ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

TOM XI, № 2, 2021

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

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

Редакционная коллегия

Ашхотов О.Г., Берлин А.А., Борукаев Т.А., Дедков Г.В., Киреев В.В., Койфман О.И., Кушхов Х.Б., Ляхов Н.З., Мазуров В.Д., Махнев А.А., Музафаров А.М., Рубаков В.А., Сухинов А.И., Хоконов М.Х., Хоконов Х.Б., 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, 2021

© Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2021

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

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

Editorial board

Ashkhotov O.G., Berlin A.A., Borukaev T.A., Dedkov V.G., Kireev V.V., Koifman O.I., Kushkhov Kh.B., Lyakhov N.Z., Mazurov V.D., Makhnev A.A., Muzafarov A.M., Rubakov V.A., Sukhinov A.I., Khokonov M.Kh., Khokonov Kh.B., 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, 2021

© Kabardino-Balkarian State University, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

Дышеков А.А, Хапачев Ю.П., Савинцев А.П. Бескоординатное представление урав-	
нений Максвелла с источниками	5
Хамхоев Б.М., Кунижев Б.И., Торшхоева З.С., Коков А.В. Исследование некоторых	
электрических свойств монокристалла β-TlInS ₂	10
Хамхоев Б.М., Кунижев Б.И., Торшхоева З.С., Евлоев А.В., Желихажев Р.Н. Опти-	
ческие свойства монокристаллов β -TlInS ₂	15
Алоев В.З., Жирикова З.М. Исследование механизма формирования структуры и	
свойств наноструктурированных полимерных материалов	23
Атлуханова Л.Б., Долбин И.В., Козлов Г.В., Кумышева Ю.А. Количественное опи-	
сание дисперсии углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокомпозитов	29
Атлуханова Л.Б., Долбин И.В., Козлов Г.В., Кумышева Ю.А. Природа армирующе-	
го элемента в нанокомпозитах полимер/углеродные нанотрубки	34

химия

Темираев К.Б., Худоян М.В., Мишенина И.В., Шустов Г.Б., Шетов Р.А. Синтез по-	
ли(<i>мета</i> -фениленизофталамида)	40
Темираев К.Б., Худоян М.В., Мишенина И.В., Шустов Г.Б., Шетов Р.А. Структур-	
ный анализ плотности ароматических сополиэфирсульфонформалей	44
Цурова А.Т., Виндижева А.С., Шокумова М.У., Хаширова С.Ю. Влияние супер-	
концентратов на основе полиамида-6/органомодифицированного монтмориллонита на	
свойства полиэтилентерефталата	48
Цурова А.Т., Виндижева А.С., Шокумова М.У., Хаширова С.Ю. Исследование	
влияния структуры модификатора на свойства монтмориллонита	52
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия	
Кабардино-Балкарского государственного университета»	57

CONTENTS

PHYSICS

Dyshekov A.A., Khapachev Yu.P, Savintsev A.P. Coordinate-free representation of Max- well's equations with sources	5
Khamkhoev B.M., Kunizhev B.I., Torshkhoeva Z.S., Kokov A.V. Study of some electrical properties of single crystal β -TlInS ₂	10
Khamkhoev B.M., Kunizhev B.I., Torshkhoeva Z.S., Evloev A.V., Zhelihazhev R.N. Optical properties of single crystals β -TlInS ₂	15
erties of nanostructured polymer materials	23
tion of carbon nanotubes dispersion in polymer matrix of nanocomposites	29
element in nanocomposites polymer/carbon nanotubes	34

CHEMISTRY

Temiraev K.B., Khudoyan M.V., Mishenina I.V., Shustov G.B., Shetov R.A. Synthesis of	40
poly(<i>meta</i> -phenylenizophthalamide)	
Temiraev K.B., Khudoyan M.V., Mishenina I.V., Shustov G.B., Shetov R.A. Structural	
analysis of the density of aromatic copoly-estersulfonformals	44
Tsurova A.T., Vindizheva A.S., Shokumova M.U., Khashirova S.Yu. Effect of	
superconcentrates on polyamid-6 and organomodified montmorilonite on the properties of poly-	48
ethylene	
Tsurova A.T., Vindizheva A.S., Shokumova M.U., Khashirova S.Yu. Study of the effect	
of the structure of the modifier on the properties of montmorillonite	52
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Procee-	
dings of the Kabardino-Balkarian State University»	57

ФИЗИКА

УДК 53(01); 539.26:539.3:548.7

БЕСКООРДИНАТНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ МАКСВЕЛЛА С ИСТОЧНИКАМИ

Дышеков А.А*, Хапачев Ю.П., Савинцев А.П.

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

*dyshekov@yandex.ru

В статье рассматривается способ описания электромагнитного поля как единого полевого объекта. Описание основывается на ковариантном бескоординатном подходе, принятом в современных геометризованных полевых теориях. Уравнения Максвелла представлены в терминах дифференциальных 2-форм для электрического и магнитного полей в четырехмерном пространственно-временном континууме.

Ключевые слова: уравнения Максвелла, тензор поля, дифференциальная форма, оператор Ходжа, внешний дифференциал.

COORDINATE-FREE REPRESENTATION OF MAXWELL'S EQUATIONS WITH SOURCES

Dyshekov A.A., Khapachev Yu.P, Savintsev A.P.

Kabardino-Balkarian State University

The article discusses a way to describe the electromagnetic field, as a single field object. The description is based on the covariant coordinate-free approach adopted in modern geometrized field theories. Maxwell's equations are presented in terms of differential 2-forms for electric and magnetic fields in a four-dimensional space-time continuum.

Keywords: Maxwell's equations, field tensor, differential form, Hodge operator, external differential.

Введение

Как известно, в электродинамике приведенные уравнения Максвелла объединены в две пары. 1 пара:

$$rot\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}$$
(1)
$$div\mathbf{H} = 0$$

2 пара:

$$rot\mathbf{H} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j} + \frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t}$$
$$div\mathbf{E} = 4\pi\rho.$$
(2)

Физический смысл разделения на пары следующий. Уравнения из первой пары являются однородными. Тем самым они определяют свойства поля, не связанные с источниками. Напротив, вторая пара уравнений Максвелла выделена тем, что она содержит источники электромагнитного поля – плотность заряда р и плотность тока **j**, заданные как функции пространственных координат и времени.

Фундаментальный смысл разделения уравнений Максвелла на пары обнаруживается при объединении полей в кососимметрический тензор поля второго ранга в псевдоевклидовой метрике Минковского. Тогда первая пара записывается как равенство нулю внешнего дифференциала тензора поля. Как известно, операция внешнего дифференцирования не связана с наличием метрики. В то же время вторая пара для своего написания уже требует наличия метрики. Это связано с применением оператора Ходжа из пространства дифференциальных форм, который отображает кососимметричный тензор типа (0, k) на тензор типа (0, n - k), где n – размерность пространства, k – ранг ковариантного кососимметричного тензора [1].

Отметим, что для описания электромагнитного поля необходимы именно величины напряженностей электрического и магнитного полей как непосредственно (хотя бы в принципе) измеряемые характеристики механического влияния на заряды и токи. Иными словами, любое описание электромагнитных явлений в рамках классической электродинамики, претендующее на прямое соответствие с экспериментом, должно опираться на величины **E** и **H**.

Это замечание сделано в связи с ролью электромагнитных потенциалов в современной классической, а в особенности квантовой, электродинамике для анализа задач излучения и рассеяния, связанных с решением неоднородных уравнений Максвелла. Напомним, что первоначально потенциалы (в релятивистском случае они объединяются в один 4-потенциал, или 1-форму) были введены в теорию как математический прием, облегчающий решение конкретных задач. Впоследствии скалярному потенциалу был придан смысл энергетической характеристики в частном случае электростатического поля. Векторному же потенциалу «повезло» меньше, его физический смысл в классической теории не обнаруживается.

Использование потенциалов порождает проблему калибровки. Поскольку потенциалы определяются неоднозначно, на них можно наложить те или иные дополнительные условия (калибровки), выбираемые согласно специфике рассматриваемой задачи. При этом полученные решения могут оказаться неудовлетворительными по отношению к общим принципам симметрии. Например, кулоновская калибровка нарушает Лоренц-инвариантность.

В связи с этим, исходя из принципа сокращения «сущностей», можно поставить задачу ковариантного (релятивистского) описания электромагнитного поля, включая процессы рассеяния и излучения, как единого первичного объекта без обращения к понятию потенциалов.

Вывод основных уравнений поля

Будем исходить из ковариантного тензора поля, заданного в некотором базисе e^{j} (j = 0, 1, 2, 3) пространства Минковского, снабженного декартовыми координатами $x = (x_0, \mathbf{x})$:

$$F_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & E_1 & E_2 & E_3 \\ -E_1 & 0 & -H_3 & H_2 \\ -E_2 & H_3 & 0 & -H_1 \\ -E_3 & -H_2 & H_1 & 0 \end{pmatrix},$$
(3)

где E_j , H_j – компоненты 4-векторов поля $E = (0, \mathbf{E})^T$; $H = (0, \mathbf{H})^T$.

Тензор поля может быть представлен в виде разложения по кососимметричному базису:

$$\mathbf{F} = F_{ij}(e^{i} \wedge e^{j}) = F_{0j}(e^{0} \wedge e^{j}) + F_{1j}(e^{1} \wedge e^{j}) = e^{0} \wedge E - H_{3}(e^{1} \wedge e^{2}) + H_{2}(e^{1} \wedge e^{3}) - H_{1}(e^{2} \wedge e^{3}).$$
(4)

Здесь символом ∧ обозначено внешнее кососимметричное умножение 4-векторов:

$$a \wedge b = a \otimes b - b \otimes a = ab - ba$$
.

Введем в рассмотрение оператор (звезду) Ходжа. Строгое определение оператора Ходжа вводится в теории дифференциальных форм и в полном виде нам не понадобится. Отметим лишь, что оператор Ходжа является линейным отображением, определенным на внешних алгебрах конечномерного ориентированного векторного пространства, снабженного невырожденной симметрической билинейной формой [2]. Для наших целей достаточно определить действие оператора Ходжа на тензор поля **F**, т.е. кососимметричную 2-форму в псевдоевклидовой метрике согласно следующему правилу:

$$*\mathbf{F} = (e^0 \wedge e^1 \wedge e^2 \wedge e^3) \cdot \mathbf{F} = \varepsilon_{ijkl} F_{kl}, \qquad (5)$$

где ε_{ijkl} – полностью антисимметричный тензор четвертого ранга; кроме того, использовано двойное скалярное произведение диад (*ab*) и (*cd*):

$$(ab) \cdot (cd) = (b \cdot c)(a \cdot d)$$

Тензор ***F** называется дуальным по отношению к **F**. Оператор Ходжа линеен, а также для псевдоевклидовой метрики обладает свойством антисамодуальности ****** = -1, с помощью которого можно определить обратный оператор *****⁻¹ = - *****. Пользуясь этим определением, можно составить следующую таблицу для базисных кососимметричных 2-форм:

$$*(e^{0} \wedge e^{1}) = -e^{2} \wedge e^{3}; *(e^{0} \wedge e^{2}) = e^{1} \wedge e^{3};$$

$$*(e^{0} \wedge e^{3}) = -e^{1} \wedge e^{2}; *(e^{1} \wedge e^{2}) = e^{0} \wedge e^{3};$$

$$*(e^{1} \wedge e^{3}) = -e^{0} \wedge e^{2}; *(e^{2} \wedge e^{3}) = e^{0} \wedge e^{1}.$$
(6)

Рассмотрим действие оператора Ходжа на 4-тензор вида $e^0 \wedge a$:

$$*(e^{0} \wedge a) = *(e^{0} \wedge a_{\mu}e^{\mu}) = -(e^{2} \wedge e^{3})a_{1} + (e^{1} \wedge e^{3})a_{2} - (e^{1} \wedge e^{2})a_{3}.$$
(7)

Действуя оператором Ходжа на разложение (4), с учетом (6) и (7), получим следующее выражение для дуального тензора ***F**:

$$*\mathbf{F} = (*F)_{ij}(e^{i} \wedge e^{j}) = (*F_{0j})(e^{0} \wedge e^{j}) + (*F)_{1j}(e^{1} \wedge e^{j}) = -e^{0} \wedge H + (*(e^{0} \wedge E)).$$
(8)

Вид формул (4) и (8) показывает, что преобразование дуальности, осуществляемое оператором Ходжа, меняет местами электрическое и магнитное поля по правилу: $\mathbf{E} \leftrightarrow -\mathbf{H}$.

Теперь рассмотрим еще одну важнейшую операцию в теории внешних форм – внешний дифференциал формы как линейное отображение множества *r*-форм в множество (r + 1)-форм [2]. Внешний дифференциал представляет собой антисимметричное дифференцирование, обобщающее операцию взятия ротора от вектора на случай пространства произвольного числа измерений. Повторное применение оператора dдает нуль: $d(d\mathbf{A}) = 0$. Для 2-формы вида:

$$\mathbf{A} = e^{i} \wedge e^{j} A_{ii}$$

внешний дифференциал равен

$$d\mathbf{A} = e^i \wedge e^j \wedge e^k \partial_i A_{ik}. \tag{9}$$

Если подействовать внешним дифференциалом на тензор поля **F** (4), то, согласно (9), получим:

$$d\mathbf{F} = e^{i} \wedge e^{j} \wedge e^{k} \partial_{i} F_{jk} = 0, \qquad (10)$$

поскольку, согласно первой паре уравнений Максвелла (1), коэффициенты 3-формы (10) обращаются в нуль.

Теперь, если подействовать внешним дифференциалом на дуальный тензор поля $*\mathbf{F}$ (8), то аналогичные вычисления приводят к уравнению:

$$d(*\mathbf{F}) = \mathbf{\varepsilon} \cdot J = \varepsilon_{ijkl} J_l. \tag{11}$$

Здесь $J = (J_0, \mathbf{J}) - 4$ -вектор тока. В отсутствие источников уравнение (11) переходит в

$$d(\mathbf{*F}) = \mathbf{0}.\tag{12}$$

Поскольку операция внешнего дифференцирования инвариантна, уравнения (10) и (11) представляют собой бескоординатную запись уравнений Максвелла в произвольном многообразии при произвольном выборе координат. Такая форма уравнений Максвелла используется в общей теории относительности.

На первый взгляд уравнения Максвелла в форме (10), (11) могут быть использованы и в более простом случае метрики Минковского. Однако анализ уравнений (10) и (11) показывает, что это не так. В самом деле, внешний дифференциал по определению повышает ранг формы на единицу, что приводит к дифференциальным соотношениям для 3-форм. При этом источники поля проявляются не непосредственно, а через свертку с антисимметричным тензором четвертого ранга, образуя, как того и требует условие ковариантности уравнений, 3-форму. Разумеется, решать такие неоднородные уравнения затруднительно. Неслучайно в общей теории относительности, как правило, рассматривается однородная система (10) и (12).

Существует, однако, другой способ ковариантного описания электромагнитного поля. Для этого нам понадобится еще один инвариантный оператор. Это дифференциальный оператор кограницы δ, понижающий степень формы на единицу. Оператор δ можно интерпретировать как ковариантную дивергенцию антисимметричного тензора. Для интересующего нас случая 2-формы в метрике Минковского оператор кограницы переходит в обычную 4-дивергенцию:

$$\delta = *^{-1}d * = \nabla \cdot$$

Для получения альтернативного вида уравнений Максвелла необходимо подействовать оператором кограницы на тензор поля (4) и дуальный ему тензор (8). Используя формулу для дивергенции диады

$$\nabla \cdot (ab) = (\nabla \cdot a)b + a(\nabla b),$$

получим следующую систему уравнений Максвелла в релятивистской форме:

$$\nabla \cdot (\mathbf{*F}) = \nabla \cdot \left(-e^0 \wedge H + \mathbf{*}(e^0 \wedge E)\right) = 0, \tag{13}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{F} = \nabla \cdot \left(e^0 \wedge E + \ast (e^0 \wedge H) \right) = -4\pi J . \tag{14}$$

Эти соотношения так же, как и (10), (11), представляют собой ковариантное представление полевых уравнений с источниками. Разумеется, системы (10), (11) и (13), (14) описывают одно и то же электромагнитное поле с источниками, и в этом смысле эквивалентны. Однако между этими способами описания имеется существенное отличие. Оно заключается в том, что оператор кограницы понижает степень формы на единицу, и в результате источником поля оказывается непосредственно 4-вектор тока. Если исходить из (13), (14), то решение неоднородной системы будет выражаться через свертку 4-тока *J* с тензором Грина второго ранга, содержащим $2^4 = 16$ компонент; в то же время аналогичное решение (10), (11) будет выражаться через свертку 3-формы $\varepsilon \cdot J$ с тензором Грина четвертого ранга с $4^4 = 256$ компонентами.

Система (10), (11) описывает поле с источниками посредством единого объекта – тензора поля **F**, содержащего, с учетом антисимметрии, шесть независимых компонент. Решение этой системы обычно ищется для компонент 4-потенциала (с точки зрения геометрии они представляют собой локальные формы связности) *A*, удовлетворяющих условию F = dA, т.е.:

$$F_{ij} = \partial_i A_j - \partial_j A_i.$$

Тогда уравнение (10) удовлетворяется тождественно в силу свойства внешнего дифференциала d(da) = 0. Именно это обстоятельство обусловливает введение 4-потенциала как удобного инструмента теории. Далее, поля **E** и **H** определяются по компонентам 4-потенциала по известным формулам. Как видно, 4-потенциал при реализации такой программы представляет собой лишь промежуточное звено, обеспечивающее упрощение поиска решения.

В то же время система (13), (14) записана непосредственно для 4-векторов поля *E* и *H* и порождающего их источника *J*. Одним из очевидных решений однородной системы (13), (14), т.е. в отсутствие источников, являются плоские волны с одинаковой амплитудой электрического и магнитного полей. Для плоской волны с обычным законом дисперсии

$$k_0 = k_3 = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$$

распространяющейся в направлении *k*₃-компоненты волнового 4-вектора, это решение имеет вид:

$$E = H = E_0 \exp(ik \cdot x) = E_0 \exp(ik_j x^j) = E_0 \exp(ik^j x_j) = E_0 \exp(i\varphi), \quad (15)$$
$$k = k_j e^j = k^j e_j = k_0 e^0 + k_3 e^3.$$

Решение (15) проверяется непосредственно:

$$\nabla \cdot (\mathbf{*F}) = \nabla \cdot \left(-e^0 \wedge H + \mathbf{*}(e^0 \wedge E)\right) = iE_0 \exp(i\varphi)(-k_0 + k_3)e^2 = 0$$

$$\nabla \cdot \mathbf{F} = \nabla \cdot \left(e^0 \wedge E + \mathbf{*}(e^0 \wedge H)\right) = iE_0 \exp(i\varphi)(k_0 - k_3)e^1 = 0$$
(16)

Аналогично может быть построено решение в виде сферических волн. Как видно, нахождение физических решений однородной системы (13), (14) (т.е. при J = 0) для вакуума, или, шире, однородных сред не представляет проблемы.

