ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

TOM XII, № 1, 2022

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

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

Редакционная коллегия

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

Свидетельство Роскомнадзора о регистрации СМИ *ПИ № ФС 77-76623 от 15.08.2019 г.* Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» ф 43720.

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

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

ISSN 2221-7789

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

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

© Авторы, 2022

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

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

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

Editorial board

Ashkhotov O.G., Berlin A.A., Borukaev T.A., Dedkov V.G., Kireev V.V., Koifman O.I., Kushkhov Kh.B., Lyakhov N.Z., Mazurov V.D., Makhnev A.A., Muzafarov A.M., 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, 2022

© Kabardino-Balkarian State University, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

Атлуханова Л.Б., Долбин И.В. Функционализация нанонаполнителя в полимерных	
нанокомпозитах – влияние степени агрегации	5
Жирикова З.М., Алоев В.З. Зависимость уровня межфазной адгезии от степени	
наполнения и геометрии углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерных нано-	
композитах	12
Жирикова З.М., Алоев В.З. Исследование изменений молекулярных и структурных	
характеристик аморфного полиарилата при твердофазной экструзии	17
Магомедов Гус.М., Дубовицкая Л.Л., Иванова Л.В., Долбин И.В. Зависимость	
уровня межфазной адгезии от степени анизотропии нанонаполнителя	24
Магомедов М.А., Долбин И.В., Дубовицкая Л.Л., Крамаренко Г.В. Сравнитель-	
ный анализ эффекта наноадгезии в полимерных нанокомпозитах	28

химия

Балаева С.М., Беев А.А, Беева Д.А., Алтуева А.М. Синтез и свойства хлорсодер-	
жащих диоксисоединений на основе дифенолов и гесахлорэтана	33
Виндижева А.С., Хаширова С.Ю., Тегаев Р.И., Шабаев А.С. Строение серпенти-	
нита и его технологическое применение	38
Деунежев З.Н. Снижение тепловой нагрузки на полимерную матрицу алмазных	
шлифовальных кругов	43
Тлупов А.Ф., Мдиванова И.Р., Мусов Х.В., Мусов И.В., Хаширов А.А. Исследо-	
вание физико-механических свойств композиционных материалов на основе поли-	
пропилена, суперконцентратов слоистосиликатных наночастиц и углеродных нано-	
трубок в циклическом бутилентерефталате	49
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал	
«Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	53

CONTENTS

PHYSICS

Atlukhanova L.B., Dolbin I.V. The nanofiller functionalization in polymer	
nanocomposites – effect of aggregation degree	5
Zhirikova Z.M., Aloev V.Z. Dependence of the level of interfacial adhesion on the degree	
of filling and geometry of carbon nanotubes (nanofibers) in polymer nanocomposites	12
Zhirikova Z.M., Aloev V.Z. Study of changes in molecular and structure characteristics of	
amorphous polyarylate during solid-phase extrusion	17
Magomedov Gus.M., Dubovitskaya L.L., Ivanova L.V., Dolbin I.V. The dependence of	
interfacial adhesion level on nanofiller anisotropy degree	24
Magomedov M.A., Dolbin I.V., Dubovitskaya L.L., Kramarenko G.V. The comparative	
analysis of the nanoadhesion effect in polymer nanocomposites	28

CHEMISTRY

Balaeva S.M., Beev A.A., Beeva D.A., Altueva A.M. Synthesis and properties of chlo-	
rine-containing dioxy compounds based on diphenols and hesachloroethane	33
Vindizheva A.S., Khashirova S.Yu., Tegaev R.I., Shabaev A.S. The structure of serpen-	
tinite and its technological application	38
Deunezhev Z.N. Reducing heat load on the polymeric matrix of diamond grinding wheels	
	43

The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Procee- dings of the Kabardino-Balkarian State University»	53
superconcentrates of layered silicate nanoparticles and carbon nanotubes in cyclic butylene terephthalate	49
Tlupov A.F., Mdivanova I.R., Musov Kh.V., Musov I.V., Khashirov A.A. Study of physical and mechanical properties of composite materials based on polypropylene	

ФИЗИКА

УДК 541.64: 547.78

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НАНОНАПОЛНИТЕЛЯ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ – ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ АГРЕГАЦИИ

Атлуханова Л.Б.¹, *Долбин И.В.²

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

*i_dolbin@mail.ru

Исследовано влияние ковалентной функционализации углеродных нанотрубок на свойства полимерных нанокомпозитов в рамках фрактального анализа; показано, что эффективность этого процесса сильно зависит от структуры нанонаполнителя в полимерной матрице, особенно от степени его агрегации; предложена количественная модель, определяющая прямую зависимость свойств нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки от эффективности ковалентной функционализации нанонаполнителя.

