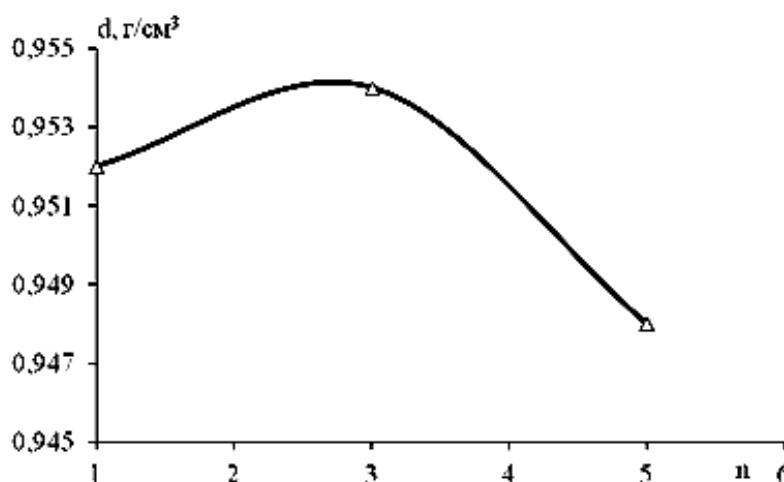


Рис. 1. Зависимость плотности (d) состава ПЭВП + 0,1 % олигомера от кратности экструдирования (n)

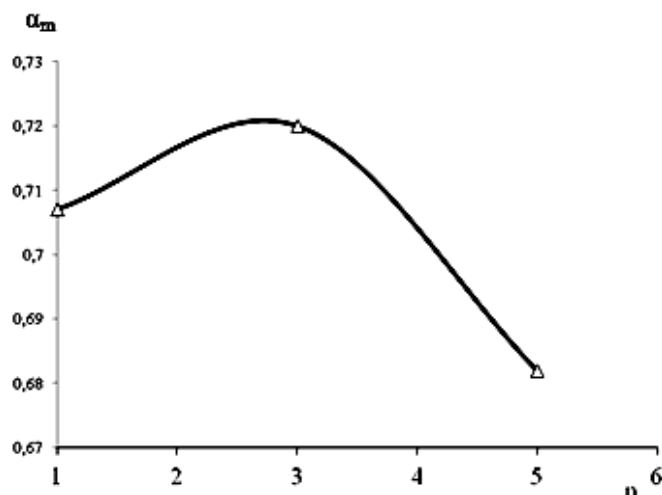


Рис. 2. Зависимость степени кристалличности (α_m) от состава ПЭВП + 0,1 % олигомер от кратности экструдирования (n)

Характер влияния олигомера на физико-механические свойства ПЭВП в условиях ударного нагружения оценивали по таким характеристикам, как A_p [кДж/м²], E [ГПа], ε_p [%], σ_p [МПа], $\sigma_{в.э.}$ [МПа] и $\varepsilon_{в.э.}$ [%], значения которых рассчитываются по следующим формулам:

$$A_p = W_p/B(D-a); E = (P \times L^3)/4\delta B(D-a)^3; \varepsilon_p = [6\delta(D-a)]/L^2;$$

$$\sigma_p = 3P_p L/2B(D-a)^2; \sigma_{в.э.} = 3P_{в.э.} L/2B(D-a)^2,$$

где A_p – ударная прочность; W_p – энергия разрушения образца; B – ширина образца; D – толщина образца; a – величина надреза; P – нагрузка на начальном линейном участке диаграммы; δ – прогиб образца в его середине; L – расстояние между опорами маятника (пролет); ε_p – деформация разрушения; σ_p – разрушающее напряжение; P_p – нагрузка разрушения.

При переработке полиэтилена в нем могут появиться ненасыщенные связи, являющиеся признаками деструктивных процессов. Метод инфракрасной спектроскопии позволяет обнаружить и количественно определить три типа кратных групп:

- 1) винилиденные $RR^I C=CH_2$ в области 888 см⁻¹;
- 2) винильные $RCH=CH_2$ в области 909 см⁻¹;
- 3) транс-виниленовые $RCH=CHR^I$ в области 965 см⁻¹.

Винилиденные группировки образуются при β -расщеплении третичных радикалов, например $RCH_2C^*(CH_2R^II)CH_2R \rightarrow RCH_2C(=CH_2)CH_2R^I + \cdot R^II$.

Винильные группы могут образовываться при распаде вторичных радикалов: $RCH_2C^*HCH_2R \rightarrow RCH_2CH=CH_2 + \cdot R^I$.

Вторичные радикалы также могут быть источниками транс-виниленовых групп согласно общей схеме: $RCHC^*H=CHR^I + \cdot R^II$.

Для количественного определения названных групп с кратной связью используют метод базовых линий.

Еще одним методом количественной оценки деструктивных процессов в ПЭ может служить число метильных групп на 100 атомов углерода ($-CH_3/100C$), определяемое также с помощью метода базовых линий в максимумах полос поглощения в области 1369 и 1378 см⁻¹ на ИКС пленочных образцах.

Содержание метильных групп может служить характеристикой молекулярной массы полиэтилена: чем больше метильных групп, тем меньше ММ, т.е. при деструктивных процессах образуются низкомолекулярные фракции, причем метильные группы могут быть не только концевыми, но и боковыми ответвлениями.

Термостабильность композиций на основе ПЭВП и ароматического олигомера (0,1 %) после экструзии (n=1) определяли по результатам ИКС-анализа [9, 10] (табл. 3).

Термостабильность композиций на основе ПЭВП и ароматического олигомера после однократной экструзии по результатам инфракрасной спектроскопии

№ п/п	Composition	M _{CO} , %	A	B	C	D	E
1	ПЭВП	0,16	0,019	0,231	0,030	0,280	0,255
2	ПЭВП+0,1 % ОСК-1	0,17	–	0,164	0,036	0,200	0,280

Примечание: А – (RR¹C=CH₂)/1000С; В – (RCH=CH₂)/1000С; С – (RCH=CHR¹)/1000С; D – (ΣC=C)/1000С; E – CH₃/100С

Показатель текучести расплава полиэтилена характеризует его вязкость. Этот показатель определяет, сколько полиэтилена при определенном давлении и заданной температуре за десять мин выдавливается через тонкий сосуд-капилляр. Чем выше этот показатель, тем полиэтилен более текучий и менее вязкий. Указанный параметр имеет важное технологическое значение для выбора способа переработки полиэтилена.

Точно так же молекулярная масса полимера влияет на его физико-химические свойства. Например, при высоких значениях молекулярной массы происходит увеличение вязкости полимеров, что значительно затрудняет их переработку.

Молекулярная масса полимера является среднестатистической величиной, которую получают на основе расчета массы макромолекул, из которых состоит полимер.

Показатель текучести расплава характеризует реологические свойства расплавов полимеров. Данную характеристику для полиэтилена высокой плотности и композиций на его основе определяли на автоматическом капиллярном вискозиметре типа ИИРТ-А при температуре 190 °С и нагрузках 2,16 и 21,6 кг (ГОСТ 11645-21), а по расчету – отношения проводили по формуле ПТР = (m_{ср} × τ₀)/τ, где τ₀ – стандартное время испытания полиэтилена 600 с; τ – время истечения расплава в эксперименте; m_{ср} – средняя трех измерений.

Значения M_w, M_n и молекулярно-массового распределения (ММР) определяли по соотношениям, специально разработанным для ПЭВП:

$$\lg M_w = \lg 129000 - 0,263 \lg IR_{2,16}^{190};$$

$$\lg \frac{M_w}{M_n} = \lg 0,0275 + 1,44 \lg \frac{IR_{21,6}^{190}}{IR_{2,16}^{190}},$$

где – значение индекса расплава при температуре 190 °С и нагрузке 2,16 кг; – тот же параметр, но с нагрузкой 21,6 кг.