Заключение

В работе электромагнитное поле рассмотрено как единый объект, описываемый полной системой уравнений Максвелла. Применение геометрического формализма позволяет не только релятивистски ковариантно описывать поле и источники, но и представлять процессы рассеяния и излучения в рамках единого подхода. Для решения этой задачи построены тензоры Грина электрического и магнитного полей. Такое построение оказалось возможным при рассмотрении уравнений Максвелла в обратном пространстве. Важно при этом, что решение задачи определения поля источников осуществляется непосредственно, минуя обращение к потенциалам, которое неизбежно порождает проблему калибровки.

Решение неоднородной задачи с источниками требует нахождения фундаментального решения неоднородной системы (13), (14), т.е. построения тензора Грина. Эту задачу мы рассмотрим в следующей работе.

Библиография

1. Дубровин Б.А., Новиков С.П., Фоменко А.Т. Современная геометрия. М.: Наука, 1986. 760 с.

2. Катанаев М.Н. Геометрические методы в математической физике. arXiv:1311.0733v3 [math-ph]. 20 Nov. 2016. 1588 с.

3. Ахиезер А.И., Берестецкий Б.Б. Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1969. 624 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛА β-TIInS₂

¹Хамхоев Б.М., ²Кунижев Б.И., ¹Торшхоева З.С.*, ²Коков А.В.

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

*torshhoeva.zina@yandex.ru

В работе исследовались монокристаллы состава β-TlInS₂. Была изучена термостимулированная проводимость (ТСП) и термостимулированная деполяризация (ТСД) в интервале температур 5–300 К в поле напряженностью 200 В/см. Получены кривые ТСП и ТСД для монокристаллов β-TlInS₂. Спектры имеют довольно сложный характер. Из измерений ТСП и ТСД можно определить концентрацию ловушек и их распределение по энергиям.

Ключевые слова: темновая проводимость, уровни прилипания, криостат, фотопроводимость, рекомбинация.

STUDY OF SOME ELECTRICAL PROPERTIES OF SINGLE CRYSTAL β -TLINS₂

¹Khamkhoev B.M., ²Kunizhev B.I., ¹Torshkhoeva Z.S., ²Kokov A.V.

¹Ingush State University ²Kabardino-Balkarian State University

The composition of the composition of β -TlInS₂ was studied in paper. Turning conducted conductivity (TSP) and terebrulated depolarization (TSD) were studied in the temperature range of 5–300 K in the field of 200 V/cm intensity. Curves of TSP and TSD for β -TLINS₂ single crystals were obtained. The spectra are quite complex. From measurements of TSP and TSD, you can determine the concentration of traps and their distribution by energies.

Keywords: dark conduction, sticking levels, cryostat, photoconductivity, recombination.

Полученные авторами монокристаллы состава β -TIInS₂ были исследованы на термостимулированную проводимость (ТСП) и термостимулированную деполяризацию (ТСД).

Кристаллы охлаждались до 77 К в металлическом криостате и освещались светом, соответствующим собственной полосе поглощения, а затем нагревались с постоянной скоростью в темноте. Записывалась кривая тока ТСП. При этом прикладываемое электрическое поле было направлено вдоль слоя, а свет направлялся перпендикулярно слоям.

В монокристаллах β -TlInS₂ таким методом исследования обнаружена остаточная темновая проводимость. Образец β -TlInS₂ охлаждался до 100 К. В последующем к нему прикладывалось поле напряженностью 200 В/см, и образец освещали светом $h_V \ge E_g$ в течение 30 минут После 15 минут воздействия освещения при 100 К остаточная проводимость была на 3 порядка больше темновой проводимости.

Чтобы снять кривые ТСД, к образцу прикладывалось электрическое поле по направлению вдоль слоя, и он освещался светом в течение 30 минут. После отключения поля и воздействия освещения образец нагревался с постоянной скоростью, и записывалась кривая тока ТСД.

Полученные кривые ТСП и ТСД для монокристалла β -TlInS₂ приведены на *рис. 1* и 2. Спектр ТСП имеет сложный вид.





Рис. 1. Кривые ТСП(2) и ТСД(1) в монокристаллах β -TlInS₂ при скорости нагрева 0,15 К/с

Рис. 2. Температурная зависимость темновой проводимости (2), фотопроводимости (3), $TC\Pi(1,4)$ в монокристаллах β -TIInS₂

Энергии активации глубоких примесей для соединений β -TIInS₂ определены по температурной зависимости фото- и темновой проводимости и составляют для β -TIInS₂ около 1,03 и 0,5 эВ (*puc.* 2, кривая 3).

Из измерений ТСП и ТСД можно определить концентрацию ловушек и их распределение по энергиям. Для обработки экспериментальных результатов требуется знание механизма рекомбинации. Например, если в монокристалле имеет место мономолекулярный механизм рекомбинации с медленным уровнем прилипания $\left[\gamma(M-m)\cdot n <<\frac{n}{\tau}\right]$, то для концентрации электронов в зоне проводимости можно написать:

 $n = m_0 \tau N_c \exp\left[-\frac{E}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{N_c}{s} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right],$ (1)

где m_0 – начальное заполнение уровней прилипания; τ – время жизни электронов; N_c – плотность состояния; $\gamma = st \cdot v$, s_t – сечение захвата уровней прилипания для электронов; M – концентрация уровней прилипания; E – глубина залегания уровней прилипания; β – скорость нагрева образца.

В работе [1] при бимолекулярном механизме рекомбинации с учетом того, что $\gamma(M-m) \cdot n \sim \frac{n}{\tau}$ (т.е. рекомбинация и прилипание электрона равновероятны), для *n* получено:

$$n = m_0^2 \tau \gamma N_c \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) / M \left[1 + \frac{m_0}{M} \int_{T_0}^T \frac{N_c \gamma}{\epsilon} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right].$$
(2)

В случае быстрых уровней прилипания, т.е. при $\gamma(M-m) \cdot n >> \frac{n}{\tau}$:

$$n = \frac{m_0}{M} N_c \exp\left[-\frac{E}{kT} - \frac{1}{M\tau e} \int_{T_0}^T N_c \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right].$$
(3)

Следует отметить, что в случае бимолекулярной рекомбинации температура T_M , при которой наблюдаются максимумы ТСП, зависит от степени начального заполнения уровней прилипания (m_0/M) , в то время как при мономолекулярном механизме рекомбинации T_M не зависит от величины заполнения.

Случай медленных уровней прилипания ТСП подробно рассмотрен в работе [2], где показано, что глубина залегания уровня прилипания связана с температурой, соответствующей максимуму ТСП (T_M), и температурой, соответствующей половине максимума ТСП (T_1):

$$E = \frac{1,72}{T_M - T_1} k T_M^2 \left(1 - 2,58 \frac{2kT_M}{E} \right).$$
(4)

Случай быстрых уровней прилипания был рассмотрен в работах [1, 2]. Получено, что

$$E = \frac{kT_{M}^{2}}{T_{2} - T_{M}} , \qquad (5)$$

где T_2 – температура, при которой ТСП уменьшается вдвое от минимальной величины.

Если кривые ТСП снимаются для двух скоростей B_1 и B_2 (соответствующие им температуры максимумов T_{M1} и T_{M2}), то глубину залегания медленных уровней прилипания можно определить с помощью следующего выражения:

$$E = \frac{kT_{M1}T_{M2}}{T_{M1} - T_{M2}} \ln \frac{\epsilon_1 T_{M2}^{3/2}}{\epsilon_2 T_{M1}^{3/2}}.$$
(6)

Из вышеизложенного следует, что прежде чем выбрать выражение для определения глубины залегания уровней прилипания, необходимо знать тип уровня прилипания. В данной работе глубина залегания уровней прилипания для медленных перезахватов связывается с температурой T_M и температурой T_1 , при которой проводимость достигает половины значения ее в максимуме ТСП:

$$E = \frac{1,51kT_1T_M}{T_M - T_1}.$$
(7)

Как следует из (1), (2), (3), путем снятия кривых ТСП при разных степенях заполнения уровней прилипания можно определить их тип. Зная форму кривых релаксации фотопроводимости, также можно определить тип уровней прилипания.

Приведем критерий для определения механизма рекомбинации по ТСП. При

$$\delta \le e^{-1} \left(1 + \frac{2kT_M}{E} \right) \tag{8}$$

имеет место случай медленных уровней прилипания.

Если

$$\delta \ge e^{-1} \left(1 + \frac{2kT_M}{E} \right),\tag{9}$$

то это случай быстрых уровней прилипания.

Здесь
$$\delta = (T_2 - T_M) \cdot (T_2 - T_1)^{-1}$$

Исследованием начального участка нарастания ТСП, независимо от типа уровней прилипания, можно получить выражение для глубины залегания уровней прилипания [3, 4].

В начале нагревания, когда ловушки еще только начинают опустошаться, при возрастании температуры интеграл (3) крайне мал, а для концентрации *n* или ТСП можно записать:

$$\Delta \delta = const \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \tag{10}$$

В зависимости от количества близкорасположенных уровней прилипания получают различные прямые $\ln \delta$ от T^{-1} с разными наклонами (E_1 , E_2 и т.д.).

В случае сильных повторных захватов глубина залегания определяется по методу Бьюба по формуле:

$$E = kT_M \ln \frac{N_c eM}{\delta_M}, \qquad (11)$$

где δ_M – собственная проводимость свободных носителей в максимуме ТСП.

Сечение захвата носителей тока ловушками можно вычислить по формуле:

$$s = \frac{ek}{N_V E v_T} \left(\frac{E}{kT_M}\right)^2 exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right).$$
(12)

Авторы работы для эффективного сечения рекомбинации при быстрых уровнях прилипания получили:

$$s = \frac{eE}{kT_N^2 \mathbf{v}_T n_M},\tag{13}$$

где V_T – тепловая скорость; n_M – максимальная концентрация носителей.

Концентрацию носителей тока, находящихся на уровнях прилипания, можно вычислить по площади, ограниченной кривой ТСП. Для анализа спектров ТСД используются выражения, аналогичные обсуждаемым выше.

Как видно из вышеизложенного, методом ТСП и ТСД определяется глубина залегания (E_t), концентрация (N_t) и сечение захвата (s) уровней прилипания, а также уточняется природа уровней.

Применение метода Гарлика – Гибсона к максимуму ТСП при 173 К дало возможность выявить уровень с глубиной 0,30 эВ. Энергии ионизации уровней, найденные по расчетам, оказались равными 0,29 и 0,51 эВ ($M = 20 \text{ B/cm}^2$ · c; $N_v = 1.95 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

Для измерения ТСП и ТСД было исследовано несколько образцов, изготовленных из нелегированных монокристаллов β -TIInS₂, имеющих размеры $(10 \div 5) \times (5 \div 2) \times (3 \div 1)$ мм³ с удельным сопротивлением, равным при 300 К $4 \times 10^8 \div 7 \times 10^9$ Ом·см, и обладающих проводимостью p-типа. Все образцы β -TIInS₂ имели соответственно по три и по пять пиков.

Таблица

$T_{\scriptscriptstyle M}$, К	$E_{_t}$, эВ	$N_{\scriptscriptstyle t}$, см $^{ extsf{-3}}$	s , cm 2	au , c
		eta -TlInS $_2$		
112	0,30	1×10 ⁹	3,4×10 ⁻¹⁴	3,6×10⁻³
151	0,42	3,4×10 ⁹	1,1×10 ⁻¹⁴	2,6×10 ⁻³
182	0,51	7,2×10 ⁹	2,1×10 ⁻¹⁴	6,5×10 ⁻⁴
210	0,58	7,0×10 ⁹	2,9×10 ⁻¹⁵	1,3×10 ⁻²

Параметры примесных уровней соединения β-TIInS2, определенных по ТСП и ТСД

На *рис.* 2 приведены спектры ТСП и ТСД для образцов β -TIInS₂, имеющих размеры 5×3×2 и 5×3×2 мм³ соответственно с удельным сопротивлением 5,7×10⁹ Ом·см при 300 К.

Для обработки полученных кривых ТСП и ТСД для β -TlInS₂ использованы различные методы. Методом «начального наклона» в монокристаллах β -TlInS₂ выявлено три уровня с энергиями активации 0,51, 0,58, 1,03 эВ (*рис.* 2, кривые 1, 4). Для максимумов спектров ТСП и ТСД в монокристаллах β -TlInS₂ при

112, 151 и 182 К выполняется условие (9), что соответствует медленным уровням. Параметры этих уровней вычислены при помощи выражений (7), (12), (*таблица*).

Для максимумов 300 и 200 К, предполагая, что квазиуровень Ферми при T_M совпадает с уровнем прилипания, энергии активации и сечения захвата носителей тока ловушками были вычислены с помощью формул (11), (12). Результаты этих вычислений приведены в *таблице*. Значение энергии активации отличалось не более чем на 0,03 эВ, в зависимости от образца, а сечение захвата и концентрации уровней отличались не более чем на один порядок.

Соединение β -TIInS₂ имеет слоистую структуру, и при выращивании монокристалла не исключено скольжение слоев по плоскости спайности. Возможно, это скольжение создает глубокие примесные уровни с большой концентрацией. Энергия залегания этих уровней соответствует приблизительно середине запрещенной зоны. Поэтому можно предполагать, что локальные уровни в кристалле β -TIInS₂ с энергией активации 0,85 эВ соответствуют структурному дефекту, обусловленному слоистостью кристалла. Мелкие уровни могут быть также связаны со структурными дефектами, но не исключено, что они соответствуют неконтролируемым примесям.

Слоистость структуры дает возможность при одних и тех же образцах при помощи скалывания изменять толщину образцов. Для проверки роли поверхностных состояний у одного и того же образца при изменении толщины от 4 до 1 мм были сняты спектры ТСП и ТСД. Параметры примесных уровней почти не изменялись. Это показывает, что в данном случае в слоистых кристаллах влияние поверхностных состояний не играет существенной роли.

Как следует из *рис.* 1, в кристаллах β -TIInS₂ пики спектра ТСП, соответствующие 112, 182 и 210 К, почти совпадают с максимумами спектров ТСД при 112, 186 и 212 К. Максимум при $T_M = 295$ К наблюдается только в спектре ТСД. Это связано с тем, что метод ТСД имеет высокую чувствительность, и при регистрации спектров влияние темнового тока, вызванного внешним электрическим полем, отсутствует.

Пики ТСП, которые совпадают с максимумом ТСД в соединении β -TlInS₂, появляются вследствие одного и того же механизма, т.е. возникновение тока происходит за счет освобождения носителей заряда, захваченных в локализованных центрах во время возбуждения.

В области температур 185 ÷ 205 К на кривых ТСД и ТСП обнаружены узкие пики (*puc. 2*), а в температурной зависимости электропроводности и фотопроводимости появляются аномалии, которые характерны для фазовых переходов. Результаты экспериментальных исследований показывают, что в β -TlInS₂ происходит фазовый переход.

Выводы

1. Исследованием примесной фотопроводимости в интервале $0,6\div 2,0$ эВ при 77 и 300 К установлено существование неконтролируемых глубоких примесей в монокристалле β -TlInS₂. В зависимости от образцов уровни этих примесей расположены в области $1,4\div 1,7$ эВ.

2. Измерениями ТСП и ТСД в интервале температур 100÷300 К определены параметры уровней прилипания в кристалле β-TIInS₂ (концентрация, глубина залегания и сечение захвата).

Библиография

1. Абуталибов Г.И., Абдуллаева С.Г., Зейналов Н.М. Оптические свойства монокристаллов TlInS₂ // ФТП. 1982. Т. 10, № 11. С. 2086–2088.

2. Neuman H., Högrig W., Savelev and others. The optical properties of $CuInS_2$ thim films. // Thin Solid Films. 1981. V. 79, N 2. P. 167–171.

3. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М.: АН СССР, 1961. 396 с.

4. Вайткус В., Керимова Э.М. и др. Влияние примесей на электрические и фотоэлектрические свойства монокристаллов TlInSe₂–TlIns₂ // Тез. докл. Всесоюз. конф. по физ., хим. и техн. применению халькогенидов. 1979. Баку: Элм. С. 119.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ β-ТШпS₂

¹Хамхоев Б.М., ²Кунижев Б.И., ¹Торшхоева З.С.*, ¹Евлоев А.В., ²Желихажев Р.Н.

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

*torshhoeva.zina@yandex.ru

В работе применялись модуляционные методы исследования (*λ*-модуляция) сложных полупроводниковых монокристаллов β-TIInS₂. Информативными являлись дифференциальные спектры поглощения и отражения не только первого порядка, но и спектры второго порядка. Установлено, что спектры поглощения монокристаллов β-TIInS₂ имеют ступенчатый характер в области фундаментального края поглощения. Энергии характеристических точек спектра поглощения не соответствуют водородоподобной серии экситонных уровней значения энергии. Исследования проводились в области низких температур (300 – 5 K).

Ключевые слова: спектр, экстремальная точка, поглощение, отражение, монокристалл, диапазон, фононный спектр, экситон, модуляция, амплитуда.

OPTICAL PROPERTIES OF SINGLE CRYSTALS β-TIInS₂

¹Khamkhoev B.M., ²Kunizhev B.I., ¹Torshkhoeva Z.S., ¹Evloev A.V., ²Zhelihazhev R.N.

¹Ingush State University ²Kabardino-Balkarian State University

Modulation methods to study (λ -modulation) of complex β -TlInS₂ semiconductor single crystals were used in paper. The differential absorption and reflection spectra were informative not only of the first order, but also of the second order. It is established that the absorption spectra of β -TlInS₂ single crystals have a stepwise character in the region of the fundamental absorption edge. The energy of the characteristic points of the absorption spectrum does not correspond to a hydrogen-like series of exciton levels of the energy value. The studies were conducted in the low temperature range (300 – 5 K).

Keywords: spectrum, extreme point, absorption, reflection, single crystal, range, phonon spectrum, exciton, modulation, amplitude.

В работе применялись модуляционные методы исследования с применением длины волны света (λ -модуляции) с целью изучения оптических и фотоэлектрических свойств β -TIInS₂. Многие авторы, применяя этот метод, останавливались на получении дифференциальных спектров 1-го порядка. Важную роль играют дифференциальные спектры 2-го порядка, т.е. вторые производные по длине волны. Незаметная особенность в постоянной составляющей спектра поглощения или отражения в дифференциальном спектре 2-го порядка проявляется как экстремальная точка. Толщина образцов монокристаллов при измерении поглощения и отражения составляла 20 мкм. На *рис. 1* представлены спектры поглощения в абсолютных единицах ($\alpha = -\frac{1}{K} \ln \frac{I}{I_0}$) и дифференциальные спектры пропускания $\left(\frac{1}{I}\frac{dI}{d\lambda}\right)$ монокристалла β -TIInS₂ толщиной K=20 мкм при T=300 и 77 К. Здесь I_0 – спектр лампы и приемника излучения через свободное окошечко с той же площадью, что и площадь измеряемого кристалла; I и $\frac{dI}{d\lambda}$ – постоянные и переменные (производные по λ) составляющие интенсивности прошедшего через кристалл света соответственно.