Ключевые слова: полиметилметакрилат, углеродные нанотрубки, ковалентная функционализация, агрегация, степень усиления.

THE NANOFILLER FUNCTIONALIZATION IN POLYMER NANOCOMPOSITES – EFFECT OF AGGREGATION DEGREE

Atlukhanova L.B.¹, Dolbin I.V.²

¹Dagestan State Medical University ²Kabardino-Balkarian State University

The effect of covalent functionalization of carbon nanotubes on properties of polymer nanocomposites was studied within the frameworks of fractal analysis; it has been shown that this process efficiency depends strongly on nanofiller structure in polymer matrix, specially on its aggregation degree; the quantitative model was proposed, which defines straight dependence of properties of nanocomposites polymer/carbon nanotube on efficiency of covalent functionalization of nanofiller.

Keywords: poly(methyl methacrylate), carbon nanotubes, covalent functionalization, aggregation, reinforcement degree.

Высокомодульные (с модулем упругости ~ 1 ТПа) и сильно анизотропные углеродные нанотрубки и графены принято считать наиболее многообещающими нанонаполнителями для изготовления нанокомпозитов с низкой плотностью и высокими механическими свойствами [1, 2]. Эти качества особенно высоко ценятся в наиболее инновационных отраслях промышленности – космонавтике, авто- и авиастроении и т.п. Однако существование сильной агрегации исходных частиц для нанонаполнителей вообще нивелирует их начальные преимущества [3]. Это обстоятельство привело к разработке ряда специальных методик, снижающих уровень агрегации нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита, к которым следует отнести формирование химических (физических) взаимодействий на межфазной границе нанонаполнитель-полимерная матрица, обработку ультразвуком и др. [4–6].

Первый из указанных способов принято называть ковалентной (нековалентной) функционализацией. Эффективность указанных методов, как правило, оценивается улучшением свойств полимерных нанокомпозитов по сравнению с такими же наноматериалами, наполненными необработанным нанонаполнителем [7], что не дает возможности сравнивать разные композиты и методы функционализации.

Кроме того, указанный метод не позволяет учесть влияние структуры нанонаполнителя на эффективность функционализации. Например, в работе [7] обнаружено резкое изменение свойств нанокомпозитов, полученных полимеризацией in situ, при достижении порога перколяции нанотрубок [8], что подтверждает взаимосвязь структуры нанонаполнителя и эффективности функционализации.

Целью настоящей работы является разработка структурной модели, позволяющей количественное описание указанного эффекта [7].

Эксперимент

В настоящей работе приведен анализ результатов, полученных авторами работы [7], где в качестве нанонаполнителя были использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), имеющие диаметр 16,6±3,9 нм и длину 1,20±0,6 мкм. Указанные МУНТ функционализировались группами –ОН для получения смеси с полиметилметакрилатом (ПММА). Содержание МУНТ в рассматриваемых нанокомпозитах варьировалось в пределах 0,065–1,30 масс. % [7].

Нанокомпозиты ПММА/МУНТ синтезированы методом радикальной полимеризации in situ. Пленки нанокомпозитов толщиной 75 мкм получены методом полива их растворов в толуоле на поверхность тефлона. Для испытаний использовались образцы в виде полос размером 10×2,5 мм [7].

Механические испытания на одноосное растяжение пленочных образцов нанокомпозитов ПММА/МУНТ выполнены на приборе для растяжения Zwick модели Z100 при температуре 293 К и скорости деформации ~ 10^{-3} c⁻¹ [7].

Результаты и обсуждение

Авторы [9] получили следующее обобщенное соотношение для определения свойств полимерных нанокомпозитов:

$$\frac{E_{\mu}}{E_{\mu}} = 1 + c_0 D_{\mu}^{\rm m} W_{\mu}^{\rm n} l_{cm}, \qquad (1)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита); c_0 – коэффициент; D_n – базовый размер исходных частиц нанонаполнителя; *m* и *n* – показатели; l_{cm} – длина статистического сегмента цепи матричного полимера.