Полученные результаты представлены на рис. 3 и в табл. 4–5:

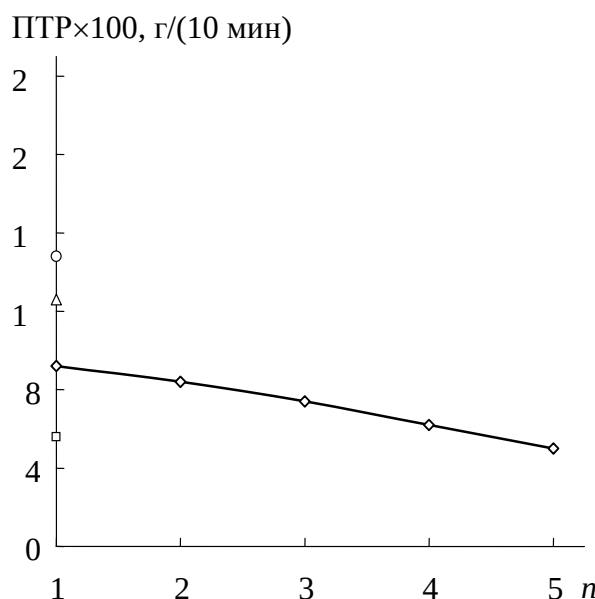


Рис. 3. Зависимость величины индекса расплава от кратности экструдирования п изученных составов на основе ПЭВП с содержанием 0,1 % ОСК-1

Таблица 4

Влияние олигомера на ПТР ПЭВП при многократной экструзии

№ п/п	Композиция	ПТР (n=1), г/10 мин	ПТР (n=3), г/10 мин	ПТР (n=5), г/10 мин
1	ПЭВП	0,019	0,014	0,015
2	ПЭВП + 0,1 % Ирганокс-1010	0,081	0,084	0,071
3	ПЭВП + 0,1 % ОСК-1	0,094	0,070	0,050

Таблица 5

Влияние олигомера на молекулярно-массовое распределение ПЭВП при многократной (1–5) экструзии

№ п/п	Композиция	$M_w/M_n (10^{-3})$, n=1	$M_w/M_n (10^{-3})$, n=3	$M_w/M_n (10^{-3})$, n=5
1	ПЭВП	303/4,9	224/5,2	214/5,5
2	ПЭВП + 0,1 % ОСК-1	240/9,8	257/4,9	282/2,8

Заключение

Установлено, что исследуемый олигомер улучшает физико-механические характеристики ПЭВП.

Библиография

1. Энциклопедия полимеров: в 3 т / под ред. В.А. Каргин. М.: Сов. энц., 1972. 1224 с.
2. Барштейн Р.С., Кириллович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982. 200 с.
3. Павлова С.-С.А., Журавлева И.В., Топчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1983. 120 с.
4. Эмануэль Н.М. Задачи фундаментальных исследований по стабилизации полимеров // Вестник АН СССР. 1969. № 7. С. 41–47.
5. Андреев А.П., Галенко Н.В. Способ определения эффективности стабилизаторов полимеров // Пласт. массы. 1968. № 12. С. 63–64.
6. UCC FLID BED HDPE. Training Manual Fundamentals and Products for USSR. 1979. 936 p.
7. Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. М.: Химия, 1981. 368 с.
8. Borodulin A.S., Nelyub V.A., Shaov A.Kh., Kalinnikov A.N., Kharaev A.M., Khasbulatova Z.S., Bazheva R.Ch., Borukaev T.A. Study of low-molecular weight polyetheretherketones in relation to high-density polyethylene // International Journal of Pharmaceutical Research. 2020. V. 12, N 3. P. 2323–2328.
9. Silverstain R., Bolsters G., Morill T. Spectrometric identification of organic compounds. Moscow: Peace. 1977. 592 p.
10. Гольденберг А.Л. К расчету адиабатической электронной пушки МЦР // Журнал прикладной спектроскопии. 1973. Т. 19, № 3. С. 510–515.

ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ РЕЗИН С ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ БЛОКИРОВАННЫХ ИЗОЦИАНАТОВ

Шишкина Н.Н.^{*}, Закирова Л.Ю.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

**shishkina.nelli@bk.ru*

Исследованы вулканизационные и упруго-прочностные свойства резин, содержащих добавки на основе блокированных изоцианатов: 2-изоцианато-4-фенилкарбамидотолуол, 2,4-дифенилкарбамидотолуол, модифицированный полиизоцианат. Для резиновых смесей с добавками наблюдается сокращение времени подвулканизации (t_s) и оптимального времени вулканизации (t_{90}), а также отсутствует время реверсии. Выявлено, что с увеличением содержания добавок с 0,4 до 0,8 мас. ч, наблюдается возрастание условной прочности при разрыве при одновременном уменьшении относительного удлинения, связанное с увеличением числа химических поперечных связей, образующихся при взаимодействии блокированных диизоцианатов с каучуком. У резин с добавками повышается сопротивление раздиру – до 60,3–100,9 кН/м, в два раза по сравнению с контрольным образцом.

Ключевые слова: блокированные изоцианаты, 2-изоцианато-4-фенилкарбамидотолуол, 2,4-дифенилкарбамидотолуол, модифицированный ПИЦ, резина, упруго-прочностные свойства.

STUDY OF ELASTIC-STRENGTH PROPERTIES OF RUBBERS WITH ADDITIVES BASED ON BLOCKED ISOCYANATES

Shishkina N.N., Zakirova L.Yu.

Kazan National Research Technological University

The vulcanization and elastic-strength properties of rubbers containing additives based on blocked isocyanates have been studied: 2-isocyanato-4-phenylcarbamidotoluene, 2,4-diphenylcarbamidotoluene, modified polyisocyanate. For rubber compounds with additives, there is a reduction in the scorch time (t_s) and the optimal vulcanization time (t_{90}), and there is no reversion time. It was found that with an increase in the content of additives from 0.4 to 0.8 wt.h, there is an increase in the conditional tensile strength with a simultaneous decrease in relative elongation, associated with an increase in the number of chemical cross-links formed during the interaction of blocked diisocyanates with rubber. For rubbers with additives, tear resistance increases – up to 60,3–100,9 kN/m, twice as compared to the control sample.

Keywords: blocked isocyanates, 2-isocyanato-4-phenylcarbamidotoluene, 2,4-diphenylcarbamidotoluene, rubber, elastic-strength properties.

Введение

Современная промышленность выпускает широкий ассортимент изделий из резины. Самым массовым изделием из резин являются автомобильные шины. Качество шин напрямую зависит от рецептуры резиновых смесей, конструкции шин и всего технологического процесса производства шин. Анализ результатов эксплуатационных испытаний шин показывает, что до 50 % легковых радиальных шин выходят из эксплуатации из-за разрушений брекера, поскольку протектор имеет небольшую толщину и миграция влаги в зону брекера наиболее вероятна. Работоспособность брекера определяется адгезионными свойствами металлокорда и обкладочных резин. Резиновые смеси, из которых изготавливаются брекеры автомобильных шин должны иметь высокие упруго-прочностные свойства и адгезионную прочность к металлокорду.

В промышленности в качестве промотора адгезии применяют импортный продукт Манобонд-680 С. В то же время известно, что Манобонд-680 С оказывает неблагоприятное влияние на старение резин, так как ионы металлов, входящие в состав Манобонда-680 С, ускоряют процессы окисления. Для заме-

ны импортного нафтената кобальта разработаны отечественные кобальтосодержащие промоторы на основе фракций солей жирных кислот, такие как модификатор КС, дисолен К, кобальт-бор-содержащие добавки [1–5].

Известно, что в случае систем на основе солей металлов переменной валентности (кобальта, никеля) практически всегда проявляется негативное воздействие на комплекс технологических (повышение вязкости, ухудшение вулканизационных характеристик резиновых смесей) и физико-механических свойств резин (понижение модульности, устойчивости к тепловому старению, повышение гистерезисных потерь). Для решения проблем применяются различные модифицирующие системы (гексахлорксилол совместно с первичными ароматическими аминами и азометинами, тиокоты и др.), которые влияют на процесс формирования граничного слоя латунь-резины и позволяют снизить содержание кобальта [6–13].