Рис. 1. Поглощения (сплошные линии) и дифференциальные спектры пропускания (пунктирные линии) монокристаллов β-TlInS₂ при 300 и 77 К

Графики на данном рисунке охватывают лишь участок полосы фундаментального края поглощения $(hv \ge hv_{A_1})$. Полученный спектр края поглощения монокристаллов β -TlInS₂, имеет не плавный, а ступенчатый характер (сплошные кривые на *рис. 1*).

Первая производная спектра пропускания более четко выявляет ступенчатый характер поглощения в области фундаментального края поглощения. В *табл. 1* приведены энергетические положения особенностей спектра поглощения монокристаллов β -TIInS₂ и их температурный коэффициент.

Необходимо отметить, что энергии характеристических точек спектра поглощения не соответствуют водородоподобной серии экситонных уровней:

$$E_n = E_q - \frac{E_{ex}}{n^2},$$

где *n* =1,2,3...,

поскольку значения энергий, принятых в работах [1-5] как соответствующих основному состоянию (n = 1) экситона, между собой не согласуются.

Таблица 1

Обозначение	A_1	A_2	В	A ₃	A_4	A ₅	A ₆
Т=77 К	2,49	2,524	2,537	2,546	2,56	2,586	2,632
Т=300 К	2,236	2,356	2,382		2,402		2,458
$a = \frac{dE}{dT}$							
(10 ⁻⁴ эВ/К)	-9,147	-7,533	-6,95	-(6,457 ÷ 8,251)		-7,802	

Энергия характеристических точек спектра поглощения монокристаллов β-TlInS₂ и их температурный коэффициент

Если учесть, что этот параметр служит основой при расчете энергии связи, боровского радиуса, приведенной массы экситона, то становится ясным возникновение разногласий в результатах, полученных авторами в [1, 3, 4, 6, 7]. Все это сподвигло авторов к необходимости исследования структуры фундаментального края поглощения монокристаллов β -TIInS₂ при более низкой температуре с измерением дифференциальных спектров пропускания второго порядка.

Спектры поглощения монокристаллов β -TIInS₂ представлены на *рис.* 2 и 3 в абсолютных единицах $\left(\alpha = -\frac{1}{K}\ln\frac{I}{I_0}\right)$, а дифференциальные спектры пропускания первого $\left(\frac{dI}{d\lambda}\right)$ и второго $\left(\frac{d^2I}{d\lambda^2}\right)$ порядка проводились на образцах толщиной *K*=80 мкм при температурах T=300 K и T=5 K (здесь I_0 – спектр лампы и приемника излучения через свободное окошечко с той же площадью, что и площадь измеряемого кристал-

ла; I, $\frac{dI}{d\lambda}$ и $\frac{d^2I}{d\lambda^2}$ – постоянные и переменные составляющие интенсивности прошедшего через кристалл света соответственно).

Спектры охватывают широкий диапазон длин волн, простирающийся от 470 нм до 770 нм. В области малых значений энергии ($hv \ge 1,6$ эВ) с повышением энергии фотонов наблюдается рост коэффициента поглощения. Длинноволновый порог фундаментальной полосы поглощения ($A_1 = hv_{A_1}$) кристалла β -TIInS₂ составляет 2,286 эВ при T=300 K и 2,495 эВ при T=5 K. Многокомпонентная решетка β -TIInS₂ имеет довольно богатый фононный спектр, содержащий множество линий частот колебаний, и взаимодействие с ними должно привести к формированию «линейчатой» доли поглощения.

Отмеченная фононная доля поглощения может стать заметной на общем фоне особенно, в области $hv = hv_{A_1}$ (и для более толстых кристаллов), где отсутствуют доминирующие (перекрывающие ее) механизмы поглощения, а именно на модуляционных спектрах по длине волны, так как само поглощение или же испускание фононов происходит на совершенно определенных энергиях, соответствующих комбинации фононов, не запрещенных правилами отбора.

Как видно из *рис.* 2, в указанной области спектра ($h\nu = h\nu_{A_i}$) для сравнительно более толстого (K =

30 мкм) кристалла β -TIInS₂ в дифференциальных спектрах (в первой и особенно во второй производной спектра пропускания по длине волны, записанных при высоком разрешении) выявляется весьма чувствительная к температуре «линейчатая» структура, обусловленная отмеченным выше механизмом поглощения. Механизм примесного поглощения с участием оптических фононов в длинноволновой области спектра (для оптимальной толщины K = 30 мкм) подтверждается наличием большого числа энергетических положений чередующихся отрицательных и положительных пиков на дифференциальных спектрах пропускания (что показывают *puc. 2, 3* и [5]).

Все вышесказанное должно стать предметом дальнейших исследований. В монокристаллах β -TlInS₂ особенности спектра в области фундаментального края поглощения выразились во вторых производных спектра пропускания по длине волны в качестве экстремальных точек.



Рис. 2. Спектр поглощения (1) и дифференциальные спектры пропускания первого (2) и второго (3) порядков монокристаллов β- TlInS₂ при 300К

Энергетические положения этих особенностей приведены в *табл. 1.* Начиная с точки A_1 (*рис. 2, 3* кривые 1), вероятно, проявляется механизм поглощения, обусловленный экситон-примесным комплексом. Участок « A_2 – A_3 » характеризуется непрямым переходом « A_3 – A_4 » – прямым экситоном, а участок энергии $h\nu > A_4$ определяется прямыми оптическими переходами.



Рис. 3. Спектр поглощения (1) и дифференциальные спектры пропускания первого (2) и второго (3) порядков монокристаллов β -TlInS₂ при 5К

На *рис.* 4 и 5 представлены спектры отражения монокристалла β -TIInS₂ дифференциальные спектры отражения первого $\left(\frac{dR}{d\lambda}\right)$ и на *рис.* 4 второго порядков $\left(\frac{d^2R}{d\lambda^2}\right)$ при температурах 300 и 5 К, где I_0 – спектр установки; $R(\lambda)$, $\left(\frac{dR}{d\lambda}\right)$, $\left(\frac{d^2R}{d\lambda^2}\right)$ – постоянные и переменные (производные по λ), составляющие интенсивности отраженного от кристалла света соответственно.

Таблица 2

Энергетические положения особенностей на фундаментальном крае поглощения монокристаллов β -TIInS₂

Обозначение	А ₁ , эВ	А ₂ , эВ	А ₃ , эВ	А ₄ , эВ
T=5K	2,495	2,517	2,542	2,553
T=300K	2,286	2,334	2,354	2,393
$a = \frac{dE}{dT}$ (10 ⁻⁴ эB/K)	-7,04	-6,20	-6,31	-5,42

Из *рис.* 4 и 5 следует, что с понижением температуры в дифференциальных спектрах второго порядка λ -отражения амплитуды колебаний уменьшаются, а их число увеличивается.

Если в спектре поглощения на длинноволновом участке рост коэффициента поглощения был малозаметным, то на спектре отражения видно уменьшение коэффициента отражения с приближением к фундаментальному краю поглощения со стороны длинных волн.

На *рис. 6а, б* представлены спектры отражения и дифференциальные спектры λ -отражения первого порядка монокристаллов β -TIInS₂ при 300 К (а) и 5 К (б). Из рисунка видно, что, по сравнению с обычными спектрами отражения, дифференциальные спектры λ -отражения β -TIInS₂ содержат ряд четко выявленных особенностей.



Puc. 4. Спектр отражения (1) и дифференциальные спектры отражения первого (2) и второго (3) порядков монокристаллов β-TIInS₂ при 300 К





Энергетические положения соответствующих особенностей приведены в *табл. 3*. Особое внимание заслуживают особенности A_4 при 300 К и A_3 , A_4 при 5 К. Применяя это положение к особенностям A_4 при 300 К и A_3 и A_4 при 5 К, мы получили следующие значения: E_1 =2,283 эВ при 300 К и E_1 =2,563 эВ, E_2 =2,588 эВ при 5 К.

Все вышесказанное, вероятно, связано с экситонным механизмом поглощения, так как значения E_1 и E_2 при 5 К соответствуют водородоподобной серии экситонных уровней. Все это приводит к выводу: при 300 К в монокристаллах β -TIInS₂ основному экситонному состоянию (*n*=1) соответствует энергетическое положение E_1 =2,383 эB, а с понижением температуры до 5 К обнаруживаются экситонные состояния (*n* = 1 и *n* = 2), энергетическое положение которых E_1 =2,563 и E_2 =2,588 эB соответственно.

Из анализа полученных результатов была определена энергия связи экситона при 5 К, которая равнялась $E_{_{3\kappa c}}$ =33 мэВ. Вычисленный эффективный радиус экситона составил a_{δ} = 29Å, а его приведенная масса $\mu = 0,21m_0$ (m_0 – масса свободного электрона) хорошо согласуется с результатами, полученными из анализа $\Delta(hv)$ – точки сходимости.

Таблица 3

Особенность Т, К	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
300	2,268	2,295	2,342	2,369	2,423
5	2,405	2,508	2,55	2,586	2,620
Особенность Т, К	A ₆	A ₇	A ₈	A ₉	A ₁₀
300	2,458	2,474	2,506	2,529	2,562
5	2,665	2,714	_	_	_
Особенность Т, К	A ₁₁	A ₁₂	A ₁₃	A ₁₄	A ₁₅
300	2,585	2,606	2,632	2,656	2,680
5	-	-	-	-	_

Энергетические положения особенностей (минимумы) дифференциальных спектров λ -отражения монокристаллов β -TIInS₂ (в электрон-вольтах)



Рис. 6. Спектры отражения (1) и дифференциальные спектры отражения β -TIInS₂ при 300 (а) и 5 К (б)

Выводы

1. Установлено что край собственной полосы поглощения в монокристаллах β -TlInS₂ формируется прямым переходом, которому предшествует экситон-фононное взаимодействие. Пороговые энергии прямого перехода при 77 и 300 К равны 2,55 эВ и 2,38 эВ соответственно. Определены 1) постоянная экситонфононного взаимодействия и 2) энергия фононов, участвующих во взаимодействии; они равны 0,6 и 0,01 эВ соответственно.

2. В области края собственной полосы поглощения β -TIInS₂ установлено наличие двух экситонных состояний и определены их основные параметры при T = 5 К: энергия связи экситона E_{cs} = 33 мэВ; боровский радиус a_{E} = 29 Å; приведенная масса μ = 0,21 m_{0} (где m_{0} – масса свободного электрона).

Библиография

1. Бахышев А.Э., Гасанова Л.Г., Лебедев А.А. и др. Исследование длинноволнового края TlInSe₂ по поглощению и фотопроводимости // ФТП. 1981. Т. 15, № 4. С. 808–810.

2. Neumann H. Nonstoichiometry and electrical properties of $CuGaSe_2$ and $AgInTe_2$ // Cryst. Res. and Technol. 1983. V. 18, N 1. P. 8–11.

3. Tell B., Hammonds E.M., Bridenbauqh R.M., Kasper H.M. Photoconductivity in $AqInSe_2 // J$. Appl. Phys. 1975. V. 46, N 7. P. 2998–3001.

4. Shay I.L., Tell B. Energy band structure of I-III-VI₂ semiconductors // Surface Sci. 1973. V. 37. P. 748–761.

5. Hürig W., Neumann H., Kühr and others. Optical properties of $CuGaSe_2$ near and above the fundamental absorption edge // Short Notes. Phys. Stat.Sol.(b). 1978. V. 85. P. 57.

6. Балуцкий В.Н., Бондарь И.В., Гайсин В.А. и др. Люминесценция свободных экситонов в кристаллах со структурой халькопирита // Экситоны в кристаллах: тр. 15 Всесоюз. семинара. Рукоп. деп. в ВИНИТИ. № 2661-82. от 24 мая 1982.

7. Poure A., Leyris J.P., Aicardi J.P. Donor-acceptor transition in $CuGaSe_2$ // J. Solid State Phys. 1981. V. 14, N 4. P. 521–530.

8. Хамхоев Б.М., Торшхоева З.С., Нальгиева М.А., Евлоев А.В., Ажигова А.А. Диаграммы состояния систем $CuInS_2$ -TIInS₂, AgInS₂-TIInS₂ и твердых растворов на основе TIB^{III}C₂^{VI}// Естественные и технические науки. 2021. № 7. С. 25–31.

9. Хамхоев Б.М., Арчакова Р.Д., Торшхоева З.С., Евлоев А.В. Исследование некоторых фотоэлектрических свойств β-Tl_{1-x} Cu_x InS₂ (x=0–0,01) // Естественные и технические науки. 2021. № 9. С. 13–18.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Алоев В.З., Жирикова З.М.*

Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова

*zaira.dumaeva@mail.ru

Показано, что процесс агрегации углеродных нанотрубок в исследованных наноструктурированных полимерных композитах имеет место при их незначительном содержании. Это существенно ограничивает повышение модуля упругости нанокомпозитов. Определен параметр, характеризующий не только качественную, но и количественную градацию уровня межфазной адгезии в полимерных композитах. Теоретические расчеты показали высокий потенциал нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками.

Ключевые слова: нанонаполнитель, углеродные нанотрубки, кольцеобразные структуры, нанокомпозит, степень усиления, межфазная адгезия, степень агрегации.

INVESTIGATION OF MECHANISM OF FORMATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED POLYMER MATERIALS

Aloev V.Z., Zhirikova Z.M.

Kabardino-Balkarian State Agricultural University

It has been shown that the process of aggregation of carbon nanotubes in the studied nanostructured polymer composites takes place at their insignificant content. This significantly limits the increase in the modulus of elasticity of the nanocomposites. A parameter is defined that characterizes not only qualitative, but also quantitative gradation of the level of interfacial adhesion in polymer composites. Theoretical calculations have shown the high potential of nanocomposites filled with carbon nanotubes.

Keywords: nanofill, carbon nanotubes, ring-shaped structures, nanocomposite, degree of reinforcement, interfacial adhesion, degree of aggregation.

Введение

В настоящее время наноструктурированные полимерные композиты, наполненные нанонаполнителями, считаются одними из наиболее перспективных материалов, применяемых в инновационных областях промышленности [1, 2]. Они обладают комплексом ценных физических и механических свойств.

Исследования последних лет [3, 4] показали, что углеродные нанотрубки (УНТ) являются одним из основных кандидатов в качестве нанонаполнителя для полимерных композитов. Это мнение основано исключительно в силу двух основных факторов: высокого продольного модуля упругости нанотрубок и их высокой степени анизотропии [5].

Однако на практике эти ожидания часто не оправдываются, поскольку в случае нанокомпозитов указанные углеродные нанотрубки (УНТ) образуют в полимерной матрице кольцеобразные структуры [6], напоминающие внешне молекулярные клубки, вызванные высокой степенью анизотропии и низкой поперечной жесткостью. Образующиеся в полимерном нанокомпозите кольцеобразные структуры способствуют резкому снижению модуля упругости, уровня межфазной адгезии и свойств полимерного нанокомпозита, наполненного углеродными нанотрубками. Поэтому целью настоящей работы является исследование механизма формирования структуры и свойств наноструктурированных полимерных композитов с учетом вышеуказанных фактов.

Эксперимент

В качестве матричного полимера использован ПП промышленного производства Каплен 01030, а в качестве нанонаполнителя – многослойные УНТ, имеющие удельную поверхность 130–150 м²/г, число слоев 20–30 и наружный диаметр 20–30 нм. Содержание УНТ варьировалось в пределах 0,15–3,0 масс. %.

Нанокомпозиты ПП/УНТ получены смешиванием компонентов в расплаве на двушнековом экструдере Thermo Haake модель Reomex RTW 25/42, производство ФРГ. Смешивание выполнено при температуре 463–503 К и скорости вращения шнека 25 об/мин в течение 5 мин.

Образцы для испытаний на растяжение в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 12 423-66 получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS MP фирмы Ray-Ran (Тайвань) при температуре 503 К и давлении 8 МПа. Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, производство ФРГ, при температуре 293 К и скорости деформации ~ $2 \times 10c^{-1}$.

Результаты и обсуждение

Для теоретической оценки степени усиления нанокомпозитов полимер/нанонаполнитель используется три вида моделей: микромеханическая [5], перколяционная [7] и правило смесей [8].

В настоящей работе в рамках перколяционной модели для оценки степени усиления $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ (отношение $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ принято называть степенью усиления нанокомпозита) использовали следующее соотношение [9]:

$$\frac{E_{_{\rm H}}}{E_{_{_{\rm M}}}} = 1 + 11 \left(\varphi_{_{\rm H}} + \varphi_{_{\rm M}\phi}\right)^{1,7},\tag{1}$$

где $E_{\rm H}$ и $E_{\rm M}$ – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно; $\varphi_{\rm H}$ – объемное содержание нанонаполнителя (УНТ), рассчитанное согласно известному уравнению [10]:

$$\varphi_{\rm H} = \frac{W_{\rm H}}{\rho_{\rm H}},\tag{2}$$

где $W_{\rm H}$ – массовое содержание УНТ; $\rho_{\rm H}$ – плотность УНТ, оцениваемая согласно уравнению [9]:

$$\rho_{\rm H} = 188 (D_{\rm YHT})^{1/3}, \tag{3}$$

где *D*_{УНТ} – диаметр углеродной нанотрубки, выраженной в нм.

Величина $\varphi_{M\phi}$ рассчитана согласно известному уравнению [9]:

$$\varphi_{\rm Mb} = 2,86\varphi_{\rm H} \cdot b \,, \tag{4}$$

где b – параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии в полимерных композитах [11].

На *рис.* 1 приведена экспериментально полученная зависимость степени усиления $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ от степени объемного наполнителя $\varphi_{\rm H}$. Как можно видеть, при очень малых значениях $\varphi_{\rm H}$ порядка 0,015 наблюдается выход указанной зависимости на плато с небольшими абсолютными величинами $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ примерно равным 1,20. Отметим, что такие значения степени усиления при $\varphi_{\rm H}\approx0,06$ характерны для микрокомпозитов, т.е. полимерных композитов с наполнителем микронных размеров [8].



Рис. 1. Зависимость степени усиления *E*_н/*E*_м
 от объемного содержания нанонаполнителя φ_н:
 1,2 – экспериментальные данные для
 нанокомпозитов ΠΠ/УНТ (1) и ПЭНП/СО₃ (2);
 3 – теоретический расчет согласно уравнению (5)

Следует отметить, что параметр *в* в уравнении (4), характеризующий уровень межфазной адгезии в полимерных композитах, позволяет не только качественную, но и количественную градацию указанного уровня [9].

Так, величина b = 0 означает отсутствие межфазной адгезии, b = 1,0 определяет совершенную (по Кернеру) адгезию, а условие b > 1,0 служит критерием реализации эффекта наноадгезии [12]. Отметим, что для полимерных микрокомпозитов с различными наполнителями и матричными полимерами интервал вариации b составляет ~ 0,19–1,39 [11].

Теоретический расчет параметра *b*, согласно уравнениям (1) и (4), показал его снижение от 5,09 до 0,21 в интервале φ_{μ} =0,003÷0,060 (*puc. 2*).

Как следует из данных *рис.* 2, увеличение содержания УНТ в исследуемых нанокомпозитах приводит к качественным изменениям уровня межфазной адгезии. Можно видеть, что при $\varphi_{\rm H} \leq 0,020$ (*b*>1) наблюдает-ся эффект наноадгезии, при $\varphi_{\rm H} \approx 0,025$ (*b*=1) реализуется совершенная (по Кернеру) адгезия и при $\varphi_{\rm H} > 0,030$ (*b*→0) – отсутствие межфазной адгезии.