Для углеродных нанотрубок базовым размером является их наружный диаметр $D_{\text{унт}}$; $c_0=0.05$ для нефункционализированных углеродных нанотрубок; m=0.50 и n=0.25 [9]. Величина l_{cm} определяется следующим образом [10]:

$$l_{\rm st} = l_0 C_{\infty},\tag{2}$$

где l_0 – длина скелетной связи основной цепи матричного полимера; C_{∞} – характеристическое отношение этой цепи, которое служит показателем ее гибкости.

Для ПММА $l_0=0,147$ нм, $C_{\infty}=8,0$ [11] и $l_{cm}\approx1,2$ нм. Расчет согласно уравнению (1) показал, что для нанокомпозитов ПММА/МУНТ коэффициент c_0 для функционализированных углеродных нанотрубок (c_f) варьируется в пределах 0,028–0,426, т.е. величина c_f может служить показателем эффективности функционализации углеродных нанотрубок, исходя из предложенного выше критерия оценки этого коэффициента на основе изменения свойств нанокомпозитов (в уравнении (1) этим свойством является степень усиления E_n/E_m) при прочих равных условиях.

Авторы [3] предложили оценивать уровень агрегации частиц нанонаполнителя параметром χ , который определяется следующим образом:

$$\chi = \frac{\phi_{\mu}}{\phi_{\mu} + \phi_{M\phi}},\tag{3}$$

где ϕ_{μ} и $\phi_{\mu\phi}$ – относительное содержание нанонаполнителя и межфазных областей соответственно.

Величина ф_и определена согласно хорошо известной формуле [3]:

$$\varphi_{\mu} = \frac{W_{\mu}}{\rho_{\mu}},\tag{4}$$

где р_и – плотность нанонаполнителя, которая в случае наночастиц определяется следующим образом [3]:

$$ρµ = 188(DyHT)1/3, κг/м3.$$
(5)

В свою очередь, величина $\phi_{M\phi}$ рассчитана с помощью перколяционного соотношения [3]:

$$\frac{E_{\mu}}{E_{\mu}} = 1 + 11 \left(\phi_{\mu} + \phi_{\mu\phi} \right)^{1,7}.$$
(6)

На *рис. 1* приведена зависимость коэффициента c_f , характеризующего эффективность функционализации, от комплексного показателя ϕ_{μ}/χ для нанокомпозитов ПММА/МУНТ, которая показала линейное повышение эффективности функционализации по мере роста параметра ϕ_{μ}/χ .



Рис. 1. Зависимость показателя эффективности функционализации c_f от комплексного параметра (φ_u/χ) для нанокомпозитов ПММА/МУНТ

Указанная зависимость предполагает, что эффективность функционализации углеродных нанотрубок растет по мере снижения плотности нанонаполнителя ρ_{μ} (уравнение (4)) и уровня его агрегации χ . Аналитически приведенную на *рис. 1* зависимость $c_f(\varphi_{\mu}/\chi)$ можно выразить следующим простым уравнением:

$$c_f = 1,65(\varphi_{_H}/\chi). \tag{7}$$

Далее рассмотрим физический смысл функционализации углеродных нанотрубок. Как отмечалось выше, в настоящее время предполагается, что функционализация приводит к усилению межфазных взаимодействий, что количественно можно выразить изменением параметра $\varphi_{M\phi}$. На *рис.* 2 приведена зависимость относительной доли межфазных областей $\varphi_{M\phi}$ от коэффициента c_f , характеризующего эффективность функционализации, которая показала линейный рост $\varphi_{M\phi}$ по мере повышения c_f .