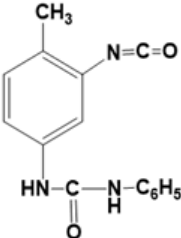
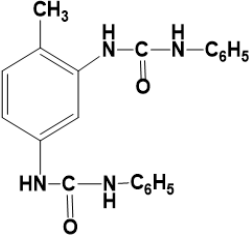
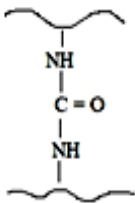
Объекты и методы исследования

Целью данной работы было исследование влияния добавок на основе полиизоцианата в качестве альтернативы существующих промышленных аналогов на вулканизационные и упругопрочностные свойства резин на основе каучука СКИ-3.

Были синтезированы блокированные изоцианаты: 2,4-дифенилкарбамидотолуол (ДФКТ), 2-изоцианато-фенилкарбамидотолуол (ИФКТ) и модифицированный полиизоцианат (МПИЦ) (табл. 1). Структура добавок представлена в табл. 1.

Таблица 1

Структура добавок

2-изоцианато-фенилкарбамидотолуол	2,4-дифенилкарбамидотолуол	модифицированный ПИЦ
		

В ходе работы был изготовлен ряд резиновых смесей на основе СКИ-3. Смеси готовились в одну стадию в резиносмесителе «Brabender» при начальной температуре 60 °С, при числе оборотов роторов 60 об/мин, в соответствии с рецептурой и режимом смешения. В резиновые смеси 2–11 вводились синтезированные продукты, содержание которых варьировалось от 0,4 до 1,2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Количество адгезионных добавок в промышленных рецептурах эластомерных композиций находится в интервале 0,5–1,0 мас. ч. В образцах 1–10 использовался стандартный промотор адгезии на основе солей кобальта – Манобонд-680 С. Для сравнения был изготовлен контрольный образец без промотирующих добавок.

Определение вулканизационных характеристик проводили на реометре «Monsanto» при $T = 151\text{ °C}$ в течение 60 мин. Обработку реометрических кривых проводили по ГОСТ Р 54547-2011. Для определения условной прочности и относительного удлинения при разрыве, а также сопротивление раздиру использовали разрывную машину Zwick/Roell/BT1-FR2.5TH.140. Показатели рассчитывали по ГОСТ 270-75. Твердость по Шору А определяли на твердометре ТН-200 по ГОСТ 263-75. Определение сопротивления раздиру (серповидные образцы) по ГОСТ 262-93.

Обсуждение результатов

Наполненная эластомерная композиция представляет собой микрогетерогенную, гетерофазную систему. Введение промоторов способствует повышению физико-механических и эксплуатационных свойств резин, так как их наличие оказывает влияние на процессы вулканизации резин и на их свойства. Реометрические кривые для образцов № 0-3 представлены на рис. 1. У образцов, содержащих добавки на основе ПИЦ, характер реометрических кривых отличается. На реограммах четко прослеживается плато вулканизации (достигается равновесный крутящий момент). По сравнению с образцами резиновых смесей на основе ДФКТ для образцов 7–10 наблюдается сокращение времени подвулканизации (t_s) и оптимального времени вулканизации (t_{90}), что возможно связано с тем, что добавки действуют как ускоритель, так как известно, что производные мочевины используют в качестве вторичных ускорителей.

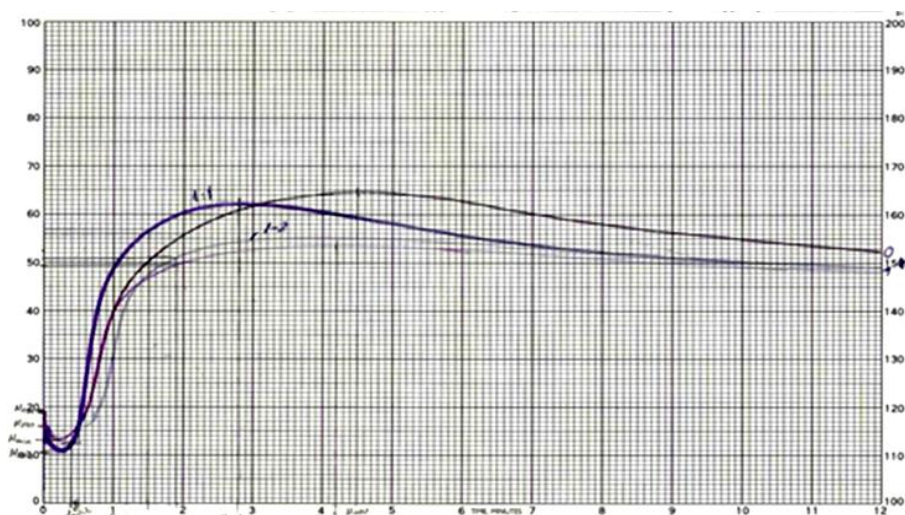


Рис. 1. Реометрические кривые резиновых смесей № 0-3

Оптимальное время вулканизации для всех образцов составило 30 мин. У образцов 0-2 присутствует время реверсии, что характерно для изопреновых каучуков, а для композиций с добавками 4–10 время реверсии t_z отсутствует. Это можно объяснить тем, что добавки действуют как стабилизаторы и препятствуют деструкции основных цепей вулканизаторов. Отсутствие времени реверсии желательно для массивных изделий (например, автомобильных покрышек), поскольку за счет реверсии может произойти перевулканизация наружных слоев и недовулканизация внутренних.

Для полученных образцов определяли упругопрочностные свойства по показателям условной прочности при разрыве, относительного удлинения при разрыве и относительного остаточного удлинения; твердости, адгезионной прочности связи между резиной и единичной нитью латунированного металлокорда 9L/27. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

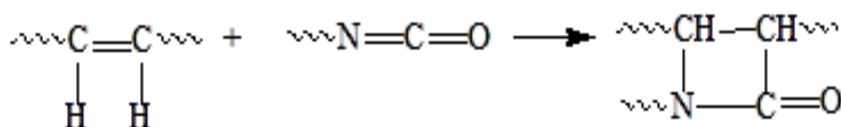
Таблица 2

Результаты испытаний резин

№ смеси	Содержание добавки, мас. ч	σ_p , МПа	$\varepsilon_{отн}$, %	$\varepsilon_{ост}$, %	Сопротивление раздиру, кН/м	Твердость, ед. Шора А	Адгезионная прочность, кг
0	—	9,6	500,0	56,0	49,9	67,0	20,6
1	0,4 манобонд	14,9	503,0	58,0	100,9	60,0	23,7
2	0,4 ДФКТ	10,7	400,0	26,0	61,8	62,0	21,0
3	0,4 ИФКТ	13,0	473,0	18,0	63,5	62,0	24,1
4	0,8 ДФКТ	12,6	380,0	22,0	78,7	63,0	25,2
5	0,8 ИФКТ	13,8	417,0	15,0	78,6	56,0	26,1
6	1,2 ДФКТ	13,2	227,0	20,0	78,1	66,0	25,3
7	1,2 ИФКТ	13,8	375,0	12,7	81,9	61,0	27,5
8	0,4 МПИЦ	18,9	352,0	33,6	74,6	80,7	23,9
9	0,8 МПИЦ	16,7	344,0	21,6	65,0	80,6	9,6
10	1,2 МПИЦ	16,4	340,0	21,6	60,3	82,0	18,0

Исследование влияния содержания добавок показывает, что с увеличением содержания добавок с 0,4 до 0,8 мас. ч., наблюдается возрастание условной прочности при разрыве при одновременном уменьшении относительного удлинения. Так, для резин с 2-изоцианато-4-фенилкарбамидтолуолом и 2,4-дифенилкарбамидтолуолом условная прочность монотонно возрастает с 13,0 МПа до 14,0 МПа для ИФКТ, с 12 МПа до 13,5 МПа для добавки на основе ДФКТ.

Наблюдаемые результаты могут быть связаны с увеличением числа химических поперечных связей, образующихся при взаимодействии блокированных диизоцианатов с каучуком. Изучение механизма реакций, блокированных изоцианатов в полимерных средах затруднено многокомпонентностью системы. В резиновых смесях присутствует вулканизующая система, состоящая из серы, ускорителя, активатора и замедлителя вулканизации. Очевидно, происходит сшивание молекулярных цепей каучука через бифункциональное длинноцепочечное соединение с термически стабильными связями.