Для дисперсно-наполненных полимерных композитов авторы работы [13] рассмотрели три основных случая зависимости степени усиления $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ от объемного содержания наполнителя $\varphi_{\rm H}$. Представляет определенный интерес применение ее к исследуемым нанокомпозитам. Существуют следующие типы зависимостей $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ ($\varphi_{\rm H}$):

1) условие совершенной адгезии между нанонаполнителем и полимерной матрицей, описываемое уравнением Кернера, может быть аппроксимировано следующим соотношением:

$$\frac{E_{_{\rm H}}}{E_{_{\rm M}}} = 1 + 11,6\varphi_{_{\rm H}} - 44,4\varphi_{_{\rm H}}^2 + 96,3\varphi_{_{\rm H}}^3;$$
(5)

2) нулевая адгезионная прочность при большом коэффициенте трения между нанонаполнителем и полимерной матрицей описывается уравнением:

$$\frac{E_{\rm H}}{E_{\rm M}} = 1 + \varphi_{\rm H}; \qquad \text{TT (6)}$$

 полное отсутствие взаимодействия и идеальное проскальзывание между нанонаполнителем и полимерной матрицей, когда модуль упругости композита практически определяется поперечным сечением полимера и связан со степенью наполнения уравнением:

$$\frac{E_{\rm H}}{E_{\rm M}} = 1 - \varphi_{\rm H}^{2/3} \,. \tag{7}$$

Сравнение теоретической зависимости $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ ($\varphi_{\rm H}$), рассчитанной согласно уравнению (5) (кривая 3), с экспериментально полученной указанной зависимостью (кривая 1) показывает, что при $\varphi_{\rm H}$ =0,003–0,015 (реализация эффекта наноадгезии) экспериментальные значения $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ превышают теоретическую степень усиления, при $\varphi_{\rm H}\approx$ 0,020 эти значения равны. Как следует из *рис.* 2, при указанной степени наполнения параметр *b*=1,0, т.е. реализуется совершенная адгезия. При объемных содержаниях УНТ $\varphi_{\rm H}$ >0,020 теоретическая степень усиления выше экспериментальной, что обусловлено дальнейшим снижением уровня межфазной адгезии по мере роста $\varphi_{\rm H}$ (*puc.* 2).



Рис. 2. Зависимость параметра *b* от объемного содержания УНТ $\varphi_{\rm H}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ. Горизонтальная штриховая линия показывает уровень совершенной адгезии (*b* = 1)

Рассмотрим причины резкого снижения уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром *b*, по мере роста объемного содержания УНТ. Фактор ориентации УНТ η определяется следующим образом [14]:

$$\varphi_{\rm M\Phi} = 1,09\eta , \qquad (8)$$

где относительная доля межфазных областей можно рассчитать с помощью уравнения (1).



Рис. 3. Зависимость фактора ориентации УНТ η от их объемного содержания $\varphi_{\rm H}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ

На *рис. 3* приведена зависимость фактора ориентации η от объемной степени наполнения $\varphi_{\rm H}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ, которая имеет ярко выраженный экстремальный характер с максимумом при $\varphi_{\rm H}$ =0,010÷0,015. Такой характер зависимости η ($\varphi_{\rm H}$) предполагает (совместно с аналогичным поведением ряда других свойств исследуемых нанокомпозитов – предела текучести $\sigma_{\rm T}$, ударной вязкости A_p и т.п. [15]) общую особенность, имеющую статистический характер: сначала наблюдается периодическое (упорядоченное) поведение, близкое к синусоидальному с удвоением периода, а затем реализуется переход к хаотическому поведению. Такое поведение типично для синергетических систем [16] и уже наблюдалось для нанокомпозитов фенилон/УНТ [17].

Однако последние обрабатывались во вращающемся электромагнитном поле, что существенно снижает степень агрегации нанотрубок. Количественно этот эффект выражен в смещении максимума от $\varphi_{\rm H} =$ 0,015 для нанокомпозитов ПП/УНТ до $\varphi_{\rm H} = 0,64$ для нанокомпозитов фенилон/УНТ [9, 17]. При этом степень усиления для первых из указанных нанокомпозитов меньше в точке экстремума, чем для вторых: $E_{\rm H}/E_{\rm M} = 1,223$ и 1,416 соответственно. Характерно, что вторая величина достигается просто за счет большего содержания УНТ $\varphi_{\rm H}$ при практически равных значениях η . Следовательно, периодическое поведение УНТ заключается в их частичной ориентации в расплаве полимера, а хаотическое поведение означает формирование перепутанных клубков УНТ с конечной величиной $\eta=0$ [17].

Таким образом, изложенные выше результаты предполагают, что условие $E_{\rm H}/E_{\rm M} \approx 1,22 = {\rm const}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ при $\varphi_{\rm H} \ge 0,015$ (*puc. 1*) определяется компенсацией увеличения $\varphi_{\rm H}$ за счет снижения $\varphi_{\rm M\varphi}$ (уравнение (1)), обусловленной агрегацией УНТ или снижением η (уравнение (8). В свою очередь, уменьшение $\varphi_{\rm M\varphi}$ обусловлено снижением уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром *b*, в силу той же агрегации УНТ.

Часто предполагается [18], что в настоящее время УНТ являются наиболее перспективными нанонаполнителями для получения полимерных нанокомпозитов. Ранее аналогичное мнение неоднократно высказывалось по отношению к органоглине [14]. На *рис. 1* приведена зависимость $E_{\rm H}/E_{\rm M}(\varphi_{\rm H})$, где $\varphi_{\rm H}$ рассчитана согласно уравнениям (2) и (3) для дисперсно-наполненных нанокомпозитов полиэтилен низкой плотности/ карбонат кальция (ПЭНП/СаСО₃) [20].

Как следует из сравнения зависимостей $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ ($\varphi_{\rm H}$) для нанокомпозитов ПП/УНТ и ПЭНП/СаСО₃, преимущество последнего очевидно. Таким образом, нельзя утверждать, что определенный тип нанонаполнителя имеет какие-либо принципиальные преимущества. Конечные свойства полимерных нанокомпозитов определяются набором параметров: уровнем межфазной адгезии, степенью агрегации нанонаполнителя, правильным выбором полимерной матрицы и т.д. [9]. Но есть и другая сторона проблемы – технологическая и экономическая. С этой точки зрения в настоящее время наиболее привлекательными являются дисперсные частицы, которые дешевы, легко обрабатываются связующим агентом и достаточно просто диспергируются. В то же время получить эсфолиированную органоглину в настоящее время при W_н>3 масс. % вряд ли возможно. Еще труднее получить отдельные, а не в форме перепутанных клубков УНТ, которые к тому же очень дороги, как указано выше. Поэтому применение нанокомпозитов полимер/УНТ в качестве конструкционных материалов в ближайшее время вряд ли получит широкое распространение, что не исключает их использования в специфических приложениях [4, 19, 21].

Тем не менее теоретическая перспективность применения УНТ в указанном качестве также очевидна. Так, при полученных в настоящей работе (и, следовательно, реальных) наибольших значениях η =0,083, b =5,09 и $\varphi_{\rm H}$ =0,060 (W_H=3 масс. %) модуль упругости нанокомпозита ПП/УНТ может достигать ~ 9210 МПа. Однако такой же модуль упругости можно получить для нанокомпозитов на основе ПП с учетом условия $\varphi_{\rm M}\phi$ =1,225 $\varphi_{\rm H}b$ [9] и b=5,09 при содержании дисперсного нанонаполнителя диаметром 20 нм всего 6,3 масс.% или диаметром 50 нм 8,0 масс.%. Очевидно, что технологически и экономически последний вариант предпочтительнее.

И в заключение отметим еще один важный методологический аспект: в отличие от широко используемых микромеханических моделей [10, 8], ни одно из приведенных выше уравнений не использует в качестве параметра модуль упругости нанонаполнителя. Такой подход для перколяционной [22] и фрактальной [23, 24] моделей усиления полимерных композитов (нанокомпозитов) является общим. Указанная трактовка подтверждается на практике: исключительно высокий модуль упругости УНТ [19] не дает им преимущества перед органоглиной или дисперсным нанонаполнителем (*puc. 1*).

Выводы

Полученные в настоящей работе результаты показали, что агрегация (образование перепутанных клубков) углеродных нанотрубок начинается с очень малых содержаний последних и сильно ограничивает повышение модуля упругости полученных нанокомпозитов. Предложенная модель не учитывает модуль упругости нанонаполнителя и показывает, что основными факторами в определении свойств полимерных нанокомпозитов вообще является уровень межфазной адгезии (наноадгезии), степень агрегации нанонаполнителя, выбор полимерной матрицы. Выполненные теоретические оценки показали высокий потенциал полимерных нанокомпозитов.

Библиография

1. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // Macromolecules. 2007. V. 40, № 24. P. 8501–8523.

2. Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. Graphene /Polymer Nanocomposites // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 6515.

3. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005. 336 с.

4. Раков Э.Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 1. С. 3–19.

5. Moniruzzaman M., Winey K.I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes // Macromolecules. 2006. V. 39, № 16. P. 5194–5205.

6. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Жирикова З.М., Алоев В.З., Карнет Ю.Н. Геометрия углеродных нанотрубок в среде полимерных композитных матриц // Механика композиционных материалов и конструкций. 2012. Т. 18, № 1. С. 131–153.

7. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Описание степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки в рамках перколяционных моделей // Физика твердого тела. 2015. V. 57. P. 961.

8. Ahmed S., Jones F.R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites // J. Mater. Sci. 1990. V. 25, № 12. P. 4933–4942.

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

10. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., Cohen R.E. Multiscale micromechanical modeling of- polymer/day nanocomposites and the effective day particle // Polymer. 2004. V. 45, № 2. P. 487–506.

11. Холлидей Л., Робинсон Дж. Тепловое расширение полимерных композиционных материалов // Промышленные полимерные композиционные материалы / М. Ричардсон. М.: Химия, 1980. С. 241–283.

12. Kozlov G.V., Burya A.I., Yanovskii Yu.G., Zaikov G.E., Nanoadhesion effect in particulate-filled nanocomposites phenylone/aerosol // J. Balkan Tribology Assoc. 2008. V. 14, № 2. P. 171–177.

13. Тугов И.И., Шаулов А.Ю. Модуль упругости дисперсно-наполненных композитов // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32, № 7. С. 527–529.

14. Буря А.И., Козлов Г.В. Синергетика и фрактальный анализ полимерных композитов, наполненных короткими волокнами. Днепропетровск: Пороги, 2008. 258 с.

15. Чуков Н.А., Молоканов Г.О., Джангуразов Б.Ж., Данилова-Волковская Г.М., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Исследование механических свойств нанокомпозитов полипропилен/многослойные углеродные нановолокна // Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокомпозиты: матер. II Междунар. научн.-практ. конф. Нальчик: КБГУ, 2009. С. 147–150.

16. Иванова В.С., Кузеев И.Р., Закирничная М.М. Синергетика и фракталы. Универсальность механического поведения материалов. Уфа: Изд-во УГНТУ, 1998. 366 с.

17. Kozlov G.V., Burya AX, Zaikov G.E. Formation synergetics of structure of nanocomposites filled with carbon nanotubes // J. Balkan Tribologic. Assoc. 2007. V. 13, № 4. P. 475–479.

18. Буря АЛ., Ткачев А.Г., Мищенко С.В., Наконечная Н.И. Полимерный конструкционный материал, модифицированный углеродными нанотрубками // Пластические массы. 2007. № 12. С. 36–41.

19. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных нанотрубок // Успехи физических наук. 2007. Т. 177, № 3. С. 223–274.

20. Султонов Н.Ж., Микитаев А.К. Механические свойства нанокомпозитов на основе полиэтилена, наполненных наноразмерными частицами карбоната кальция // Новые полимерные композиционные материалы: матер. VI Междунар. научн.-практ. конф. Нальчик: КБГУ, 2010. С. 392–398.

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

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

23. Жирикова З.М., Козлов Г.В., Алоев В.З. Фрактальная модель вязкости расплава нанокомпозитов полипропилен-углеродные нанотрубки // Теплофизика высоких температур. 2012. Т. 50, № 6. С. 785–788.

24. Kozlov G.V., Dolbin I.V. Fractal treatment of melt viscosity of polypropylene/globular carbon nanocomposites // Journal of Engineering Thermophysics. 2021. V. 30, № 1. P. 163–169.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ ДИСПЕРСИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ НАНОКОМПОЗИТОВ

¹Атлуханова Л.Б., ²Долбин И.В.*, ²Козлов Г.В., ³Кумышева Ю.А.

¹Дагестанский государственный медицинский университет ²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова ³Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова

*i_dolbin@mail.ru

Предложена количественная модель усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки, непосредственно учитывающая фактор дисперсии (или агрегации) нанонаполнителя. Показано, что этот фактор является определяющим для способности нанотрубок армировать полимеры и он тесно связан с процессом генерации межфазных областей в этих наноматериалах.

Ключевые слова: нанокомпозит, углеродные нанотрубки, дисперсия, степень усиления, межфазные области.

THE QUANTITATIVE DESCRIPTION OF CARBON NANOTUBES DISPERSION IN POLYMER MATRIX OF NANOCOMPOSITES

¹Atlukhanova L.B., ²Dolbin I.V., ²Kozlov G.V., ³Kumysheva Yu.A.

¹Dagestan State Medical University ²Kabardino-Balkarian State University ³Kabardino-Balkarian State Agrarian University

The quantitative model of reinforcement of nanocomposites polymer/carbon nanotube, directly accounting into consideration factor of dispersion (or aggregation) of nanofiller, was proposed. It has been shown that this factor is decisive one for capability of nanotubes to reinforce polymer and it is connected closely with generation process of interfacial regions in these nanomaterials.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotubes, dispersion, reinforcement degree, interfacial regions.

Проблемы дисперсии (или противоположного ей по смыслу процесса – агрегации) нанонаполнителя всегда играют ключевую роль при анализе структуры и свойств полимерных нанокомпозитов [1, 2]. Одной из причин важности этих проблем является специфика нанонаполнителей, которые в силу своей очень высокой удельной поверхности (до 2500 м²/г) обладают сильной тенденцией формирования агрегатов исходных наночастиц, что определяет необходимость применения разного рода технологических методов диспергирования (обработки ультразвуком, функционализации и т.п.) [3].

Такая необходимость обусловлена значительным отрицательным влиянием агрегации исходных наночастиц на свойства нанокомпозитов, которое часто нивелирует достоинства нанонаполнителей в модификации свойств полимеров.

Процессы агрегации наночастиц достаточно разнообразны, а конечные вид и форма получаемых агрегатов определяются типом агрегирующихся наночастиц. Исходные нульмерные наночастицы, т.е. дис-

персные наночастицы, формируют более или менее изотропные агрегаты (сфероиды, эллипсоиды), состоящие из большого числа отдельных наночастиц [1].

Углеродные нанотрубки (нановолокна), обладающие высокой продольной жесткостью и низкой поперечной, формируют кольцеобразные структуры [4] параллельно, уже на стадии получения, образуя жгуты из коллинеарно упакованных исходных наночастиц. Двумерные (пластинчатые) нанонаполнители, подобные органоглине, графиту, графену, образуют пачки из нескольких коллинеарно упакованных пластин (тактоиды) [5]. В связи с этим возникает вопрос, можно ли рассматривать формирование кольцеобразных структур углеродных нанотрубок как истинный процесс их агрегации.

В настоящее время известно [6], что на свойства нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки существенное влияние оказывают как степень дисперсии нанонаполнителя, так и его размерность, под которой понимается размерность агрегатов частиц нанонаполнителя. Поэтому целью настоящей работы является количественный анализ влияния степени дисперсии (агрегации) углеродных нанотрубок на свойства наполненных ими нанокомпозитов.

В настоящем исследовании выполнен анализ результатов, полученных авторами [7] для нанокомпозитов полиамид-6/углеродные нанотрубки, где в качестве нанонаполнителя использованы однослойные углеродные нанотрубки (УНТ), функционализированные карбоксильной кислотой (УНТ-СООН), поставленные фирмой Carbon Solutions, Inc. (США). Нанотрубки этой марки обладают специфическими окончаниями для химической функционализации – они содержат 3–4 % карбоксильных кислотных групп и имеют относительную чистоту по углероду 80–90 %. Все остальные необходимые химические реагенты получены от фирмы Aldrich (США) и использованы в состоянии поставки [7].

Для получения нанокомпозитов на основе полиамида-6 (ПА-6) полимеризацией in situ применялась следующая процедура. УНТ и капролактам загружали в колбу, и смесь подвергалась обработке ультразвуком при температуре 353 К в течение 2 часов для получения гомогенной дисперсии УНТ. Затем колбу помещали в нагретую до 373 К масляную ванну, и к суспензии добавляли 6-аминокапроидную кислоту.

Суспензия нагревалась в течение 6 часов при 523 К и при механическом перемешивании в атмосфере азота. Далее полученная смесь выливалась в воду, где высаждался очень жесткий полимерный наноматериал. Осадок разрезали на небольшие куски и промывали горячей водой при 353 К в течение часа для удаления непрореагировавшего мономера и низкомолекулярных олигомеров [7].

Волокна нанокомпозитов ПА-6/УНТ получены экструзией нагретого до 523 К в атмосфере азота материала через отверстие диаметром 0,40 мм и последующим охлаждением на воздухе до комнатной температуры. Механические испытания на одноосное растяжение полученных указанным способом волокон с использованием образцов диаметром ~ 1 мм и длиной ~ 40 мм выполнены на приборе Instron Universal Testing Machine (UTM, модель 4455, США) при температуре 293 К и скорости деформации ~ 10^{-3} c⁻¹ [7].

Авторы [8] предложили концепцию «эффективной частицы» для нанокомпозитов полимер/органоглина, в которых органоглина относится к типу 2D-нанонаполнителей. В рамках указанной концепции получено следующее уравнение для определения относительной доли органоглины χ в такой «эффективной частице» [8]:

$$\chi = \frac{N_{n\pi} d_{n\pi}}{(N_{n\pi} - 1) d_{001} + d_{n\pi}},\tag{1}$$

где N_{nn} – число пластин органоглины в одной «пачке» (тактоиде); d_{nn} – толщина отдельной пластины органоглины; d_{001} – расстояние между пластинами органоглины (межслоевой интервал).

Нетрудно видеть, что в силу наличия d_{001} в уравнении (1) параметр χ характеризует уровень агрегации пластин органоглины. Как известно [3], величина d_{001} в интервале 2–3 нм является характеристикой агрегированной (интеркалированной) органоглины, а d_{001} в интервале 8–10 нм определяет структуру эсфолиированной органоглины, т.е. представленную ее отдельными пластинами. Следовательно, повышение уровня агрегации органоглины ассоциируется с увеличением параметра χ в силу снижения d_{001} в этом процессе.