Рис. 2. Зависимость относительной доли межфазных областей $\phi_{M\phi}$ от показателя эффективности функционализации c_f для нанокомпозитов ПММА/МУНТ

Важность величины $\phi_{M\phi}$ для формирования свойств полимерных нанокомпозитов определяется тем, что межфазные области являются таким же армирующим (усиливающим) элементом их структуры, как и собственно нанонаполнитель [12, 13]. Количественно этот постулат определен уравнением (6). В свою очередь, взаимосвязь параметров $\phi_{M\phi}$ и c_f можно определить следующим образом:

$$\varphi_{MD} = 0.05 + 0.42c_f. \tag{8}$$

Авторы [3] получили следующее соотношение для описания степени усиления E_n/E_m нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки:

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

Сочетание уравнений (7) и (9) позволяет получить прямую однозначную взаимосвязь степени усиления E_{μ}/E_{μ} рассматриваемых нанокомпозитов и эффективности функционализации углеродных нанотрубок c_{f} :

$$\frac{E_{\mu}}{E_{\mu}} = 1 + 4,70 (c_f)^{1.7}.$$
(10)

На *рис. 3* приведено сравнение рассчитанной согласно уравнению (10) и полученной экспериментально зависимостей $E_{\mu}/E_{M}(\varphi_{n})$ для нанокомпозитов ПММА/МУНТ. Как следует из этого сравнения, получено хорошее соответствие предложенной модели и эксперимента (их среднее расхождение составляет менее 3 %, что примерно равно экспериментальной погрешности определения параметра E_{μ}/E_{M}).



Рис. 3. Сравнение рассчитанной согласно уравнению (10) (1) и полученной экспериментально (2) зависимостей степени усиления E_{μ}/E_{μ} от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_{μ} для нанокомпозитов ПММА/МУНТ; 3 – величина порога перколяции ϕ_c для МУНТ; 4 – зависимость $E_{\mu}/E_{\mu}(\phi_{\mu})$, рассчитанная для нанокомпозитов ПММА/МУНТ с нефункционализированным нанонаполнителем согласно уравнению (1) (c_0 =0,05)

Обращает на себя внимание резкий спад степени усиления E_n/E_n и, следовательно, эффективности функционализации c_f в интервале φ_n =0,0015–0,0030. Как отмечалось выше, этот спад реализуется при достижении величиной φ_n порога перколяции φ_c углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокомпозита [8]. Величину φ_c в случае анизотропных нанонаполнителей (включая углеродные нанотрубки) можно определить согласно уравнению [14]:

$$\varphi_c = \frac{\pi}{12} \left(\frac{D_{\rm yHT}}{2L_{\rm yHT}} \right),\tag{11}$$

где *L*_{УНТ} – длина углеродной нанотрубки.

Для рассматриваемых нанокомпозитов расчет согласно уравнению (11) дает $\varphi_c=0,0018$, что показано на *рис. 3* вертикальной штриховой линией 3. Следовательно, структурный переход углеродных нанотрубок от отдельных агрегатов в полимерной матрице к непрерывному каркасу у порога перколяции приводит к резкому дискретному спаду E_n/E_m и, согласно уравнению (10), к соответствующему снижению эффективности функционализации углеродных нанотрубок c_f . Это наблюдение подтверждает рассматриваемую в настоящей работе общую взаимосвязь структуры нанонаполнителя и эффективности его функционализации [15–22].

И, наконец, на *рис. 3* приведена теоретическая зависимость $E_n/E_m(\varphi_n)$, рассчитанная согласно уравнению (1) для нефункционализированных углеродных нанотрубок, т.е. при $c_0=0,05$ [9]. Как следует из сравнения теоретических кривых, рассчитанных согласно уравнениям (1) и (10), наибольшая эффективность функционализации МУНТ достигается до порога перколяции, т.е. при $\varphi_n < \varphi_c$, а при $\varphi_n \ge \varphi_c$ этот метод влияет на свойства нанокомпозитов гораздо слабее.

Выводы

Наиболее общим выводом настоящей работы является сильное влияние структуры нанонаполнителя (углеродных нанотрубок), формируемой в полимерной матрице нанокомпозита, на эффективность его функционализации. Так, при достижении порога перколяции углеродных нанотрубок, т.е. перехода от их отдельных агрегатов к непрерывному перколяционному каркасу нанотрубок, эффективность функционализации резко и дискретно снижается.

Увеличение уровня агрегации углеродных нанотрубок, характеризуемого параметром χ, приводит к ослаблению действия метода функционализации. Физическим смыслом процесса функционализации угле-

родных нанотрубок является повышение относительной доли межфазных областей, которые являются армирующим (усиливающим) элементом структуры нанокомпозитов. Получена прямая аналитическая взаимосвязь степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки и эффективности функционализации нанонаполнителя.