В то же время для резин в присутствии МПИЦ характер кривых изменения условной прочности при разрыве отличается: наблюдается экстремальная зависимость условной прочности при разрыве (табл. 2). Так, при содержании 0,4 мас. ч добавки она возрастает до 19 МПа, а далее при содержании добавки 0,8 мас. ч. снижается до 16,5 МПа. Можно предположить, что синтезированная добавка менее стабильна при повышенных температурах и в процессе вулканизации подвергается интенсивной деструкции с образованием большего числа поперечных связей, чем в присутствии добавок ИФКТ иДФКТ. Можно предположить, что температура разблокирования изоцианатных групп у МПИЦ происходит при более низкой температуре, чем у других добавок (ИФКТ иДФКТ) за счет меньшего электроноакцепторного потенциала. Из работ Бадамшиной Э.Р. известно, что температура распада аддуктов ТДИ с различными производными фенола находится в интервале 160–200 °С в зависимости от строения [14].

Образование более плотной пространственной сетки вулканизатов в присутствии МПИЦ косвенно подтверждается увеличением твердости полученных образцов, которая возрастает по сравнению с контрольным на 25 %, по сравнению ИФКТ иДФКТ на 35 %.

В процессе эксплуатации при деформации на поверхности шин могут возникать и разрастаться дефекты, связанные с механическими повреждениями (порезы, надрывы и т.п.). Они вызывают локальное перенапряжение в деформируемом материале, приводящее к потере прочности. В связи с этим определяли показатель сопротивления раздиру в кН/м, равный отношению нагрузки, вызывающей полное разрушение образца по месту искусственно созданного участка разрушения, к первоначальной толщине образца. Получаемый показатель является условным, поскольку трудно рассчитать напряжения сложного напряженного состояния резин при раздире, и характеризует сопротивление материала разрушению на участке с местной концентрацией напряжения.

Данные рис. 2 показывают, что у резин с добавками заметно повышается сопротивление раздиру вулканизатов – до 60,3–100,9 кН/м, по сравнению с контрольным образцом – 49,9 кН/м. Это может быть связано с улучшением микрогетерогенной структуры вулканизатов: одинаковая длина участков молекулярных цепей, заключенных между узлами сетки; равномерное распределение связей по объему вулканизатов, которые обеспечивают рассеивание напряжений и тем самым снижают интенсивность роста трещин.

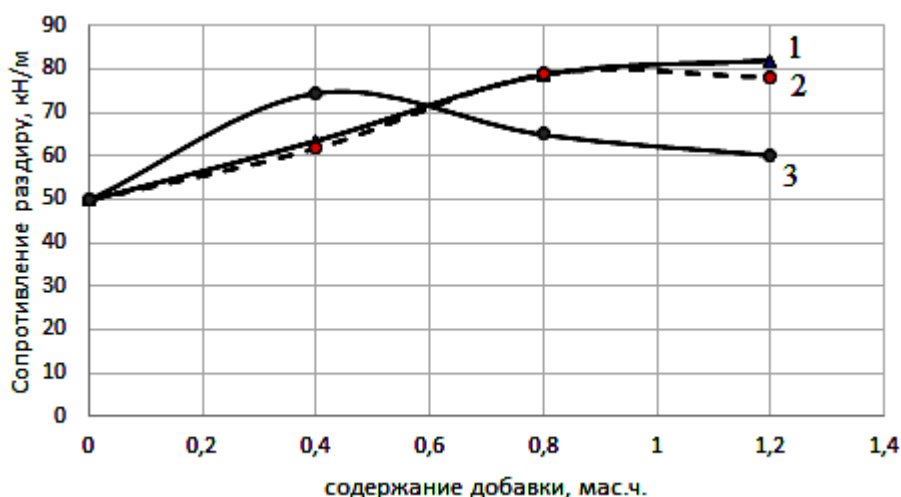


Рис. 2. Зависимость сопротивления раздиру от содержания добавок: 1 – 2-изоцианато-4-фенилкарбамидтолуол; 2 – 2,4-дифенилкарбамидтолуол; 3 – модифицированный ПИЦ

В ходе проведенных исследований было выявлено общее повышение адгезионной прочности к металлокорду резиновых смесей с добавками. Для добавок ИФКТ иДФКТ адгезионная прочность повышается с 21,0 до 26,1 кг. В то же время данная зависимость для МПИЦ носит сложный характер. При содержании добавки 0,4 мас. ч. прочность сначала достигает максимальных величин и составляет 23,9 кг, а далее резко уменьшается до 9,3 кг. При повышении содержания добавки до 1,2 мас. ч данная величина

вновь возрастает до 18 кг. Это можно объяснить диффузионным характером адгезии резины к металлокорду. Согласно представленному выше предположению об образовании более плотной сетки пространственных связей вулканизатов в присутствии МПИЦ, этого следовало ожидать: поперечные связи усложняют процессы формирования переходного диффузионного слоя оптимальной толщины на границе резина-металлокорд. В целом МПИЦ негативно влияет на структуру и плотность образующейся пространственной сетки вулканизатов и на упруго-прочностные и адгезионные свойства резин.

Заключение

В результате исследований установлено, что введение добавок оказывает влияние на структуру образующейся сетки пространственных связей вулканизатов. В большей степени данный эффект проявился для добавки МПИЦ, что привело к изменению протекания процессов диффузии внутри материала и в целом ухудшило адгезионные и упруго-прочностные показатели резин по сравнению с ИФКТ иДФКТ.

Результаты исследования влияния добавок на основе изоцианатов на комплекс свойств резин на основе каучука СКИ-3 показали, что условная прочность при разрыве повышается на 25 %, твердость на 25–35 %, сопротивление раздиру на 40 %, относительное удлинение снижается на 30 %.

Использование синтезированной добавки МПИЦ свыше 0,8 мас. ч оказывает негативное влияние на упруго-прочностные свойства вулканизатов по сравнению с ИФКТ иДФКТ.

Библиография

1. Шишкина Н.Н., Закирова Л.Ю., Самуилов Я.Д. Использование добавок на основе карбамида в резиновых смесях как агентов полифункционального действия // *Каучук и резина*. 2020. Т. 79, № 4. С. 198–202.
2. Портной Ц.Б., Ликумович А.Г., Охотина Н.А., Мохнаткина Е.Г., Ильясов Р.С. Особенности модифицирующего действия кобальтсодержащих промоторов в резиновых смесях для металлокордного брекера шин // *Каучук и резина*. 2004. № 2. С. 25.
3. Охотина Н.А., Нигматуллина А.И., Савельчев А.П., Мохнаткин А.М., Кузнецова О.А. Олигомерный кобальтсодержащий промотор адгезии для металлокордного брекера шин // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. № 14. С. 134–137.
4. Chen Y., Chen Y., Schlarb J.L. Steel Cord–Rubber Adhesion with SEM/EDX // *Tire Sci. and Technol.* 2018. V. 46, N 1. P. 27–37.
5. Кротова О.А., Касперович А.В., Шашок Ж.С., Стоянов О.В. Модифицированный кремнекислотный наполнитель как промотор адгезии резины к металлокорду // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2017. № 6. С. 31–36.
6. Фазылова Д.И., Зенитова Л.А., Палютин Ф.М. Уретановые адгезивы на основе продукции ОАО «Казанского завода СК» // *Вестник Казанского технологического университета*. 2006. № 2. С. 176–179.
7. Кандырин К.Л., Потапов Е.Э. Промоторы адгезии резин к металлокорду, содержащие гексаклор-п-ксилол // *Каучук и резина*. 1998. № 3. С. 30–32.
8. Шевцова К.В., Писаревская Т.В. Сравнительная характеристика адгезионноактивных модификаторов в составе резин для обрезинки полиамидного корда // *Вопросы химии и химической технологии*. 2011. № 6. С. 92–97.
9. Хамерланд Н., Шмурак И.Л., Евстратов В.Ф. Особенности формирования адгезионной связи резины с латунированным металлокордом в присутствии хлорпроизводных п-ксилола. М.: Феникс, 2002. 514 с.
10. Shishkina N.N., Zakirova L.Yu., Samuilov Ya.D. The effect of adhesive additives on the properties of isoprene rubber // *Key Engineering Materials*. 2019. V. 816. P. 255–259.
11. Патент RU 2380385 C2 Модификатор резин для изготовления резинометаллокордных изделий / Пучков А.Ф., Туренко С.В., Каблов В.Ф., Титов Н.В. Опубликовано: 27.01.2010 г. Бюл. № 3.
12. Патент RU 2036939 C1. Резиновая смесь / Бобров А.П., Ершов Е.А., Кокурина Н.А., Ниязашвили Г.А., Хомутинников А.В., Хохлов Н.В., Шварц А.Г., Шехтер В.Е. Опубликовано: 06.09.1995 г.
13. Hotaka T., Shikawa Y.I., K. Mori. Effect of Compound Ingredients on Adhesion between Rubber and Brass-Plated Steel Cord // *Rubber Chem. and Technol.* 2005. V. 78, N 2. P. 175–187.
14. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П. Уретаны как скрытые изоцианаты: кинетика и механизм обменных реакций с протонодонорными соединениями // *Высокомолекулярные соединения С*. 2002. Т. 44, № 9. С. 1643–1659.