В работе [5] было показано, что альтернативно параметр χ можно определить следующим образом:

$$\chi = \frac{\phi_{\mu}}{\phi_{\mu} + \phi_{M\phi}},\tag{2}$$

где ϕ_{μ} – объемное содержание нанонаполнителя; $\phi_{m\phi}$ – относительная доля межфазных областей.

Из уравнения (2) следует, что снижение параметра χ или ослабление агрегации органоглины связаны с повышением относительной доли межфазных областей $\varphi_{m\phi}$. Обращает на себя внимание различие уравнений (1) и (2), определяющих один и тот же параметр χ . Если первое из указанных уравнений применимо только для 2D-нанонаполнителей (органоглины, графена и т.п.), то второе справедливо для всех наноком-позитов (микрокомпозитов). Рассмотрим методы оценки входящих в него параметров. Величину φ_n можно определить согласно хорошо известной формуле [8]:

$$\varphi_{\mu} = \frac{W_{\mu}}{\rho_{\mu}},\tag{3}$$

где *W_n* – массовое содержание нанонаполнителя; ρ_n – его плотность, определяемая для наночастиц следующим образом [3]:

$$\rho_{\mu} = 188 (D_{\rm VHT})^{1/3}, \, \text{Kr/M}^3, \tag{4}$$

где $D_{\text{УНТ}}$ – диаметр углеродной нанотрубки, равный 50 нм [7].

Величина ф_{мф} определена с помощью следующего перколяционного соотношения [3]:

$$\frac{E_{\mu}}{E_{M}} = 1 + 11 \left(\phi_{\mu} + \phi_{M\phi} \right)^{1.7},$$
(5)

где E_{μ} и E_{μ} – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно (отношение E_{μ}/E_{μ} принято называть степенью усиления нанокомпозита).

Радиус кольцеобразных формирований УНТ *R*унт рассчитан с помощью соотношения [9]:

$$b_{\alpha} = 5.8 \left(R_{\rm yHT}^2 - 0.022 \right), \tag{6}$$

где $R_{\text{УНТ}}$ дается в мкм, а b_{α} является безразмерным параметром, характеризующим уровень межфазной адгезии на границе раздела полимерная матрица—нанонаполнитель, который можно определить с помощью перколяционного соотношения [3]:

$$\frac{E_{\mu}}{E_{M}} = 1 + 11 (cb_{\alpha}\varphi_{\mu})^{1,7},$$
(7)

где с – коэффициент, равный 2,85 для углеродных нанотрубок.

На *рис. 1* приведена зависимость рассчитанного указанным способом параметра χ от радиуса кольцеобразных формирований УНТ $R_{\text{УНТ}}$ для нанокомпозитов ПА-6/УНТ. Как можно видеть, наблюдается линейный спад параметра χ , т.е. ослабление процесса агрегации УНТ, по мере роста $R_{\text{УНТ}}$, который можно описать аналитически следующим уравнением:

$$\chi = 0,110 - 0,145R_{\rm VHT},\tag{8}$$

где $R_{\rm YHT}$ вновь дается в мкм.



Рассмотрим предельные значения параметра χ . Теоретически минимальная величина χ (χ_{min}) достигается при $R_{\text{YHT}}\approx0.78$ мкм и равна нулю. Однако из уравнения (2) следует, что получить условие $\chi_{min}=0$ невозможно, поскольку очевидно, что для нанокомпозитов $\varphi_n>0$, а максимальная величина ($\varphi_n+\varphi_{M\phi}$)=1,0. Поэтому $\chi_{min}=\varphi_n$. Также очевидно, что величина R_{YHT} не может быть нулевой, и ее минимальное значение, равное 0,148 мкм, можно оценить из уравнения (6) при $b_{\alpha}=0$. Далее из уравнения (8) можно рассчитать максимальную величину χ (χ_{max}), равную для рассматриваемых нанокомпозитов 0,0885.

Сочетание уравнений (2) и (5) позволяет получить следующую формулу:

$$\frac{E_{\mu}}{E_{M}} = 1 + 11 \left(\frac{\varphi_{\mu}}{\chi}\right)^{1,7},\tag{9}$$

из которой следует, что при фиксированной величине φ_n степень усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки определяется только уровнем агрегации нанонаполнителя. В свою очередь, уравнение (2) демонстрирует, что указанный уровень при фиксированном φ_n контролируется только относительной долей межфазных областей $\varphi_{m\phi}$. Иначе говоря, эффективность нанонаполнителя определяется исключительно его способностью генерировать межфазные области. В этом случае необходим учет специфики нанонаполнителей разного типа, например, для УНТ – реальной степени их анизотропии [10].

На *рис.* 2 приведено сравнение полученной экспериментально и рассчитанной согласно уравнениям (1), (8) и (9) зависимостей степени усиления E_{μ}/E_{M} от объемного содержания нанонаполнителя φ_{μ} для нанокомпозитов ПА-6/УНТ, которое показало хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение не превышает 6 %). Отметим, что из указанных выше уравнений следует, что величина E_{μ}/E_{M} по существу контролируется радиусом кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок $R_{\text{УНТ}}$ или, другими словами, структурой нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита, что предположили авторы [11]. Показанное соответствие теории и эксперимента подтверждает корректность предложенной в настоящем сообщении модели [12–14].





Таким образом, в настоящем сообщении получено соотношение, демонстрирующее зависимость степени усиления от уровня агрегации нанонаполнителя, общее для нанонаполнителей произвольной размерности. В свою очередь, уровень агрегации нанонаполнителя является функцией относительной доли межфазных областей. Это означает, что эффективность нанонаполнителя произвольной размерности определяется его способностью генерировать межфазные области. Образование кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок является их специфической формой агрегации – уменьшение радиуса указанных формирований соответствует повышению уровня агрегации.

Библиография

1. Kozlov G.V., Yanovskii Yu.G., Zaikov G.E. particulate-filled polymer nanocomposites. Structure, properties, perspectives. New York: Nova Science Publishers, Inc. 2014. 273 p.

2. Peigney A., Laurent C., Flahaut E., Bacso R., Rousset A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes // Carbon. 2001. V. 39. N. 4. P. 507–514.

3. Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Polymer nanocomposite: variety of structural forms and applications. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2008. 319 p.

4. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // Macromolecules. 2007. V. 40, N. 24. P. 8501–8517.

5. Kozlov G.V., Mikitaev A.K. Structure and properties of nanocomposites polymer/organoclay. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH, 2013. 318 p.

6. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Зависимость степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки от размерности нанонаполнителя // Доклады Академии наук. 2015. Т. 462, № 1. С. 41–44.

7. Gao J., Itkis M.E., Yu A., Bekyarova E., Zhao B., Haddon R. C. Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube – nylon composite fiber // J. Amer. Chem. Soc. 2005. V. 127, N. 11. P. 3847–3854.

8. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., Cohen R.E. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle // Polymer. 2004. V. 45, N. 2. P. 487–506.

9. Yanovsky Yu.G., Kozlov G.V., Zhirikova Z.M., Aloev V.Z., Karnet Yu.N. Special features of the structure of carbon nanotubes in polymer composite media // Nanomechanics Sci. Techn. An Intern. J. 2012. V. 3, N. 2. P. 99–124.

10. Aygubova A.Ch., Karnet Yu.N., Kozlov G.V., Magomedov G.M. Effective length of a nanofiller and the degree of reinforcement of polymer/carbon nanotubes (nanofibers) nanocomposites // Nanomechanics Sci. Techn. An Intern. J. 2016. V. 7, N. 4. P. 349–354.

11. Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orler E.B. Carbon nanofibre reinforcement of soft materials // Soft Mater. 2008. V. 4, N. 10. P. 2071–2079.

12. Козлов Г.В., Долбин И.В. Перенос механического напряжения от полимерной матрицы к нанона-полнителю в дисперсно-наполненных нанокомпозитах // Материаловедение. 2018. № 8. С. 23–27.

13. Козлов Г.В., Долбин И.В. Влияние реального уровня анизотропии углеродных нанотрубок на степень усиления полимерных нанокомпозитов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2017. Т. 60, № 6. С. 72–76.

14. Козлов Г.В., Долбин И.В. Особенности процесса агрегации наполнителя в нанокомпозитах полимер-углеродные нанотрубки // Прикладная механика и техническая физика. 2020. Т. 61, № 2. С. 125–129.

ПРИРОДА АРМИРУЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА В НАНОКОМПОЗИТАХ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

¹Атлуханова Л.Б., ²Долбин И.В.*, ²Козлов Г.В., ³Кумышева Ю.А.

¹Дагестанский государственный медицинский университет ²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова ³Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова

*i_dolbin@mail.ru

Показано, что структура агрегатов углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокомпозитов успешно моделируется как их кольцеобразные формирования, окруженные межфазными областями. Рассчитанная на этой структурной основе реальная степень анизотропии нанонаполнителя однозначно определяет механические свойства рассматриваемых нанокомпозитов. Различие степени усиления указанных наноматериалов с эластомерной и стеклообразной матрицей определяется разной толщиной межфазного слоя.

Ключевые слова: нанокомпозит, углеродные нанотрубки, структура, межфазный слой, кольцеобразные формирования, анизотропия.

THE NATURE OF REINFORCING ELEMENT IN NANOCOMPOSITES POLYMER/CARBON NANOTUBES

¹Atlukhanova L.B., ²Dolbin I.V., ²Kozlov G.V., ³Kumysheva Yu.A.

¹Dagestan State Medical University ²Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkarian State University ³Kabardino-Balkarian State Agrarian University

It has been shown that the structure of carbon nanotubes aggregates in polymer matrix of nanocomposites is modeled successfully as their annular formations, surrounded by interfacial regions. The calculated on this structural base real anisotropy degree defines unequivocally mechanical properties of the considered nanocomposites. The distinction of reinforcement degree of these nanomaterials with rubber and glassy matrix is defined by different thickness of interfacial layer.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotubes, structure, interfacial layer, annular formations, anisotropy.

Как известно [1], углеродные нанотрубки (нановолокна) имеют высокую продольную жесткость (их модуль упругости в этом направлении достигает 1 ТПа) и незначительную поперечную жесткость. Это обстоятельство приводит к формированию указанными нанонаполнителями кольцеобразных формирований, которые являются структурным аналогом макромолекулярных клубков разветвленных полимеров.

Такая аналогия позволяет использовать хорошо разработанные в случае полимеров методы физической химии для описания структуры и свойств нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна). Так, авторы [2] применили этот метод для оценки ряда свойств нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками. Однако в настоящее время также хорошо известен тот факт, что степень усиления нанокомпозита с эластомерной матрицей при прочих равных условиях выше, чем для такого же нанокомпозита со стеклообразной матрицей [3], и в этом случае нанокомпозиты полимер/углеродные нанотрубки не являются исключением [4]. Целью настоящей работы является разработка структурной модели для количественного описания этого эффекта.

В качестве нанонаполнителя использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), имеющие внешний диаметр 15–20 нм, внутренний диаметр 5–10 нм и длину 0,5–20 мкм. МУНТ были функционализированы нонборненом для повышения уровня межфазной адгезии полимерная матрица–нанонаполнитель. В качестве полимерной матрицы использован полидициклопентадиен (ПДЦПД) [4].

Для получения нанокомпозитов функционализированные МУНТ диспергировались в водном растворе ПДЦПД и подвергались обработке ультразвуком для улучшения диспергирования нанонаполнителя. Затем эта смесь перемешивалась с катализатором (дихлор-(3-метил-2-бутенилидин) бис-(три-циклофентил) фосфином рутения) до получения однородного раствора и сшивалась в течение 2 час при 343 К и 1,5 час при 443 К [4].

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на универсальной испытательной машине Instron 5569 согласно ASTM D638 (образцы типа V) при температуре 293 К и скорости ползуна 1 мм/мин. Каждый результат был получен как усреднение данных четырех испытаний [4].

Динамический механический анализ (ДМА) выполнен с использованием прибора TA Instruments модели Q800 DMA. Образцы испытаны на растяжение с частотой 1 Гц в интервале температур 303–583 К при скорости нагрева 3 К/мин. Образцы имели размеры 35×5×1 мм [4].

Авторы [2] использовали несколько методов расчета радиуса кольцеобразных формирований УНТ $R_{\text{УНТ}}$. Один из них, предложенный в работе [5], учитывает только геометрические параметры углеродных нанотрубок и их объемное содержание φ_{μ} :

$$\left(2R'_{\rm yHT}\right)^{3} = \frac{\pi L_{\rm yHT}r_{\rm yHT}^{2}}{\varphi_{\mu}},\tag{1}$$

где *L*_{УНТ} и *r*_{УНТ} – длина и радиус углеродной нанотрубки соответственно.

Величину ϕ_{μ} можно определить согласно хорошо известной формуле [3]:

$$\varphi_{\mu} = \frac{W_{\mu}}{\rho_{\rm YHT}},\tag{2}$$

где *W_n* и *р*_{УНТ} – массовое содержание и плотность углеродных нанотрубок соответственно. Для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ величина *W_n* варьировалась в пределах 0,05–0,40 масс. %.

Для углеродных нанотрубок величину рунт можно оценить следующим образом [3]:

$$\rho_{\rm YHT} = 188 (D_{\rm YHT} - d_{\rm YHT})^{1/3}, \quad \text{Kr/M}^3, \tag{3}$$

где *D*_{УНТ} и *d*_{УНТ} – наружный и внутренний диаметр нанотрубки соответственно.

Другой метод расчета $R_{\text{унт}}$ ($R_{\text{унт}}^{"}$) учитывает реальные условия формирования структуры УНТ в полимерной матрице нанокомпозита (например, обработку ультразвуком [6], функционализацию [7] и т.п.) и использует следующую эмпирическую формулу [2]:

$$b_{\alpha} = 57 \left[\left(R_{\text{yHT}}^{"} \right)^2 - 0,022 \right],$$
 (4)

где b_{α} – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии для полимерного нанокомпозита; $R_{\text{VHT}}^{''}$ дается в мкм.

Величину *b*_α можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [3]:

$$\frac{E_{\mu}}{E_{M}} = 1 + 11 (cb_{\alpha}\varphi_{\mu})^{1,7},$$
(5)

где E_{μ} и E_{μ} – модуль упругости нанокомпозита и исходного матричного полимера соответственно (отношение E_{μ}/E_{μ} принято называть степенью усиления нанокомпозита); *с* – постоянный коэффициент, равный ~ 2,8 для углеродных нанотрубок [3].

На рис. 1 приведено сравнение зависимостей R'_{VHT} и R'_{VHT} от массового содержания нанонаполнителя *W_н* для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ со стеклообразной и эластомерной матрицей.



Рис. 1. Зависимости радиуса кольцеобразных формирований МУНТ RyHT от массового содержания нанонаполнителя W_и для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ со стеклообразной (1, 2) и эластомерной (3) матрицей. Расчет $R_{\text{УНТ}}$ выполнен согласно уравнениям (4) (1, 3) и (1) (2)

Как можно видеть, если для первой из указанных серий нанокомпозитов значения $R'_{\rm VHT}$ и $R'_{\rm VHT}$ близки по абсолютной величине (их среднее расхождение составляет менее 9 %), то в случае эластомерной матрицы величина R_{VHT} вдвое превышает R_{VHT}. Как отмечалось выше, «разбухание» кольцеобразных формирований УНТ вдвое в матрице сшитого эластомера маловероятно, поэтому следует рассмотреть физические основы наблюдаемого эффекта.

В настоящее время установлено два факта. Во-первых, экспериментально [8] и теоретически [9–11] показано, что модуль упругости межфазных областей в полимерных нанокомпозитах существенно превышает соответствующий показатель для объемной полимерной матрицы, и он по абсолютной величине близок к модулю упругости агрегатов нанонаполнителя. Во-вторых, при малых содержаниях нанонаполнителя в нанокомпозитах полимер/углеродные нанотрубки формируются протяженные межфазные области. Толщина *l_{мф}* нанотрубок может на порядок и более превышать радиус собственно нанотрубки [12]. Так, для рассматриваемых нанокомпозитов с эластомерной матрицей при среднем радиусе МУНТ ryHT=8,75 нм величина $l_{M\phi}$ варьируется в пределах 125–226 нм [4], т.е. превышает $r_{\text{УНТ}}$ в 14,3–25,8 раз. Из приведенных выше наблюдений следует, что армирующим элементом нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки являются кольцеобразные формирования УНТ с окружающим их межфазным слоем. Тогда эффективный радиус такого армирующего элемента $R_{vht}^{''}$ можно записать следующим образом:

$$R_{\rm YHT}^{''} = R_{\rm YHT}^{'} + l_{_{M}\phi}.$$
(5)

Значения *l*_{мф} для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ с эластомерной матрицей приведены в работе [4], а для этих же нанокомпозитов со стеклообразной матрицей величины $l_{M\phi}$ определены следующим образом. Сначала оценивалась относительная доля межфазных областей $\phi_{M\phi}$ с помощью соотношения [3]:

$$\frac{E_{\mu}}{E_{\mu}} = 1 + 11 \left(\phi_{\mu} + \phi_{\mu\phi} \right)^{1.7}.$$
(6)

Затем можно рассчитать величину $l_{M\phi}$, используя следующее уравнение [9]:

$$\varphi_{_{M}\phi} = \left(\frac{l_{_{M}\phi}^2 + 2r_{_{\rm YHT}}l_{_{M}\phi}}{r_{_{\rm YHT}}^2}\right)\varphi_{_{H}}.$$
(7)

На *рис.* 2 приведено сравнение величин радиуса кольцеобразных формирований $R_{yht}^{"}$ и $R_{yht}^{"}$, рассчитанных согласно уравнениям (4) и (5) соответственно, для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ с эластомерной и стеклообразной матрицей. Как можно видеть, наблюдается хорошее соответствие величин R_{VHT}, рассчитанных обоими указанными методами. Это соответствие подтверждает сделанное выше предположение о природе армирующего элемента в нанокомпозитах полимер/углеродные нанотрубки.



Рис. 2. Сравнение радиуса кольцеобразных формирований МУНТ $R_{yHT}^{"}$ и $R_{yHT}^{"}$, рассчитанных согласно уравнениям (4) и (5) соответственно для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ. Прямая линия дает отношение 1:1

Следует отметить, что в случае нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ со стеклообразной матрицей использование радиуса кольцеобразных формирований $R_{yHT}^{"}$ вместо $R_{yHT}^{'}$ (*puc. 1*) дает даже несколько лучшее соответствие этого параметра – среднее расхождение $R_{yHT}^{"}$ и $R_{yHT}^{"}$ составляет менее 7 %.