О РОЛИ СЕРЫ КАК МОДИФИКАТОРА ПБВ ПРИ АНАЛИЗЕ КРИВЫХ ТЕЧЕНИЯ БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ

¹Шляпцева М.Д.*, ²Гордеева И.В., ²Горбатова В.Н.,
¹Пшихачева М.С., ³Зверева У.Г., ¹Наумова Ю.А.

¹МИРЭА-Российский технологический университет
²Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
³ООО «ЛЛК-Интернешнл»

*maria.shlyaptseva@ya.ru

Построены и проанализированы кривые течения битумных композиций, модифицированных бутадиен-стирольным термоэластопластом (БСТЭП) отечественного производства в комбинации с серой полимерной. Выявлены закономерности совместного влияния системы модификаторов БСТЭП-сера на реологическое поведение дорожных битумных материалов. Определены реологические константы: коэффициент консистенции K и индекс течения n при температурах испытания 40, 60 и 80 °C на основании аппроксимации экспериментальных данных согласно уравнению Оствальда де Ваала. Выявлено, что процесс термостатирования образцов, содержащих серу, приводит к повышению показателя консистенции, что свидетельствует о протекании процессов структурирования в полимерно-битумном материале.

Ключевые слова: полимерно-битумные композиции, кривые течения, модификаторы, сера, бутадиен-стирольный термоэластопласт, вязкость, реология.

SULFUR AS A PMB MODIFIER ACCORDING TO THE RESULTS OF THE ANALYSIS OF THE FLOW CURVES OF BITUMEN MATERIALS

¹Shlyaptseva M.D.*, ²Gordeeva I.V., ²Gorbatova V.N.,
¹Pshikhacheva M.S., ³Zvereva U.G., ¹Naumova Yu.A.

¹MIREA – Russian Technological University»
²N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
³LLC «LLK-International»

The flow curves of bituminous compositions modified with domestically produced styrene-butadiene thermoplastic elastomer (BSTEP) in combination with gray polymer are constructed and analyzed. Regularities of the joint influence of the BSTEP-sulfur modifier system on the rheological behavior of road bitumen materials are revealed. The rheological constants were determined: the consistency coefficient K and the flow index n at test temperatures of 40, 60 and 80 °C based on the approximation of experimental data according to the Ostwald de Waale equation. It was found that the process of temperature control of samples containing sulfur leads to an increase in the consistency index, which indicates the occurrence of structuring processes in the polymer-bitumen material.

Keywords: polymer-bitumen compositions, flow curves, modifiers, sulfur, styrene-butadiene thermoplastic elastomer, viscosity, rheology.

В настоящее время является общепринятым, что реологические свойства битумных вяжущих позволяют объективно и достоверно характеризовать эксплуатационные показатели материалов на их основе [1–3]. Введение за последние пять лет ряда стандартов в отечественную практику дорожного строительства (ГОСТы серии Р 58400, разработанные на основе стандартов международной системы объёмного проектирования асфальтобетонных смесей Supergrape), основанных на оценке реологических

свойств битумных вяжущих, являются наглядным тому подтверждением. При выполнении научных исследований данные о реологическом поведении вяжущих позволяют выявлять закономерности влияния рецептурно-технологических факторов на структуру битумных материалов, что в свою очередь, открывает возможности направленного регулирования комплекса их свойств [4–6].

В данной статье представлены результаты изучения реологического поведения полимерно-битумных вяжущих (ПБВ), содержащих систему модификаторов бутадиен-стирольный термоэластопласт (БСТЭП) – сера. В продолжение работ, направленных на оптимизацию составов данных ПБВ [7] и выявление механизмов модифицирующего действия данной системы модификаторов, выявление роли серы представляло научно-практический интерес в формировании структуры битумных материалов.

Объекты и методы исследования

В работе объектами исследования являлись модельные полимерно-битумные вяжущие. Для их изготовления был использован нефтяной дорожный битум марки БНД 100/130 («Лукойл-Нижегород-нефтеоргсинтез», Россия), характеристики которого приведены в *табл. 1*. Данная марка рекомендована для применения в климатических зонах со среднемесячной зимней температурой от -20 до $+5$ °С.

Таблица 1

Основные физико-химические свойства битума БНД 100/130

Показатель	Значение	Метод испытания
Глубина проникновения иглы при 25 °С, 0,1 мм	91–130	ГОСТ 11501
Температура размягчения по кольцу и шару, °С	43	ГОСТ 11506
Температура хрупкости по Фраасу, °С	–17	ГОСТ 11507

Изученные образцы отличались содержанием полимерной серы (0, 0,5, 1, 3 и 5 мас. ч на 100 мас. ч термоэластопласта) при постоянной концентрации БСТЭП марки ДСТ Л 30-01 (ОАО «Воронежсинтезкаучук», Россия) 3,3 % мас. в общем составе ПБВ.

Изготовление полимерно-битумных композиций осуществляли в лабораторных условиях с помощью гомогенизатора ИКА в течение 30 мин при скорости 8000 об/мин: в предварительно разогретый до 175 °С битум последовательно вводили БСТЭП, затем серу. Далее материал направляли на динамическое (лопастная верхнеприводная мешалка, 1,5 ч, 400 об/мин, 175 °С) и статическое дозревание (термошкаф, 6 ч, 175 °С).

Для интенсификации физико-химических процессов взаимодействия серы с компонентами модельных ПБВ, полученные образцы через 7 суток подвергали дополнительно термостатированию при $T=180$ °С в течение 0,5 ч.

Исследования реологических характеристик проводили на реометре динамического сдвига SmartPave 101 («Anton Paar», Австрия). При проведении испытаний применяли измерительную систему «плоскость-плоскость» с рабочим зазором 2 мм. Испытания проводили при температурах 40, 60, 80 °С. Диапазон скоростей сдвига составлял $\dot{\gamma} = 0,01\text{--}10$ с⁻¹, верхний предел данного параметра при проведении испытаний был ограничен наличием эффекта «срыв струи».

Результаты и их обсуждение

Для описания особенностей реологического поведения битумных композитов были построены кривые течения (*рис. 1–2*), представляющие собой зависимости напряжения сдвига τ и вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ в двойных логарифмических координатах [6, 8, 9].

В качестве примера на *рис. 1* приведены кривые течения, полученные при температуре испытания 60 °С, для образцов ПБВ с различным содержанием серы до (*рис. 1а*) и после (*рис. 1б*) термостатирования.

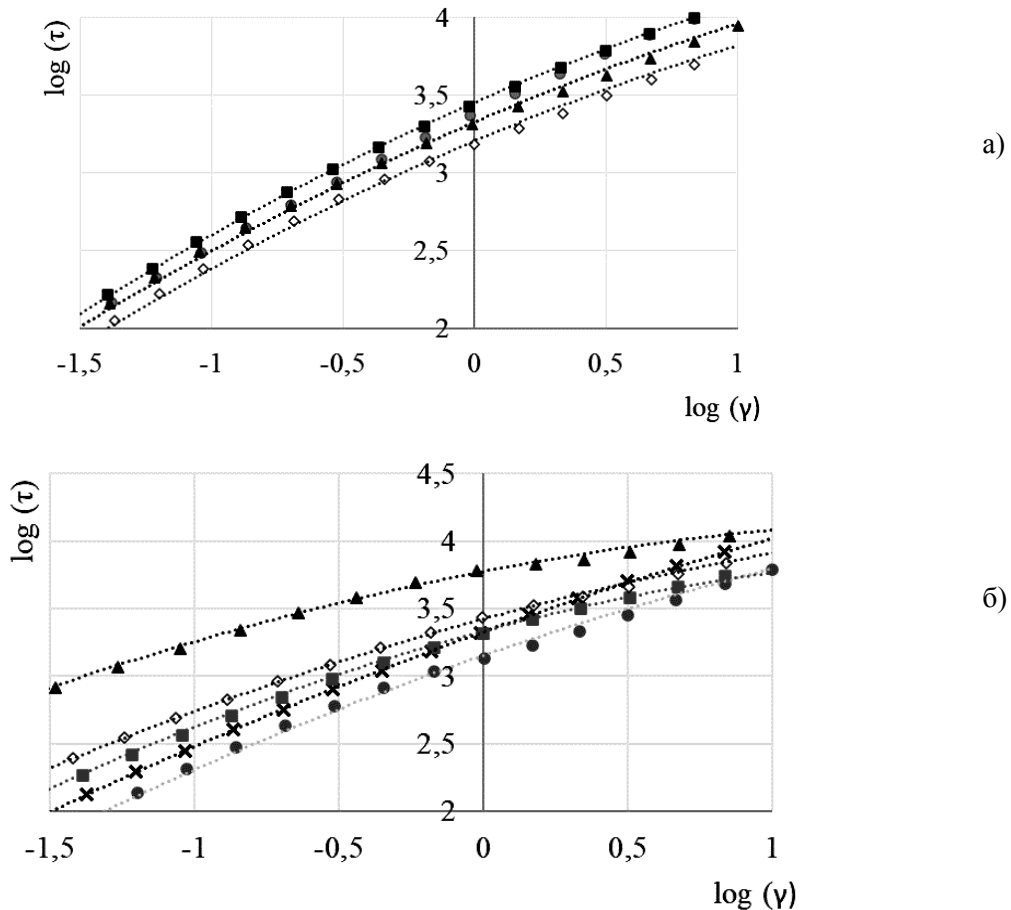
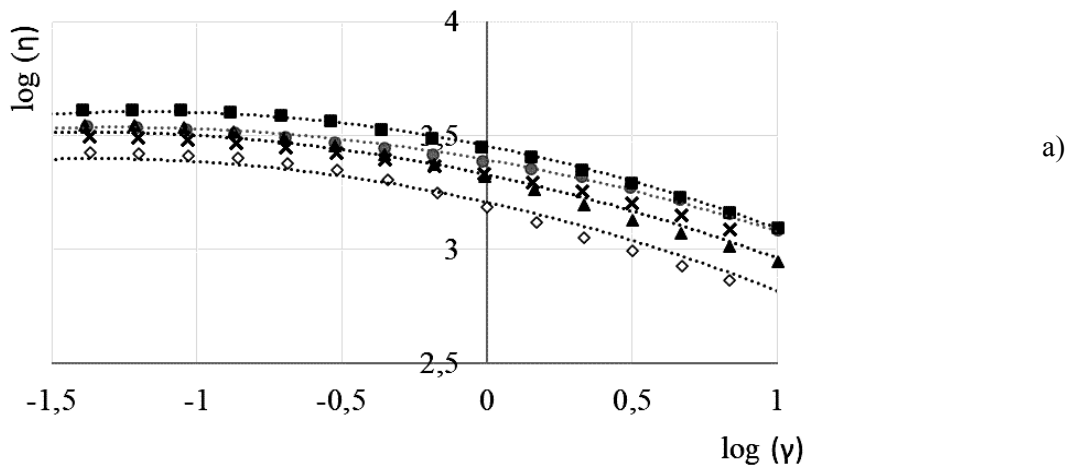
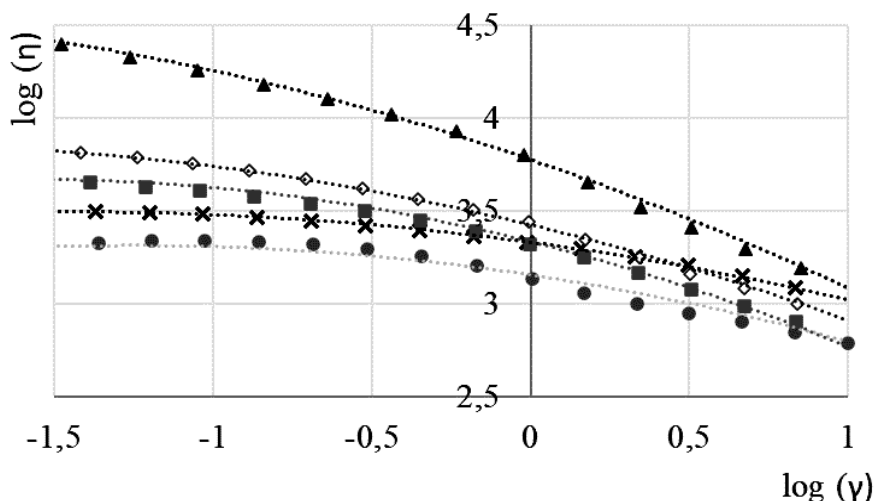


Рис. 1. Кривые течения при $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ для образцов ПБВ, отличающихся содержанием серы: $\times$ – 0 %; $\bullet$ – 0,5 %; $\blacksquare$ – 1 %; $\diamond$ – 3 %; $\blacktriangle$ – 5 % до (а) и после (б) термостатирования

Согласно результатам, приведенным на рис. 1, исследуемые образцы ПБВ относятся к неньютоновским псевдопластическим жидкостям. При анализе зависимости вязкости от скорости сдвига (рис. 2) отмечено, что кривые течения немодифицированного серой ПБВ при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в наименьшей степени отклоняются от поведения идеальной жидкости или жидкости Ньютона–Стокса, подчиняющейся закону Ньютона. Реологическое поведение полимерно-битумного композита в выбранном температурном интервале определяется концентрацией модифицирующих добавок в системе битум-БСТЭП-сера (рис. 1 и 2). Причём более заметное отклонение от поведения идеальной жидкости проявляется для образцов, модифицированных серой после процесса термостатирования.





б)

Рис. 2. Зависимость вязкости η от скорости сдвига γ при $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ для образцов ПБВ, отличающихся содержанием серы: $\times$ – 0 %; $\bullet$ – 0,5 %; $\blacksquare$ – 1 %; $\diamond$ – 3 %; $\blacktriangle$ – 5 % до (а) и после (б) термостатирования

Количественную оценку особенностей реологического поведения образцов битума и модельных ПБВ в зависимости от содержания серы и наличия процедуры их термовыдержки проводили путём определения реологических констант n и K на основании обработки массива полученных данных с использованием уравнения Оствальда-Ваале (1):

$$\tau = K \left(\frac{dv}{dr} \right)^n, \quad (1)$$

где τ – напряжение сдвига, (dv/dr) – скорость сдвига, n – индекс течения, характеризующий степень неньютоновского поведения материала; K – коэффициент консистенции.

Для описания зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига использовали математическую модель (2):

$$\ln \tau = a + b \cdot \ln(\gamma), \quad (2)$$

где $a = \ln K$; $b = n$.