Как известно [13], углеродные нанотрубки считаются наиболее перспективным нанонаполнителем для полимерных нанокомпозитов в силу двух факторов: высокого продольного модуля упругости этого нанонаполнителя, который может достигать 1000–2000 ГПа, и высокой номинальной степени анизотропии. Однако на практике эти ожидания, как правило, не оправдываются. Причина этого хорошо известна: в общем случае нанокомпозиты усиливаются не наночастицами, а их агрегатами, в роли которых в случае углеродных нанотрубок выступают их кольцеобразные формирования [1, 2]. Определить реальный уровень анизотропии УНТ в таких агрегатах можно моделированием кольцеобразных формирований УНТ как макромолекулярных клубков разветвленных полимеров [1, 14]. В этом случае персистентная длина L_p кольцеобразного формирования определяется с помощью следующего уравнения [15]:

$$\left(R_{\rm yHT}^{\rm m}\right)^2 = \frac{L_{\rm yHT}L_p}{6},\tag{8}$$

а реальное аспектное отношение α рассчитывается как отношение [14]:

$$\alpha = \frac{L_p}{D_{\text{yHT}}}$$
 (9)

Как известно [3], уровень межфазной адгезии, характеризуемый параметром b_{α} , во многом определяет свойства нанокомпозитов. На *рис. 3* приведена зависимость параметра b_{α} от реальной степени анизотропии углеродных нанотрубок, характеризуемой аспектным отношением α .



Рис. 3. Зависимость параметра b_{α} , характеризующего уровень межфазной адгезии, от реального аспектного отношения МУНТ α для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ

Как можно видеть, получена линейная корреляция между этими параметрами, которую можно описать аналитически следующим эмпирическим уравнением:

$$b_{\alpha} = 0.257 \alpha \,. \tag{10}$$

Подстановка формулы (10) в соотношение (5) позволяет получить следующее уравнение для определения степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки:

$$\frac{E_{\mu}}{E_{\mu}} = 1 + 11 (0.72\alpha \varphi_{\mu})^{1.7}$$
 (11)

На *рис.* 4 приведено сравнение полученных экспериментально и рассчитанных согласно уравнению (11) зависимостей степени усиления E_{μ}/E_{μ} от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_{μ} для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ с эластомерной и стеклообразной матрицей.



Рис. 4. Сравнение рассчитанных согласно уравнению (11) (1, 2) и полученных экспериментально (3, 4) зависимостей степени усиления *E_H/E_M* от объемного содержания нанонаполнителя *φ_H* для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ с эластомерной (1, 3) и стеклообразной (2, 4) матрицей

Как можно видеть, в обоих случаях получено хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет ~ 2 %, что соответствует экспериментальной погрешности определения этого параметра [4]). Отметим, что различие величин E_{μ}/E_{M} при одинаковых значениях ϕ_{μ} определяется только одним параметром – реальным аспектным отношением МУНТ α . В свою очередь, согласно уравнениям (5), (8) и (9), различие величин α для нанокомпозитов с эластомерной и стеклообразной матрицей определяется только толщиной межфазного слоя $l_{M\phi}$ [16].

Выводы

Результаты настоящей работы показали, что в нанокомпозитах полимер/углеродные нанотрубки армирующим элементом является кольцеобразное формирование (агрегат) углеродных нанотрубок, окруженное межфазным слоем. В силу этого обстоятельства эффективный радиус указанного формирования увеличивается на толщину межфазного слоя.

Моделирование кольцеобразного формирования нанотрубок как макромолекулярного клубка разветвленного полимера показало, что именно эффективный радиус этого структурного армирующего элемента нанокомпозита определяет реальный уровень анизотропии углеродных нанотрубок. Этот уровень, характеризуемый реальным аспектным отношением нанотрубки, при постоянном объемном содержании нанонаполнителя является единственным фактором, определяющим степень усиления нанокомпозита.

Библиография

1. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // Macromolecules. 2007. V. 40, N 24. P. 8501–8517.

2. Yanovsky Yu.G., Kozlov G.V., Zhirikova Z.M., Aloev V.Z., Karnet Yu.N. Special features of the structure of carbon nanotubes in polymer composite media // Nanomechanics Sci. Techn. 2012. V. 3, N 2. P. 99–124.

3. Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Polymer nanocomposites: variety of structural forms and applications. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2008. 319 p.

4. Jeong W., Kessler M.R. Toughness enhancement in ROMP finctionalized carbon nanotube/polydicyclopentadiene composites // Chem. Mater. 2008. V. 20, N 22. P. 7060–7068.

5. Bridge B. Theoretical modeling of the critical volume fraction for percolation conductivity in fibre-loaded conductive polymer composites // J. Mater. Sci. Lett. 1989. V. 8, № 2. P. 102–103.

6. Kozlov G.V., Zhirikova Z.M., Aloev V.Z., Zaikov G.E. The ultrasound processing influence on carbon nanotubes structure in polymer nanocomposites // Chem. and Chem. Techn. 2014. V. 8, № 1. P. 57–59.

7. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Описание степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки в рамках перколяционных моделей // Физика твердого тела. 2015. Т. 57, № 5. С. 961–964.

8. Kozlov G.V., Yanovskii Yu.G., Zaikov G.E. Particulate-filled polymer nanocomposites. structure, properties, perspectives. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2014. 273 p.

9. Coleman J.N., Cadek M., Ryan K.P., Fonseca A., Nady J.B., Blau W.J., Ferreira M.S. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial regions. Experiment and modeling // Polymer. 2006. V. 47, N 23. P. 8556–8561.

10. Козлов Г.В., Долбин И.В. Влияние реального уровня анизотропии углеродных нанотрубок на степень усиления полимерных нанокомпозитов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2017. Т. 60, № 6. С. 72–76.

11. Козлов Г.В., Долбин И.В. Перенос механического напряжения от полимерной матрицы к нанона-полнителю в дисперсно-наполненных нанокомпозитах // Материаловедение. 2018. № 8. С. 23–27.

12. Козлов Г.В., Долбин И.В. Фрактальная модель переноса механического напряжения в нанокомпозитах полиуретан/углеродные нанотрубки // Письма о материалах. 2018. Т. 8, № 1. С. 77–80.

13. Moniruzzaman M., Winey K.I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes // Macromolecules. 2006. V. 39, № 16. P. 5194–5205.

14. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Моделирование углеродных нанотрубок как макромолекулярных клубков в нанокомпозитах со стеклообразной полимерной матрицей // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42, № 2. С. 250–256.

15. Козлов Г.В., Долбин И.В. Фрактальная физическая химия полимерных растворов и расплавов. М.: Спутник+, 2016. 352 с.

16. Козлов Г.В., Магомедов Гас.М., Магомедов Гус.М., Долбин И.В. Структура углеродных нанотрубок в полимерной матрице // Конденсированные среды и межфазные границы. 2021. Т. 23, № 2. С. 223–228.

ХИМИЯ

УДК 541.64

СИНТЕЗ ПОЛИ(МЕТА-ФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА)

¹Темираев К.Б.*, ¹Худоян М.В., ¹Мишенина И.В., ²Шустов Г.Б., ²Шетов Р.А.

¹Северо-Кавказский горно-металлургический институт (Государственный технологический университет) ²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*temiraevkonstantin@yandex.ru

Рассмотрены основные способы и особенности синтеза ароматического полиамида поли(метафениленизофталамида) методами межфазной и эмульсионной поликонденсации, наиболее важные области применения поли(мета-фениленизофталамида) в современной технике. Показано, что в качестве акцептора выделяющегося гидрохлорида используют растворители амидного типа или карбонат натрия или третичные амины.

Ключевые слова: синтез, поликонденсация эмульсионная, диамин, дихлорангидрид, изофталевая кислота, диметилфацетамид, фенилон, Nomex, поли-(мета-фениленизофталамид).

SYNTHESIS OF POLY(META-PHENYLENIZOPHTHALAMIDE)

¹Temiraev K.B., ¹Khudoyan M.V., ¹Mishenina I.V., ²Shustov G.B., ²Shetov R.A.

¹North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University) ²Kabardino-Balkarian State University

The main methods and features of the synthesis of aromatic polyamide poly(meta-phenylene isophthalamide) by methods of interfacial and emulsion polycondensation, the most important areas of application of poly(meta-phenylene isophthalamide) in modern technology are considered. It has been shown that amide-type solvents or sodium carbonate or tertiary amines are used as an acceptor of the released hydrochloride.

Keywords: synthesis, emulsion polycondensation, diamine, di-acid chloride, isophthalic acid, dimethylfacetamide, phenylone, Nomex, poly(*meta*-phenylene isophthalamide).

Ароматические полиамиды являются одним из важных классов термостойких полимеров [1–7].

Синтезированы и исследованы ароматические полиамиды различного строения, но практическое применение нашли только некоторые из них [8, 9].

В промышленности производится и применяется полимер, получаемый из *мета*-фенилендиамина и дихлорангидрида изофталевой кислоты [поли(*мета*-фениленизофталамид)]. Синтез данного полимера осуществляют в соответствии со схемой:



Разработано и применяется три способа получения поли(мета-фениленизофталамида).

По первому способу проводят поликонденсацию *мета*-фенилендиамина и дихлорангидрида изофталевой кислоты в среде органического растворителя. В этом случае предпочтительнее применение растворителей амидного типа, таких как диметилацетамид, гексаметилфосфотриамид и др. При этом растворители являются также акцепторами выделяющегося в ходе реакции гидрохлорида. Проведение синтеза в среде иных органических растворителей неамидного типа требует введения акцептора гидрохлорида. В этом случае используют, например, системы метиленхлорид–триэтиламин, диоксан–пиридин [7, 10, 11].

Поликонденсацией в диметилацетамиде фирма «Du Pont» с 1961 года производит поли(*мета*фениленизофталамид) в промышленном масштабе под фирменным названием Nomex [8, 12, 13]. В 1972 году японская фирма «Teijin» наладила производство поли (*мета*-фениленизофталамида) под названием Conex [6]. В СССР и РФ поли(*мета*-фениленизофталамид) известен под названием «фенилон».

При проведении процесса в диметилацетамиде и других амидных растворителях выделяющийся гидрохлорид находится в связанном виде в растворителе и отделяется в форме хлорида аммония после обработки аммиаком. Непрореагировавший хлоргидрат диметилацетамида нейтрализуется гидроксидом кальция. Образующийся при этом хлорид кальция повышает растворяющую способность диметилацетамида [5, 7, 14].

Поли(*мета*-фениленизофталамид) по другому способу получают, проводя синтез на границе раздела фаз (межфазная поликонденсация). В этом случае диамин растворяют в водной фазе, содержащей щелочь. На одну моль диамина при этом берут два моля щелочи. Дихлорангидрид изофталевой кислоты вводят в реакцию в растворе несмешивающегося с водой органического растворителя, например, бензоле, тетрахлориде углерода и других [3, 15].

Получению полиамида высокой молекулярной массы и с высоким выходом способствует интенсивное перемешивание для создания максимально возможной поверхности раздела, так как взаимодействие мономеров происходит на границе раздела фаз или в пограничной области органического растворителя. При выборе растворителя весьма важно, чтобы полимер в нем набухал.

Межфазную поликонденсацию проводят при температуре 0–20 °С. Концентрацию дихлорангидрида выбирают в пределах 0,05–0,5, а диамина 0,05–0,2 моль/л. Оптимальное соотношение диамина и дихлорангидрида составляет 0,93:0,9 [16–22].

При синтезе же межфазной поликонденсацией полиамидов из дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот и ароматических диаминов полиамиды большей молекулярной массы удавалось получить при использовании в качестве органической фазы инертных полярных органических растворителей, частично или полностью совместимых с водой по сравнению с полимерами, полученными при использовании органических растворителей, мало растворимых в воде [4]. При этом в качестве акцепторов гидрохлорида для уменьшения гидролизуемости дихлорангидридов целесообразно использование менее основных веществ, например, карбоната натрия [18, 23].

Изучением поликонденсации дихлорангидрида изофталевой кислоты с *мета*-фенилендиамином в системе «тетрагидрофуран–вода» занимались Соколов и Кудим [3, 4, 25–28], которые рассматривали этот случай поликонденсации как эмульсионную поликонденсацию. Ими отмечено, что для осуществления данной поликонденсации необходимо создание таких условий, когда оба компонента будут находиться в одной из фаз. В случае полиамидирования коэффициент распределения диамина должен быть достаточно велик [3, 4].

Системами, обеспечивающими полный переход диамина в органическую фазу, оказались системы,

полученные из двух смешивающихся жидкостей с применением высаливателей. Было показано, что при проведении поликонденсации дихлорангидрида изофталевой кислоты с *мета*-фенилендиамином в системе «тетрагидрофуран–вода» 96 % диамина переходит в органическую фазу, создавая тем самым условия протекания именно в ней поликонденсационного процесса [3, 4, 25].

Изучение влияния различных факторов на поликонденсацию дихлорангидрида изофталевой кислоты с *мета*-фенилендиамином в системе «тетрагидрофуран–вода» показало, что для получения полимера высокой молекулярной массы необходимо, чтобы акцептор гидрохлорида находился в водной фазе и отсутствовал в органической [3, 4, 24]. В качестве акцептора гидрохлорида в данном случае применяют карбонат натрия, который одновременно служит высаливателем, вытесняя тетрагидрофуран в отдельную фазу.

На величину молекулярной массы поли(*мета*-фениленизофталамида), образующегося в этой системе, оказывает влияние и содержание в системе воды. Например, при увеличении содержания в органической фазе воды от 9 до 20 масс. % характеристическая вязкость полиамида в серной кислоте увеличивается от 1,3 до 2,1 дл/г [27]. То обстоятельство, что при проведении поликонденсации дихлорангидрида изофталевой кислоты с *мета*-фенилендиамином в системе «тетрагидрофуран–вода» действует правило неэквивалентности функциональных групп, позволяет считать, что этот вид поликонденсации протекает в кинетической, а не в диффузионной области [4, 25].

Поли(*мета*-фениленизофталамид) получают также в среде органических растворителей, в которых не растворяется целевой полимер. Такими реакционными средами являются, например, циклогексанон, ацетонитрил, бензонитрил, нитробензол. В этом случае необходимо применение акцепторов выделяющегося гидрохлорида – третичных аминов, предотвращая тем самым образование нереакционноспособных и плохо растворимых гидрохлоридов аминов [2, 4]. Так же, как и при эмульсионной поликонденсации, молекулярная масса полимера зависит от порядка и скорости смешения реагентов [4, 5].

Библиография

1. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. 390 с.

2. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. М.: Химия, 1972. 280 с.

3. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972. 696 с.

4. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979. 264 с.

5. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. 1056 с.

6. Кофанова О.Т., Вулах Е.Л., Буряк В.С. Мономеры и новые полимеры на их основе. М.: НИИТЭ-ХИМ, 1984. 54 с.

7. Буря А.И., Сучилина-Соколенко С.П., Цуй Хун, Шустов Г.Б. Поликонденсационный способ синтеза бензофенон- и гетеро-циклосодержащих полимеров // Новые полимерные композиционные материалы: материалы X Междунар. научно-практической конференции. Нальчик: Принт-центр, 2014. С. 61–79.

8. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные материалы. 2-е изд. СПб.: НОТ, 2010. 822 с.

9. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб.: НОТ, 2011. 416 с.

10. Morgan P.W. Development of low temperature polycondensation processes and aromatic polyamides // J. Polym. Sci. A. 1971. V. 19, N 2. P. 557–561.

11. Pat.US 3063966 (1958) // Process of making wholly aromatic polyamides / Kwolek S.L., Morgan P.L., Sorenson W.R.

12. Фрейзер А.Г. Высокотермостойкие полимеры / пер. с англ. И.Е. Кардаша, В.М. Чередниченко / под ред. А.Н. Праведникова. М.: Химия, 1971. 294 с.

13. Соколов Л.Б. Термостойкие и высокопрочные полимерные материалы. М.: Знание, 1984. 644 с.

14. Сучилина С.П. Исследования в области синтеза полиамидов методом низкотемпературной поликонденсации в среде диполярных апротонных растворителей: дисс.... канд. хим. наук. Днепропетровск: ДХТИ. 1973. 143 с.

15. Турецкий Л.В., Соколов Л.Б. О влиянии поверхностного натяжения на границе раздела жидкостей при межфазном получении полиамидов // Высокомолек. соед. 1961. № 3. С. 1449–1455.

16. Mark H. Aromatic polyamide // J. Polym. Sci. 1962. V. 61. P. 49–53.

17. Соколов Л.Б., Кудим Т.В. Получение высокомолекулярных ароматических полиамидов межфазной поликонденсацией в кислых средах // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. С. 693–703.

18. US Patent 3006899 (1957) //Polyamides from reaction of aromatc diacid halide dissolved in cyclic non aromatic oxygenated organic solvent and an aromatic diamine / Hill H.W. Jr., Kwolek S.L., Del W., Morgan P.W.

19. Wittbecker E.L., Morgan P.W. Interfacial polycondensation // J. Polym. Sci. 1959. V. 40. P. 289–327.

20. Соколов Л.Б., Турецкий Л.В. Влияние растворяющей способности органической фазы при межфазном получении полиамидов // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. С. 710–715.

21. Федотова О.Я., Кербер М.Л., Лосев И.П., Генкина Г.К., Дынина Л.Б. О некоторых свойствах ароматических и арилалифатических полиамидов, полученных поликонденсацией на границе двух фаз. II // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. С. 1524–1527.

22. Федотова О.Я., Кербер М.Л., Лосев И.П. О некоторых свойствах ароматических и арилалифатических полиамидов, полученных поликонденсацией на границе двух фаз. Ш // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. С. 1528–1534.

23. Морган П.У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров / пер. с англ. Я.С. Выгодского и Б.Р. Лившица. Л.: Химия, 1970. 448 с.

24. Соколов Л.Б., Кудим Т.В. Поликонденсация в эмульсиях // ДАН СССР. 1964. Т. 158. С. 1139–1141.

25. Соколов Л.Б., Кудим Т.В. Основные принципы проведения эмульсионной поликонденсации // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. С. 601–605.

26. Соколов Л.Б., Кудим Т.В. Влияние и роль акцепторов HCl при эмульсионном полиамидировании с участием ароматических реагентов // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7, № 11. С. 634–637.

27. Соколов Л.Б., Кудим Т.В. Влияние соотношения и состава фаз при эмульсионной поликонденсации ароматических диаминов и дихлорангидридов // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7, № 11. С. 1899–1905.

28. Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.Д., Беляков В.К. Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975. 256 с.

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ПЛОТНОСТИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИЭФИРСУЛЬФОНФОРМАЛЕЙ

¹Темираев К.Б.*, ¹Худоян М.В., ¹Мишенина И.В., ²Шустов Г.Б., ²Шетов Р.А.

¹Северо-Кавказский горно-металлургический институт (Государственный технологический университет) ²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*temiraevkonstantin@yandex.ru

Показано, что применение кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров позволяет провести структурный анализ аморфных стеклообразных полимеров с помощью такого легко определяемого параметра как плотность. По своему физическому смыслу предложенная методика аналогична широко используемой для определения степени кристалличности по плотности аморфно-кристаллических полимеров.

Ключевые слова: полимер, плотность, кластерная модель, структура, свободный объем.

STRUCTURAL ANALYSIS OF THE DENSITY OF AROMATIC COPOLY-ESTERSULFONFORMALS

¹Temiraev K.B., ¹Khudoyan M.V., ¹Mishenina I. V., ²Shustov G. B., ²Shetov R.A.

¹North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University) ²Kabardino-Balkarian State University

It is shown that the use of the cluster model of the structure of polymers in amorphous state let realize the structure analysis of amorphous glass polymers with such an easy defined parameter as density. In its physical sense the proposed method is analogous to the widely used method for determination of degree of crystallization by the density of amorphous and crystalline polymers.