Обобщенные результаты по определению реологических констант для изученных битумных материалов приведены на рис. 3 и в табл. 2. В настоящее время считается [10–15], что модифицирующее действие серы в ПБВ обусловлено комплексом физико-химических процессов ее взаимодействия как с компонентами битума, так и полимерным модификатором. Для выявления направленности действия серы как модификатора ПБВ большее внимание в работе уделялось оценке и характеру изменения коэффициента консистенции.

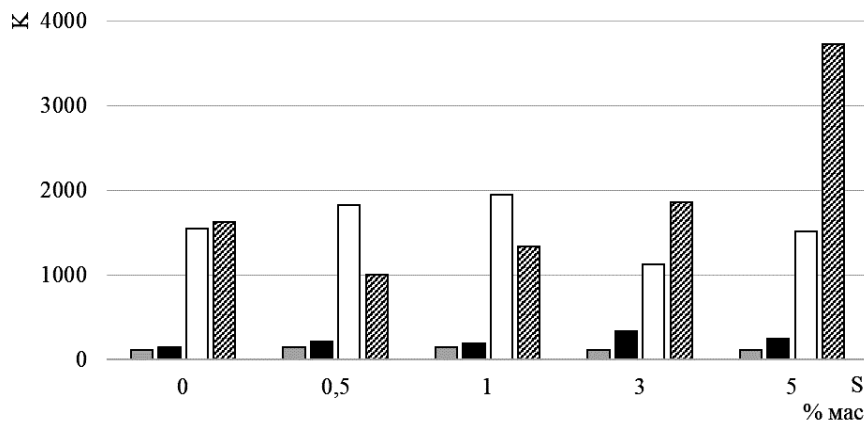


Рис. 3. Влияние содержания серы и термостатирования на коэффициент консистенции битумных вяжущих при $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$: битум – $\square$ $\blacksquare$; ПБВ – $\square$ $\hatched$ (до и после термостатирования)

Таблица 2

Влияние содержания серы и термостабилизации на индекс течения n образцов битума и ПБВ

Образец		Индекс течения п					
		до термостабилизации			после термостабилизации		
		Температура, °С					
Основа	Сера, мас. ч	40	60	80	40	60	80
Битум	0	0,65	0,89	0,87	0,62	0,82	1,08
	0,5	0,65	0,86	0,97	0,63	0,84	0,99
	1	0,64	0,87	0,88	0,65	0,84	1,09
	3	0,62	0,89	0,97	0,60	0,80	0,94
	5	0,60	0,88	1,03	0,65	0,85	0,94
ПБВ	0	0,79	0,78	0,81	0,71	0,76	0,80
	0,5	0,78	0,78	0,84	0,76	0,78	0,80
	1	0,72	0,75	0,80	0,64	0,68	0,71
	3	0,71	0,72	0,73	0,60	0,63	0,68
	5	0,65	0,66	0,70	0,56	0,62	0,67

На первом этапе проводился анализ влияния серы на показатель K образцов битума и полимерно-битумного материала. Обнаружено, что в изученном диапазоне концентраций серы для неподвергнутых стадии термостабилизации образцов наблюдается экстремальный характер изменения данного показателя. Наибольшие значения K присущи образцам битума и полимерно-битумного материала, содержащим серу из расчета: 1 мас. ч. серы на 100 мас. ч. СБС (дозировка ТЭПа в ПБВ составляла 3,3 % мас.). После этапа термостабилизации данная тенденция сохраняется только для битума, однако, максимальные значения K уже смещаются с области дозировки серы – 3 мас. ч. серы на 100 мас. ч. СБС. Для термостатированного полимерно-битумного материала характерна принципиально иная картина: с введением серы (0,5–1,0 мас. ч.) после значимого понижения коэффициента консистенции по сравнению с базовой системой наблюдается его рост почти в 2 раза.

Следует обратить внимание, что для образцов битума во всем диапазоне дозировок серы процесс термостабилизации вызывает повышение K . Для оценки скорости нарастания вязкости был рассчитан коэффициент r :

$$r = K_T/K_H, \quad (3)$$

где K_H и K_T – коэффициенты консистенции образца до и после термостабилизации, соответственно.

Наблюдаемый рост r от 1,2 до 2,9 при увеличении содержания серы (0–3 мас. ч.) в образцах битума позволяет отметить, что чем выше концентрация серы, тем более структурированным становится исходный битум.

Для образцов ПБВ изменение коэффициента K носит иной характер после процедуры термостатирования: при содержании серы 0,5 и 1,0 мас. ч во всех температурных диапазонах построения кривых течения наблюдалось снижение коэффициента K в сравнении с базовым составом, при переходе к более высоким концентрациям серы (3–5) значения r были $> 1,0$ и составили 1,6–2,5.

Анализ изменений показателя индекса течения позволил выявить следующие тенденции: с ростом температуры испытания значения n увеличиваются; после термостабилизации для образцов одного состава величина индекса снижается, при этом для полимерно-битумных материалов интенсивность изменения n определяется концентрацией серы.

Заключение

В работе проведена оценка направленности действия серы на битумные и полимерно-битумные композиции с точки зрения анализа реологического поведения материала. Обобщая полученные данные, можно отметить, что наиболее информативным показателем на данном этапе работы, отражающим роль серы в формировании структуры ПБВ, можно рассматривать коэффициент консистенции.

Выявленный характер изменения K исследованных образцов, в зависимости от содержания серы в битуме и в системе битум-БСТЭП до и после проведения процедуры термостатирования, позволяет говорить о химическом взаимодействии серы как с компонентами битума, так и полимерно-битумного

материала. Согласно данным [11–15], сера, обладая высокой химической активностью по отношению к углеводородам битума, в зависимости от температуры, состава и структуры компонентов битумных фракций, способствует протеканию химических превращений структурирующей и полимеризационной направленности. Известно [16], что процесс вулканизации ненасыщенных каучуков в присутствии серы или серосодержащих вулканизующих агентов сопровождается нарастанием вязкости эластомерных материалов по мере формирования вулканизационной сетки. Тенденции изменения коэффициента консистенции образцов (на основе битума и системы битум – БСТЭП) в зависимости от концентрации серы, до и после термостабилизации, связанные в ростом K при введении серы в исследованном диапазоне концентраций, предполагает протекание химических процессов между серой и компонентами полимерно-битумного материала, приводящие к образованию в нем сетчатых структур.

Библиография

1. Гуреев А.А., Тюкилина П.М. Об эволюции нормативных требований к реологическим характеристикам дорожных вяжущих в России // *Химия и технология топлив и масел*. 2021. № 1 (623). С. 46–48.
2. Gorbatova V., Gordeeva I., Dudareva T., Krasotkina I., Nikolskii V., Naumova Y. Rheological properties of bitumen with powder rubber modifier obtained by high-temperature shear grinding // *Proceedings of EECCE 2020. Energy, Environmental and Construction Engineering*. Cham, 2021. P. 475–485.
3. Behnood A., Gharehveran M.M. Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders // *Europ. Polym. Journ.* 2018. V. 112. P. 766–791.
4. Porto M., Caputo P., Loise V., Eskandarsefat S., Teltayev B.B., Rossi C.O. Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances // *Appl. Sci.* 2019. V. 9, N 4. P. 742.
5. Ezzat E.N., Abed A.H. Enhancement rheological properties of asphalt binder modified with hybrid polymers according to Superpave system // *Materials Today Proceedings*. 2020. V. 20. P. 572–578.
6. Gordeeva I.V., Naumova Y.A., Nikol'skii V.G., Krasotkina I.A., Dudareva T.V. Analysis of flow curves of modified bitumen composites // *Polymer Science. Series D*. 2020. V. 13, N 2. P. 151–156.
7. Polonik V.D., Kukleva A.S., Avdeev N.D., Shlyaptseva M.D., Kotova S.V., Nikol'skii V.G., Gordeeva I.V. The results of the compromise task solution directed for development of polymer-modified binder // *Key Engineering Materials*. 2021. V. 899 KEM. P. 67–72.
8. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2010. 560 с.
9. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М.: КолосС, 2003. 312 с.
10. Агаянц И.М. Азы статистики в мире химии. Обработка экспериментальных данных. СПб.: НОТ, 2015. 618 с.
11. Гохман Л.М. Дорожный полимерасфальтобетон. М.: Экон-Информ, 2017. 477 с.
12. Дошлово И., Калапов А. Новые дорожные битумы на основе органического вяжущего, модифицированного технической серой и полимерными добавками // *Вестник ИрГТУ*. 2015. № 11 (106). С. 107–111.
13. Галдина В.Д. Серобитумные вяжущие: монография. Омск: СибАДИ, 2011. 124 с.
14. Теляшев И.Р. Исследование закономерностей процесса взаимодействия тяжелых нефтяных остатков с элементной серой: автореф. дис.... канд. тех. наук: 05.17.07; Уфимский государственный нефтяной технический университет. Уфа, 2001. 24 с.
15. Горбик Г.С. Структура и свойства модифицированного серобитумного вяжущего для дорожного строительства: дис. канд. техн. наук: 05.23.05; Пензенский государственный университет архитектуры и строительства. Пенза, 2006. 179 с.
16. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истек, 2009. 502 с.

Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»

Для публикации в журнале «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» принимаются статьи на русском или английском языках, содержащие результаты актуальных фундаментальных и прикладных исследований, передовых наукоемких технологий, научных и научно-методических работ.

1. Основные документы, необходимые для публикации

1.1. Один экземпляр статьи в бумажном виде и на электронном носителе отдельным файлом (на диске); на наклейке диска (дискеты) (обязательно!) указываются фамилия автора (авторов) и название статьи.

1.2. Полные сведения об авторе (авторах) на русском и английском языках в бумажном виде и в электронном варианте, оформленном отдельным от статьи файлом, который включает в себя следующие данные:

- фамилия, имя, отчество (полностью) каждого автора;
- место работы (наименование организации), ученая степень, ученое звание, должность каждого автора;
- контактные телефоны, почтовый индекс и адрес, адрес электронной почты (e-mail) каждого автора.

1.3. Сопроводительное письмо на бланке учреждения, где выполнена работа.

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

1.5. Акт экспертизы о возможности опубликования в открытой печати – для физико-математических, химических, биологических, технических, экономических наук и науки о земле.

1.6. Справка об учебе в аспирантуре или докторантуре для аспирантов и докторантов.

1.7. «Лицензионный договор» (один на авторский коллектив) в 2-х экз. Без Договора статья не будет опубликована. Текст Договора размещен на сайте журнала «Известия КБГУ».

2. Правила оформления статьи

2.1. Объем статьи – в пределах 15 страниц формата А4, интервал – 1,5, размер шрифта Times New Roman Cyr 14 пт; поля страницы: слева – 3 см, справа – 1 см, сверху – 2,0 см, снизу – 2,5 см.

Краткие сообщения – в пределах 4 машинописных страниц, включающих не более 2 рисунков и 2 таблиц.

2.2. Статья должна включать:

- индекс УДК (универсальная десятичная классификация) в верхнем левом углу;
- название статьи (на русском и английском языках);
- фамилию, имя, отчество автора (авторов) (на русском и английском языках);
- реферат статьи (до 500 знаков) (на русском и английском языках);
- ключевые слова (5–7 слов на русском и английском языках);
- текст статьи, отражающий цель исследования, методы работы, собственно исследования, конкретные выводы;
- литературу (в библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте; номер источника в тексте указывается в квадратных скобках – автоматическая нумерация ссылок не допускается);
- подпись автора (авторов).

2.3. Иллюстрации к статье (рисунки, фотографии) должны быть черно-белыми, четкими (разрешение не менее 300 dpi, расширение *.jpg) и вставлены в текст. Обычный размер иллюстраций – не более половины листа А4. Формулы и символы помещаются в текст с использованием редактора формул Microsoft Education. Таблицы вставляются в текст; ссылки на рисунки и таблицы обязательны; названия таблиц и подписи подписей обязательны.

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

Самарский А.А., Гулин А.В. Устойчивость разностных схем. М.: Наука, 1973. 210 с.

Интегральные схемы: Принципы конструирования и производства / под ред. А.А. Колосова. М.: Сов. радио, 1989. 280 с.

статья из книги, сборника, журнала

Петренко В.И., Доготь А.Я. Пневмогидравлический кавитационный процесс // Геодинамические основы прогнозирования нефтегазоносности недр: тезисы докладов 1-й Всесоюзной конференции. М., 1988. Ч. 3. С. 616–617.

Хлынов В.А. Общегосударственное планирование рыночной экономики: Опыт Японии // Экономист. 1994. № 4. С. 89–94.

Базаров А.Ж. О некоторых нелокальных краевых задачах для модельных уравнений второго порядка // Известия вузов. Математика. 1990. Т. 2, № 3. С. 11–15.

диссертации и авторефераты диссертаций

Ерков С.А. Формирование художественного восприятия произведений изобразительного искусства на уроках изобразительного искусства в 5, 6 классах средней общеобразовательной школы: дисс... канд. пед. наук. М., 2006. 184 с.

Вахромов Е.Е. Психологические особенности самоактуализации подростков с отклоняющимся поведением: автореф. дисс... канд. психол. наук. М., 2003. 30 с.

При несоблюдении указанных правил редакция оставляет за собой право не публиковать статью.

3. Порядок рецензирования

3.1. Рукопись направляется на рецензирование ведущим специалистам в данной области (внешнее и внутреннее рецензирование).

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

3.2. По результатам рецензирования редколлегия принимает решение о целесообразности опубликования материала, о чем дополнительно сообщается автору.

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

Адрес ИПЦ КБГУ: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

E-mail: rio@kbsu.ru, izvestia_kbsu@mail.ru. E-mail-адрес защищен от спам-ботов, для его просмотра у вас должен быть включен Javascript.

Ответственный секретарь редакции – **Долбин Игорь Викторович**.

После положительного решения редколлегии о публикации статьи в журнале «Известия КБГУ» автор (или авторы) статьи перечисляет на р. сч. КБГУ плату из расчета 400 руб. (в т.ч. НДС) за страницу рукописи.

Назначение платежа: редакционно-издательские услуги («Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1. В стоимость входят расходы по доставке журнала по территории России. Автор (или авторы) статьи получает 2 экземпляра журнала бесплатно.

Для выкупа дополнительных номеров журнала необходимо передать в редакцию (ИПЦ КБГУ) письмо-заявку с указанием номера и количества экземпляров журнала и перечислить на р. сч. КБГУ плату из расчета 400 руб. (в т.ч. НДС) за один экземпляр журнала с назначением платежа: редакционно-издательские услуги (за журнал «Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1.

Реквизиты КБГУ для платежей:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова» (КБГУ)

Почтовый и юридический адрес:

360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Телефон: 42-25-60,

Voice/fax: +7(495) 3379955

Телетайп: 257245 «Альфа»

E-mail: bsk@kbsu.ru

ОКПО 02069510

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 83401000000

ОКЭВД 80.30.1

ОКОПФ 72

ОКФС 12

Банковские реквизиты:

Получатель:

ИНН 0711037537/ КПП 072501001

Отдел № 1 УФК по Кабардино-Балкарской Республике (0401 КБГУ л/с 20046Х17540)

Банк получателя:

ГРКЦ НБ Кабардино-Балкарск. Респ. Банка России г. Нальчика

БИК 048327001

Р/с 40501810100272000002

КБК 00000000000000000130

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

Стоимость журнала по подписке, согласно Каталогу «Пресса России», с учетом расходов по доставке журнала по территории России, составляет 378 руб. (в т.ч. НДС).

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

ТОМ XIII, № 1, 2023

Редактор *Л.М. Хакулова*
Компьютерная верстка *Е.Л. Шериевой*
Корректор *Л.А. Скачкова*

В печать 27.03.2023. Формат 60x84 ¹/₈.
15,81 усл.п.л. 16,0 уч.-изд.л.
Дата выхода в свет 30.03.2023.

Адрес издателя: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173,
Кабардино-Балкарский государственный университет.

Печать трафаретная. Бумага офсетная.
Тираж 1000 экз. Заказ № 468

Адрес типографии: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173,
Кабардино-Балкарский государственный университет.
Производственно-техническое управление. Полиграфический участок