Keywords: polymer, density, cluster model, structure, free volume.

Измерение плотности (р) является общепринятым методом исследования полимеров, позволяющим идентифицировать их структуру, т.е. определить степень кристалличности [1]. Для аморфных полимеров измерение р дает, как правило, чисто качественную информацию, что обусловлено в основном отсутствием соответствующей структурной модели для этого типа полимеров. Можно предположить, что величина р для аморфных полимеров зависит от химического строения и плотности упаковки макромолекул [2].

Количественную идентификацию последнего фактора можно получить в рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров [3–5]. Эта модель предполагает наличие в структуре указанного состояния полимеров областей локального порядка (кластеров), состоящих из нескольких плотноупакованных коллинеарных сегментов разных макромолекул, погруженных в рыхлоупакованную матрицу.

Таким образом, модель [3, 4] рассматривает кластер как аморфный аналог кристаллита с вытянутыми цепями (КВЦ), а рыхлоупакованную матрицу – как аналог аморфной фазы в аморфно-кристаллических полимерах. Предполагается также, что весь свободный флуктуационный объем полимера сконцентрирован в рыхлоупакованной матрице [6]. Исходя из этого, следует ожидать различия плотностей кластеров и рыхлоупакованной матрицы, обусловленного наличием в последней свободного объема. Предложенная модель позволяет провести структурный анализ вариации плотности р для аморфных стеклообразных полимеров, что и является основной целью настоящей работы. Этот анализ выполнен на примере серии ароматических сополиэфирсульфонформалей (АПЭСФ) бисфенола А.

Исследованы аморфные АПЭСФ, полученные неравновесной поликонденсацией в растворе. Подробности методики синтеза приведены в работах [7, 8]. Температуры стеклования T_c определены термомеханическим анализом и находились в интервале 363–463 К. Плотность образцов АПЭСФ определена пикнометрическим способом согласно методике, изложенной в работе [9].

На *рис.* 1 приведена зависимость плотности ρ образцов АПЭСФ от их состава (от содержания блоков сульфона $C_{c\phi}$).



Рис. 1. Зависимость плотности р от содержания сульфона С_{сф} для АПЭСФ

Основной особенностью этого графика является неаддитивность зависимости ρ от состава сополимеров. Как отмечалось выше, величина ρ является функцией химического строения полимера и плотности его упаковки. Первый фактор изменяется аддитивно при изменении $C_{c\phi}$, поэтому следует предположить, что неаддитивность зависимости $\rho(C_{c\phi})$ обусловлена вариацией плотности упаковки структуры АПЭФС.

В рамках кластерной модели последний фактор количественно характеризуется относительной долей плотноупакованных областей (кластеров) $\phi_{\kappa n}$. Для определения $\phi_{\kappa n}$ существует ряд методик [10, 11]; мы выберем простейшую из них. В работе [12] предложено следующее перколяционное соотношение, устанавливающее взаимосвязь между $\phi_{\kappa n}$ и T_c :

$$\varphi_{\rm KJ} = 0.03 (T_{\rm c} - T)^{0.55}, \,\rm MM \tag{1}$$

где T – температура испытаний, равная в нашем случае ≈ 298 К.

На *рис. 2* показана зависимость $\phi_{\kappa n}$ от $C_{c\phi}$ для АПЭСФ, которая также имеет неаддитивный характер.



Рис. 2. Зависимость относительной доли кластеров $\phi_{\kappa n}$ от содержания сульфона $C_{c\phi}$ для АПЭСФ

Сравнение *рис.* 1 и 2 показывает полную симбатность зависимостей ρ и $\phi_{\kappa n}$ от состава сополимеров. Следовательно, неаддитивное изменение ρ как функции $C_{c\phi}$ (*рис.* 1) обусловлено неаддитивным изменением плотности упаковки, количественно характеризуемой параметром $\phi_{\kappa n}$ в рамках выбранной модели [3, 4].

Чтобы исключить влияние изменения химического строения АПЭСФ на величину ρ , мы полагаем, что аддитивное изменение ρ обусловлено этим фактором, а неаддитивное – изменением $\phi_{\kappa n}$. Тогда можно ввести относительную плотность ρ_{orth} , определяемую следующим образом:

$$\rho_{\rm OTH} = \frac{\rho}{\rho_{\rm add}},\tag{2}$$

где $\rho_{aдд}$ – аддитивное значение плотности, которое является линейной функцией состава и может быть определено либо графически (*puc. 2*), либо из простого правила смесей:

$$\rho_{ada} = \rho_1 x_1 + \rho_2 x_2, \tag{3}$$

где индексы 1 и 2 относятся к двум компонентам сополимера, а р и *x* – плотность и мольные доли этих компонент соответственно.



Рис. 3. Зависимость относительной плотности ротн от относительной доли кластеров фил для АПЭСФ

На *рис. 3* показана зависимость ρ_{отн} от φ_{кл} для АПЭФС, которая оказалась линейной. Как и в случае аморфно-кристаллических полимеров, такая зависимость позволяет определить плотности рыхлоупакованных компонент полимеров (ρ_{p.м.} и ρ_{кл} соответственно) методом экстраполяции.

Отметим, что этот метод для обоих типов полимеров по существу является единственным способом оценки плотностей структурных компонент. Из *рис. 3* следует, что относительные плотности $\rho_{oTH}^{p.M}$ и $\rho_{oTH}^{K,T}$ указанных компонент оказались равны ≈ 0.96 и 1,13 соответственно.

В работе [6] в рамках кластерной модели было показано, что между относительными долями флуктуационного свободного объема f_c и рыхлоупакованной матрицы $\varphi_{p.м.}$ для аморфных стеклообразных полимеров имеется линейное соотношение, проходящее через начало координат. Это означает, что величина f_c в рыхлоупакованной матрице постоянна и равна критическому значению (~0,109 ÷ 0,159) [13] при $T = T_c$. График $\rho_{\text{отн}}(\varphi_{\text{кл}})$, показанный на *рис.* 3, позволяет проверить этот постулат. Как известно [14], величину f_c можно определить из следующего соотношения:

$$f_{\rm KJ} = \frac{\rho_{\rm oth}^{\rm KJ} - \rho_{\rm oth}^{\rm p.M}}{\rho_{\rm oth}^{\rm KJ}}.$$
(4)

Подставив в уравнение (4) данные *рис.* 3 $\rho_{\text{отн}}^{\text{кл}}$ (при $\varphi_{\text{кл}} = 1,0$) и $\rho_{\text{отн}}^{\text{р.м}}$ (при $\varphi_{\text{кл}} = 0$), получим $f_c = 0,150$, что превосходно согласуется с оценками Санчеса [13] и концепцией [3, 4].

И, наконец, можно оценить величины ρ для кластеров и рыхлоупакованной матрицы согласно уравнению (2). Для входящих в АПЭСФ гомополимеров эти значения равны для ароматических полиформаля и полисульфона 1,056 и 1,212 (рыхлоупакованная матрица) и 1,243 и 1,427 г/см³ (кластеры) соответственно. Знание этих величин ρ позволяет охарактеризовывать структуры полимеров с помощью параметра φ_{кл}.

Таким образом, использование кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров позволяет провести структурный анализ аморфных стеклообразных полимеров с помощью такого легко определяемого параметра как плотность. По своему физическому смыслу предложенная методика аналогична широко используемой методике для определения степени кристалличности по плотности аморфнокристаллических полимеров. Получены количественные оценки величин плотности структурных компонент для двух гомополимеров, составляющих АПЭФС.

Библиография

1. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983. 391 с.

2. Аскадский А.А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981. 320 с.

3. Sanditov D.S., Kozlov G.V., Belousov V.N., Lipatov Yu.S. The model of fluctuation free volume and cluster model of amorphous polymers // Ukrainian Polym. J. 1992. V. 1, № 3–4. P. 241.

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

5. Козлов Г.В., Шустов Г.Б. Успехи в области физико-химии полимеров / ред. Г.Е. Заиков и др. М.: Химия, 2004. С 341–344.

6. Белоусов В.Н., Белошенко В.А., Козлов Г.В., Липатов Ю.С. Флуктуационный свободный объем и структура полимеров // Украинский химический журнал. 1996. Т. 62, № 1. С. 1–4.

7. Темираев К.Б., Шустов Г.Б., Микитаев А.К. Синтез и свойства сополиэфирсульфонформалей // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30, № 6. С. 412–415.

8. Шустов Г.Б., Темираев К.Б., Акталиева А.Г., Машуков Н.И., Кузамышев В.М. Блок-сополиэфирформали // Известия КБГУ. 2015. Т. V, № 6. С. 66–71.

9. Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе И.А. Анализ конденсационных полимеров. М.: Химия, 1984. 296 с.

10. Козлов Г.В., Новиков В.У. Синергетика и фрактальный анализ сетчатых полимеров. М.: Классика, 1998. 112 с.

11. Шустов Г.Б., Козлов Г.В. Методики определения фрактальных размерностей для полимерных материалов. Препринт. Нальчик: КБГУ, 2006. 53 с.

12. Козлов Г.В., Газаев М.А., Новиков В.У., Микитаев А. К. Моделирование структуры аморфных полимеров как перколяционного кластера // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22, № 16. С. 31–38.

13. Sanchez I.C. Towards a theory of viscosity for glassforming liquids // J. Appl. Phys. 1974. V. 42, № 10. P. 4204–4215.

14. Litt M.H., Koch P.J., Tobolsky A.V. Cold flow of glassy polymers // J. Macromol. Sci. Phys. 1967. V. B1, № 3. P. 587–594.

ВЛИЯНИЕ СУПЕРКОНЦЕНТРАТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-6/ ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА НА СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

¹Цурова А.Т.*, ²Виндижева А.С., ²Шокумова М.У., ²Хаширова С.Ю.

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

*tsurova.ashat@yandex.ru

Приведены результаты исследований свойств суперконцентратов на основе ПА-6 в качестве наполнителя полиэтилентерефталата. Установлено увеличение термостойкости и перерабатываемости ПЭТ при введении органоглины. Показано, что введение в полимерную матрицу малых содержаний суперконцентрата позволяет увеличить скорость кристаллизации и однородность кристаллической структуры ПЭТ без снижения молекулярной массы.

Ключевые слова: нанокомпозит, органоглина, суперконцентрат, монтмориллонит, полиамид-6, полиэтилентерефталат.

EFFECT OF SUPERCONCENTRATES ON POLYAMID-6 AND ORGANOMODIFIED MONTMORILONITE ON THE PROPERTIES OF POLYETHYLENE

¹Tsurova A.T., ²Vindizheva A.S., ²Shokumova M.U., ²Khashirova S.Yu.

¹Ingush State University ²Kabardino-Balkarian State University

The results of studies of the properties of masterbatches based on PA-6 as a polyethylene terephthalate filler are presented. An increase in the thermal stability and processability of PET with the introduction of organoclay has been established. It has been shown that the introduction of small contents of the superconcentrate into the polymer matrix makes it possible to increase the crystallization rate and the uniformity of the crystal structure of PET without reducing the molecular weight.

Keywords: nanocomposite, organoclay, superconcentrate, montmorillonite, polyamide-6, polyethylene terephthalate.

Введение

В настоящее время наиболее широко используемым полимером в упаковочной промышленности является полиэтилентерефталат. Несмотря на ряд положительных свойств, существенным недостатком ПЭТтары являются относительно низкие барьерные свойства. Она пропускает ультрафиолетовые лучи и кислород, а наружу – углекислоту, что ухудшает качество и сокращает срок хранения напитков. Это связано с тем, что высокомолекулярная структура полиэтилентерефталата не является препятствием для газов, имеющих небольшие размеры молекул относительно цепочек полимера [1].

Перспективным направлением повышения барьерных свойств ПЭТ является его модификация наноразмерными органомодифицированными алюмосиликатами (органоглиной). Механизм повышения барьерных свойств полимеров, модифицированных органоглиной, заключается в увеличении поверхностного контакта слоистосиликатных наночастиц с матрицей полимера и формировании сложных лабиринтов, которые увеличивают и усложняют путь прохождения жидких и газообразных веществ через полимерную пленку, и соответственно, снижается ее проницаемость [2–3].

В настоящее время для получения слоистосиликатных нанокомпозитов все активнее используют концентраты суперконцентраты органоглин, использование которых позволяет значительно упростить процесс введения наноразмерного наполнителя в полимерную матрицу [4].

В связи с этим представляло интерес получить суперконцентраты на основе разработанных органоглин и исследовать их эффективность для модификации полимеров.

Эксперимент

В качестве объектов исследования выбраны промышленный ПЭТ марки 1212 производства Калининград и монтмориллонит, модифицированный смесью КАП+КАТ (содержание модификаторов в органоглине во всех случаях составляло 30 % от массы глины). Суперконцентраты органоглины в ПА-6 с содержанием наполнителя 20 % готовили методом смешения в расплаве.

Нанокомпозиты были получены путем экструзионного смешения ПЭТ с полученными суперконцентратами (5 % от массы полимера соответствующего содержанию 1 % органоглины) на двушнековом экструдере с шестью зонами нагрева, с диаметром шнека 20 мм и с соотношением длины шнека и его диаметра L/D = 36. Температура переработки 230–265 °C, скорость вращения шнеков 140–160 мин⁻¹. Реологические свойства полученных композитов оценивали по показателю текучести расплава (ПТР), измеренному на капиллярном вискозиметре ИИРТ-5 по ГОСТ 11645-73 при 255 °C, и значениям характеристической вязкости, определенной по ГОСТ Р512695-2000 «Полиэтилентерефталат» в дихлоруксусной кислоте.

Теплофизические параметры определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 4000, термические характеристики – методом термогравиметрического анализа на приборе TGA 4000 фирмы Perkin Elmer (США).

Результаты и обсуждение

Результаты измерений ПТР расплавов исходного и модифицированного ПЭТ показали, что введение суперконцентратов органоглины на основе ПА-6 в ПЭТ сопровождается повышением ПТР относительно ПЭТ_{экст} примерно в 1,5 раза (*puc. 1*).



Рис. 1. Показатель текучести расплава: 1 – ПЭТ; 2 – ПЭТ_{экст}; 3 – ПЭТ + 1 % органоглина (Катапав); 4 – ПЭТ + 5 % ПА (КАП+КАТ); 5 – ПЭТ + 5 % ПА (КАТ+КАП)

Для установления причины такого возрастания ПТР определена характеристическая вязкость композитов, на основе которой по уравнению Марка – Хаувинка – Куна [5], вычислялись значения среднечисловой (M_n) и средневесовой (M_w) молекулярной массы полимера. Результаты исследования характеристической вязкости и молекулярно-массовых характеристик ПЭТ и нанокомпозитов на его основе приведены в *табл. 1*.

Таблица 1

Состав	[η], дл/г	М <i>_n</i> ,	М <i>"</i> ,	$MMP(M_w\!\!/M_n\!)$
ПЭТ _{экст}	0,77	24179	69606	2,87
ПЭТ + 5 % ПА (КАП+КАТ)	0,79	25139	71950	2,86
ПЭТ + 5 % ПА (КАТ+КАП)	0,79	25139	71950	2,86

Характеристическая вязкость и значения молекулярной массы нанокомпозитов ПЭТ/суперконцентрат ПА-6/органоглина

Введение суперконцентратов органоглин не приводит к снижению молекулярной массы экструдированного ПЭТ, следовательно, повышение ПТР является результатом пластифицирующего действия органоглины [6], которая, по-видимому, облегчает течение расплава благодаря достижению хорошей степени дисперсии и наличию низкомолекулярных органических модификаторов.

Исследование полученных композитов методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) показало, что введение в ПЭТ суперконцентратов органоглины на основе ПА-6 приводит к снижению температур стеклования (T_c) и кристаллизации (T_{кр}).

По-видимому, это также связано с увеличением гибкости и подвижности макромолекул, а также изменением надмолекулярной структуры (*табл. 2, рис. 2*), т.е. более упорядоченной структурной организации в результате появления центров кристаллизации и ограничения роста сферолитов.

Таблица 2

Результаты ДСК нанокомпозитов на основе ПЭТ/суперконцентрат ПА-6/органоглина

Состав	Т _{ст} , °С	Τ _{κp} , °C	ΔН _{кр} , Дж/г	Т _{пл} , °С	ΔН _{пл} , Дж/г	X,%
ПЭТ _{экст}	65,5	213	21	247	30	6,6
ПЭТ+5 % ПА (КАП+КАТ)	57,5	198	19	248	27	6
ПЭТ + 5 % ПА (КАТ+КАП)	62,5	205	25	248	37	9



Рис. 2. ДСК кривые ПЭТ и композитов на его основе: $1 - \Pi \exists T_{\exists KCT}$; $2 - \Pi \exists T + 1 \%$ органоглина (КАТ); $3 - \Pi \exists T + 5 \% \Pi A$ (КАП+КАТ); $4 - \Pi \exists T + 5 \% \Pi A$ (КАТ+КАП)

Известно, что в случае ПЭТ увеличение T_{кр} и степени кристалличности связано с образованием нанокомпозита с хорошей степенью анизодиаметрии наночастиц, причем, как видно из таблицы, в случае использования органоглины КАП+КАТ, которая приготовлена путем обработки ММТ последовательно капролактамом и катапавом степень кристалличности снижается, что свидетельствует о присутствии в матрице не полностью распавшихся тактоидов слоистого силиката [7, 8] или агрегацией частиц нанонаполнителя [9]. Как уже отмечалось выше, в случае первичной модификации катапавом увеличивается расстояние между пластинками слоистого силиката, что облегчает дальнейшее проникновение капролактама, который приводит к еще более существенному увеличению расстояния между силикатными пластинами ММТ, достаточного для получения эксфолиированной структуры.

Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлено, что использование полученных суперконцентратов на основе ПА-6 в качестве наполнителя полиэтилентерефталата достаточно эффективно влияет на его эксплуатационные показатели. Так, введение в полимерную матрицу всего 5 % суперконцентрата позволяет увеличить скорость кристаллизации и однородность кристаллической структуры ПЭТ без снижения молекулярной массы.

Установлено, что использование органоглины улучшает перерабатываемость ПЭТ и увеличивает термостойкость. Дополнительное содержание в этих композициях полиамида 6 увеличивает скорость кристаллизации расплавов полиэтилентерефталатных композиций и способствует формированию более упорядоченной кристаллической структуры в процессе совмещения компонентов.

Библиография

1. Слонов А.Л., Цурова А.Т., Мусов И.В., Пахомов С.И., Хаширова С.Ю., Лигидов М.Х. Реологические и термические свойства нанокомпозитов на основе полиэтилентерефталата и органоглины // Известия вузов. Серия Химия и химическая технология. 2014. Т. 57, № 6. С. 90–94.

2. Брукс Д., Дайлз Дж. Производство упаковки из ПЭТ. СПб.: Профессия. 2006. С. 37-40.

3. Sontikaew S. PET/Organoclay Nanocomposites. Brunel: Brunel University. School of Engineering and Design (Mechanical engineering), 2008. 172 p.

4. Герасин В.А., Зубова Т.А., Бахов Ф.Н., Баранников А.А., Мерекалова Н.Д., Королев Ю.М., Антипов Е.М. Структура нанокомпозитов полимер/N⁺ – монтмориллонит, полученных смешением в расплаве // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2, № 1–2. С. 90–105.

5. Керницкий В.И., Микитаев А.К. Краткие основы получения и переработки полиэтилентерефталата (ПЭТ). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 209 с.

6. Цурова А.Т., Бесланеева З.Л., Шахмурзова К.Т., Хаширова С.Ю Композиционные материалы на основе полиамида-6 и органомодифицированных слоистых силикатов // Перспектива-2013: материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. 2013. Т. II. С. 161–162.

7. Бахов Ф.Н. Получение органомодифицированного монтмориллонита с повышенной термической стойкостью // Науковедение. 2013. № 3. С. 85–89.

8. Цурова А.Т., Долбин И.В., Жанситов А.А., Мусов И.В., Хаширова С.Ю., Мамхегов Р.М., Микитаев А.К. Исследование термических свойств и огнестойкости полиамид-6/слоистосиликатных нанокомпозитов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2014. Т. IV, № 6. С. 48–51.

9. Козлов Г.В., Долбин И.В. Перенос механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю в дисперсно-наполненных нанокомпозитах // Материаловедение. 2018. № 8. С. 23–27.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ МОДИФИКАТОРА НА СВОЙСТВА МОНТМОРИЛЛОНИТА

¹Цурова А.Т.*, ²Виндижева А.С., ²Шокумова М.У., ²Хаширова С.Ю.

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

*tsurova.ashat@yandex.ru

Проведен анализ работ по слоистым силикатам, их структуре и свойствам. Определены условия модифицирования природного монтмориллонита для дальнейшего его использования и совмещения с полимерной матрицей. Доказано, что обработка глинистых минералов органическими поверхностно-активными веществами изменяет адсорбционные и поверхностные свойства этих материалов в зависимости от природы используемого органического вещества. Приведены примеры использования в качестве модификаторов четвертичных алкиламмониевых катионов.

Ключевые слова: монтмориллонит, модификация, нанокомпозит.

STUDY OF THE EFFECT OF THE STRUCTURE OF THE MODIFIER ON THE PROPERTIES OF MONTMORILLONITE

¹Tsurova A.T., ²Vindizheva A.S., ²Shokumova M.U., ²Khashirova S.Yu.

¹Ingush State University ² Kabardino-Balkarian State University

The analysis of works on layered silicates, their structure and properties is carried out. The conditions for the modification of natural montmorillonite for its further use and combination with a polymer matrix have been determined. It has been proven that the treatment of clay minerals with organic surfactants changes the adsorption and surface properties of these materials, depending on the nature of the organic matter used. Examples of the use of quaternary alkylammonium cations as modifiers are given.

Keywords: montmorillonite, modification, nanocomposite

Слоистые силикаты обладают специфическими свойствами – резким падением прочности при увлажнении, разжижением при динамических воздействиях, набуханием при обводнении и усадки при высушивании. Гидрофильность алюмосиликатов является причиной их несовместимости с органической полимерной матрицей – это основная проблема, которую приходится преодолевать при создании полимерных нанокомпозитов. Решение этой задачи может быть достигнуто путем модификации глины органическим веществом. Модифицированная глина (органоглина) имеет следующие преимущества: а) хорошо диспергируется в полимерной матрице [1]; б) взаимодействует с цепочкой полимера [2].

Модификация алюмосиликатов может быть осуществлена путем замещения неорганических катионов внутри прослоек органическими катионами. Замещение катионными поверхностно-активными веществами (объёмные аммоний- и фосфоний-ионы) увеличивает пространство между слоями, уменьшает поверхностную энергию глины и придает поверхности глины гидрофобный характер. Модифицированные вышеуказанным путем глины [3] лучше совмещаются с полимерами и образуют слоисто-полимерные нанокомпозиты.

В конце XIX в. крупные залежи монтмориллонитовых глин были выявлены в США в штатах Вайоминг в свите «форт Бентон» в 1888 г., откуда и пошло название «бентониты», впервые примененное в 1898 г. В.К. Найтом [4].

Монтмориллонит является одним из породообразующих минералов бентонитовых глин, месторождения которых расположены по всему миру. Минерал монтмориллонит впервые был обнаружен в 30-х годах во Франции в белых и розовых бентонитах в окрестностях г. Монтмориллон, с которым и связано его название [5].

В России в настоящее время разрабатывается: месторождение монтмориллонитовых глин Герпегеж (Кабардино-Балкария), Зырянское месторождение бентонитов (Урал), месторождение бентонитов «10-й Хутор» (Хакасия). Наиболее известны месторождения бентонитов в Грузии: месторождение высококачественных отбеливающих глин в окрестностях селения Гумбри близ Кутаиси (Западная Грузия), а также группа месторождений бентонитовых глин в окрестностях селения Асканиа (в Западной Грузии, к юго-востоку от г. Махарадзе).

Представления о характере структуры монтмориллонитовых минералов впервые высказали в 1933 г. Гофман, Энделл и Вилм. В дальнейшем они были несколько изменены согласно гипотезам Магсфрау и Гофмана [6]. Согласно этим представлениям, глинистый минерал включает в себя два слоя кремнекислородных тетраэдров, обращенных друг к другу вершинами, которые с двух сторон покрывают слой алюмогидроксильных октаэдров, что в целом представляет собой трехслойный пакет (2:1) *(рис. 1)* [4]. Толщина элементарного пакета составляет 0,96 нм. Если посмотреть на структуру монтмориллонита, то можно увидеть, что наноразмеры можно уверенно отнести только к межплоскостным расстояниям, тогда как длина и ширина таких слоев могут доходить до нескольких микрон.



Рис. 1. Структура монтмориллонита

Характерной особенностью структуры монтмориллонита является то, что молекулы воды и другие полярные молекулы, например, некоторые органические молекулы, могут проникать между структурными слоями, вызывая расширение решетки. На *рис. 2* схематически изображена структура монтмориллонита такого типа. Монтмориллонитовые глины обладают определенной емкостью катионного обмена. Этот показатель определяет количество обменных катионов в слоистом силикате (мг-эквивалент), способных замещаться на катионы другого рода в пересчете на 100 г глины. Монтмориллонит имеет наибольшую емкость катионного обмена (до 90–120 мг экв/100 г сухой глины) среди слоистых силикатов.

По составу обменных катионов бентониты можно подразделять на щелочные, где основным компонентом являются катионы натрия; щелочноземельные (кальциевые, магниевые, кальциево-магниевые и магниево-кальциевые), где больше половины обменных катионов принадлежат кальцию и магнию, и смешанные, в которых содержание щелочных и щелочноземельных компонентов примерно равное.

Щелочные бентониты характеризуются высокой набухаемостью (до 8–19 раз), коллоидальностью, дисперсностью и принадлежат к дефицитным разновидностям. Щелочноземельные бентониты обладают малой гидрофильностью (то есть слабо или вовсе не набухают), меньшей дисперсностью и коллоидальностью. Смешанные бентониты характеризуются промежуточными свойствами.



Рис. 2. Схематическое изображение структуры монтмориллонита (по Гофману, Энделлу, Вилму, Маршалу и Хендриксу)

Щелочноземельные и смешанные бентониты при обработке их натриевыми препаратами легко преобразуются в щелочные со всеми присущими им свойствами – набухаемостью, дисперсностью, коллоидальностью. Бентониты, обработанные при установленных оптимальных режимах минеральными кислотами (серной или соляной), резко повышают свои адсорбционные и каталитические свойства.

Нестойкие по отношению к кислоте бентониты американские исследователи предложили именовать суббентонитами. Такие бентониты под воздействием серной кислоты подвергаются значительным изменениям, и после отмывания от кислоты и обработки натриевыми препаратами они не восстанавливают первоначальные свойства [5].

Опыты Меринга и других авторов [4, 6, 7] с монтмориллонитом (в присутствии большого количества воды) показывают, что при одних поглощенных катионах Na⁺ структурные слои могут полностью разойтись, а при других катионах, таких как Ca⁺ и H⁺, разделение слоев не является полным.

В межслоевых галереях монтмориллонита находятся катионы щелочных и щелочноземельных металлов, которые способны замещаться на органические катионы, что позволяет модифицировать поверхностные слои силикатных пластин. Вопросы, касающиеся структурной организации органомодификаторов в галереях монтмориллонита, освещены в работах [8–10].

Обработка поверхности глинистых минералов органическими поверхностно-активными веществами изменяет адсорбционные и другие поверхностные свойства этих материалов в зависимости от природы используемого органического вещества [11–13]. Изменение химической структуры поверхности монтмориллонита при обработке может существенно повлиять на структуру и фазовые свойства органического вещества в составе нанокомпозитов с органоглиной вследствие разного рода взаимодействий между компонентами.

Ранее было сказано, что катионы металлов, находящиеся в монтмориллоните, могут вступать в реакции ионного обмена. По активности в реакциях ионного обмена они могут быть расположены в следующий ряд [14, 15]: Al > Ca >K > [(C₄H₉)4N] > [(C₂H₅)₄N] > [(CH₃)₄N] > NH₄ > Na > Li. Обмен неорганических катионов, находящихся в межслоевом пространстве MMT, на органические проходит легче при модификации щелочных бентонитов, что обусловлено особенностями строения микрочастиц кристаллитов. В щелочных монтмориллонитах микрочастицы представлены первичными микрочастицами – кристаллитами, а в идеальном случае – единичными силикатными слоями с большой площадью активной базальной поверхности. В щелочноземельных монтмориллонитах преимущественно содержатся многослойные кристаллиты, что затрудняет их органомодификацию. В связи с этим для получения органофильных бентонитов щелочноземельные бентониты обычно предварительно переводят в активную натриевую форму, в результате чего многослойные частицы деламинируют на отдельные силикатные пластинки или их дуплеты и триплеты, и их активная базальная поверхность для взаимодействия с органическими катионами возрастает.

В качестве модификаторов поверхностных свойств глины чаще всего используют катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ), представляющие собой алкиламмониевые соли с длинными алифатическими цепями (*puc. 3*).



Рис. 3. Схема модификации монтмориллонита

Четвертичные алкиламмониевые катионы способны замещать катионы Na⁺ в монтмориллоните, причем увеличение числа углеродных атомов в неполярных алифатических группах способствует более эффективному вытеснению межслоевых катионов [9, 15].

Процессы сорбции органических катионов на глинистых минералах, в том числе на монтмориллоните, изучаются уже сравнительно давно. Как отмечено в работе [16], обмен ионов сложных органических соединений во многом отличается от обычного обмена ионов металлов, так как наряду с электростатическим взаимодействием поверхности минерала и иона проявляется действие вандерваальсовских сил.

В этой же работе указывается и возможность образования слоев органических катионов внутри межпакетных пространств монтмориллонита. Они могут располагаться более чем одним слоем, так как одного слоя объемных катионов может быть недостаточно для нейтрализации заряда на поверхности пластин. В результате сорбции объемных органических катионов и десорбции малых ионов натрия происходит увеличение межплоскостного расстояния между пластинами глины [17].

Таким образом, органомодификация монтмориллонита решает сразу несколько проблем, связанных с совмещением глинистого минерала с полимерами – частично нарушает иерархическую структуру расположения нескольких десятков или даже сотен алюмосиликатных слоев [17–20]; увеличивает в несколько раз расстояние между отдельными силикатными пластинами; кроме того, происходит непосредственно гидрофобизация поверхности силиката для обеспечения его совместимости с полимерными молекулами.

Библиография

1. Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Цурова А.Т., Султыгова З.Х., Пахомов С.И., Лигидов М.Х. Исследование термических характеристик монтмориллонита, модифицированного акрилатом и метакрилатом гуанидина // Химия и химическая технология. 2014. Т. 57, № 4. С. 49–51.

2. Ширинская Л.П., Ермоленко Н.Ф. Сорбция органических катионов на замещенных формах глины // Коллоидный журнал. 1962. Т. 21, № 3. С. 340–343.

3. Hussain F., Hojjati M., Okamoto R. Review article: polymer matrix nanocomposites, Processing, Manufacturing, and application, an overview // Journal of composite material. 2006. V. 40, № 17. P. 112–1559.

4. Наседкин В.В., Кваша Ф.С., Стаханов В.В. Бентонит в промышленности России. М.: ГЕОС, 2001. 236 с.

5. Кирсанов Н.В., Ратеев М.А., Сабитов А.А. Генетические типы и закономерности распространения месторождений бентонитов в СССР. М.: Недра, 1981. 214 с.

6. Грим Р.Е. Минералогия глин. М.: Мир, 1956. 457 с.

7. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. М.: Химия, 1966. 158 с.

8. Герасин В.А., Бахов Ф.Н., Мерекалова Н.Д., Королев Ю.М., Фишер Х.Р., Антипов Е.М.. Структура формирующихся на Na⁺-монтмориллоните слоев поверхностно-активных веществ и совместимость модифицированной глины с полиолефинами // Высокомолекулярные соединения А. 2005. Т. 47, № 9. С. 1635–1651.

9. Морару В.Н., Маркова Ф.Д. Адсорбция катионных поверхностно-активных веществ на монтмориллоните из водных растворов // Украинский химический журнал. 1981. Т. 47, № 10. С. 1058–1064.

10. Походня Г.А., Вдовенко Н.В. Сорбция длинноцепочечных солей аминов на минералах // Украинский химический журнал. 1966. Т. 32, № 3. С. 256.

11. Lagaly G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds // Solid State Ionics. 1986. V. 22. P. 43–47.

12. William-Daryn S., Thomas R.K. The Intercalation of a Vermiculite by Cationic Surfactants and its Subsequents Swelling with Organic Solvents // Journal of the Colloid and Interface Science. 2002. V. 255. P. 303–304.

13. Браун Г.Е. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. М.: Мир, 1965. 600 с.

14. Maegdefrau E., Hofmann U. Die Kristallstruktur des Montmorillonits // Crystalline Materials. 1938. V. 98. P. 299–323.

15. Франк-Каменецкий В.А. Рентгенография основных типов породообразующих минералов. Л.: Недра, 1983. 360 с.

16. Жукова А.И., Вдовенко Н.В., Калашникова Л.Е. Ионообменное взаимодействие четвертичных алкиламмониевых катионов с натриевой и кальциевой формами монтмориллонита // Украинский химический журнал. 1975. Т. 41, № 7. С. 696–699.

17. Цурова А.Т., Бесланеева З.Л., Шахмурзова К.Т., Хаширова С.Ю. Композиционные материалы на основе полиамида-6 и органомодифицированных слоистых силикатов // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2013». 2013. Т. II. С. 161–164.

18. Цурова А.Т., Долбин И.В., Жанситов А.А., Мусов И.В., Хаширова С.Ю., Мамхегов Р.М., Микитаев А.К. Исследование термических свойств и огнестойкости полиамид-6/слоистосиликатных нанокомпозитов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2014. Т. IV, № 6. С. 48–51.

19. Долбин И.В., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Структурная модель огнестойкости нанокомпозитов полимер-органоглина // Теплофизика высоких температур. 2015. Т. 53, № 4. С. 585–588.

20. Цурова А.Т., Мамхегов Р.М., Бесланеева З.Л., Хаширова С.Ю. Разработка новых органоглин для модификации термических полимерных матриц // Материалы региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Магас, 2014. С. 126–127.

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 A4, интервал – 1,5, размер шрифта Times New Roman Cyr 14 пт; поля страницы: слева – 3 см, справа – 1 см, сверху – 2,0 см, снизу – 2,5 см.

Краткие сообщения – в пределах 4 машинописных страниц, включающих не более 2 рисунков и 2 таблиц.

2.2. Статья должна включать:

• индекс УДК (универсальная десятичная классификация) в верхнем левом углу;

• название статьи (на русском и английском языках);

• фамилия, имя, отчество автора (авторов) (на русском и английском языках);

• реферат статьи (до 500 знаков) (на русском и английском языках);

• ключевые слова (5-7 слов на русском и английском языках);

• текст статьи, отражающий цель исследования, методы работы, собственно исследования, конкретные выводы;

• Литература (в библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте; номер источника в тексте указывается в квадратных скобках – автоматическая нумерация ссылок не допускается);

• подпись автора (авторов).

2.3. Иллюстрации к статье (рисунки, фотографии) должны быть черно-белыми, четкими (разрешение не менее 300 dpi, расширение *jpg) и вставлены в текст. Обычный размер иллюстраций – не более половины листа А4. Формулы и символы помещаются в текст с использованием редактора формул Microsoft Education. Таблицы вставляются в текст; ссылки на рисунки и таблицы обязательны; названия таблиц и подрисуночных подписей обязательны.

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

Самарский А.А., Гулин А.В. Устойчивость разностных схем. М.: Наука, 1973. 210 с.

Интегральные схемы: Принципы конструирования и производства / под ред. А.А. Колосова. М.: Сов. радио, 1989. 280 с.

статья из книги, сборника, журнала

Петренко В.И., Доготь А.Я. Пневмогидравлический кавитационный процесс // Геодинамические основы прогнозирования нефтегазоносности недр: тезисы докладов 1-й Всесоюзной конференции. М., 1988. Ч. 3. С. 616–617.

Хлынов В.А. Общегосударственное планирование рыночной экономики: Опыт Японии // Экономист. 1994. № 4. С. 89–94.

Базаров А.Ж. О некоторых нелокальных краевых задачах для модельных уравнений второго порядка // Известия вузов. Математика. 1990. Т. 2, № 3. С. 11–15. диссертации и авторефераты диссертаций

Ерков С.А. Формирование художественного восприятия произведений изобразительного искусства на уроках изобразительного искусства в 5, 6 классах средней общеобразовательной школы: дисс... канд. пед. наук. М., 2006. 184 с.

Вахромов Е.Е. Психологические особенности самоактуализации подростков с отклоняющимся поведением: автореф. дисс... канд. психол. наук. М., 2003. 30 с.

При несоблюдении указанных правил редакция оставляет за собой право не публиковать статью.

3. Порядок рецензирования

3.1. Рукопись направляется на рецензирование ведущим специалистам в данной области (внешнее и внутреннее рецензирование).

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

3.2. По результатам рецензирования редколлегия принимает решение о целесообразности опубликования материала, о чем дополнительно сообщается автору.

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

Адрес ИПЦ КБГУ: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

E-mail: <u>rio@kbsu.ru</u>, <u>izvestia_kbsu@mail.ru</u>. 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 350 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 25 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 **OKOHX 92110** ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г. ОКОГУ 13240 OKATO 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 P/c 40501810100272000002 КБК 0000000000000000130

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

TOM XI, № 2, 2021

Редактор **Т.П. Ханиева** Компьютерная верстка **Е.Л. Шериевой** Корректор **Л.А. Скачкова**

В печать 15.06.2021. Формат 60х84 ¹/₈. 9,30 усл.п.л. 9,0 уч.-изд.л. Дата выхода в свет 25.06.2021.

Адрес издателя: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, Кабардино-Балкарский государственный университет.

> Печать трафаретная. Бумага офсетная. Тираж 1000 экз. Заказ № 117.

Адрес типографии: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, Кабардино-Балкарский государственный университет. Производственно-техническое управление. Полиграфический участок.