Библиогафия

1. Moniruzzaman M., Winey K.L. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes // Macromolecules. 2006. V. 39, N 16. P. 5194–5205.

2. Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. Graphene/polymer nanocomposites // Macromolecules. 2010. V. 43, N 16. P. 6515–6530.

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. Ganguli S., Roy A.K., Anderson D.P. Improved thermal conductivity for chemically funtionalized exfoliated graphite/epoxy composites // Carbon. 2008. V. 46, N 5. P. 806–817.

5. Dyke C., Tour J.M. Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes for materials applications // J. Chem. Phys. 2004. V. 108, N 51. P. 11151–11159.

6. Hwang G.L., Shieh Y.-T., Hwang K.C. Efficient load transfer to polymer-grafted multiwalled carbon nanotubes in polymer composites // Adv. Funct. Mater. 2004. V. 14, N 5. P. 487–491.

7. Blond D., Barron V., Ruether M., Ryan K.P., Nicolosi V., Blau W.J., Coleman J.N. Enhancement of modulus, strength and toughness in poly(methyl methacrylate) – based composites by the incorporation of poly(methyl methacrylate) – functionalized nanotubes // Adv. Funct. Mater. 2006. V. 16, N 15. P. 1608–1614.

8. 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.

9. Жирикова З.М., Козлов Г.В., Алоев В.З. Нанокомпозит полимер/углеродные нанотрубки: прогнозирование степени усиления // Наноиндустрия. 2012. № 3. С. 38–41.

10. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E. The fractal physical chemistry of polymer solutions and melts. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2014. 316 p.

11. Aharoni S.M. On entanglements of flexible and rodlike polymers // Macromolecules. 1983. V. 16, N 9. P. 1722–1728.

12. 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 region. Experiment and modeling // Polymer. 2006. V. 47, N 23. P. 8556–8561.

13. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Структурная модель усиления нанокомпозитов полиметилметакрилат/углеродные нанотрубки при ультрамалых содержаниях нанонаполнителя // Журнал технической физики. 2016. Т. 86, № 10. С. 99–103.

14. Козлов Г.В., Долбин И.В. Фрактальная модель структуры нанонаполнителя, влияющей на степень усиления нанокомпозитов полиуретан/углеродные нанотрубки // Прикладная механика и техническая физика. 2018. Т. 59, № 3 (349). С. 141–144.

15. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Зависимость степени усиления нанокомпозитов полиметилметакрилат/функционализированные углеродные нанотрубки от структуры нанонаполнителя // Физика и химия обработки материалов. 2015. № 4. С. 65–69.

16. Атлуханова Л.Б., Касимов А.К., Козлов Г.В. Масштабный эффект межфазной прочности в полимерных композитах (нанокомпозитах): фрактальная модель // Справочник. Инженерный журнал с приложением. 2020, № 3 (276). С. 3–6.

17. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В., Долбин И.В. Применение модифицированного правила смесей для описания модуля упругости нанокомпозитов полиметилметакрилат/углеродные нанотрубки // Пластические массы. 2020, № 5-6. С. 33–35.

18. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В. Зависимость степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки от структуры нанонаполнителя и молекулярных характеристик полимерной матрицы // Упрочняющие технологии и покрытия. 2020. Т. 16, № 6 (186). С. 282–286. 19. Гусейнов М.К., Долбин И.В., Козлов Г.В., Атлуханова Л.Б. Формирование жгутов углеродных нанотрубок и их влияние на свойства нанокомпозитов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2021. Т. 11, № 1. С. 26–31.

20. Труженикова С.Е., Долбин И.В., Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В. Взаимосвязь структуры и степени агрегации нанонаполнителя для полимерных нанокомпозитов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2021. Т. 11, № 1. С. 32–36.

21. Атлуханова Л.Б., Касимов А.К., Долбин И.В. Теоретическая оценка времени гелеобразования при сшивании эпоксиполимеров в присутствии углеродных нанотрубок // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2021, № 2. С. 68–76.

22. Магомедов Гас.М., Долбин И.В., Давыдова В.В. Зависимость степени усиления нанокомпозитов «полиметилметакрилат–функционализированные углеродные нанотрубки» от структуры нанонаполнителя // Упрочняющие технологии и покрытия. 2022. Т. 18, № 4 (208). С. 180–183.

ЗАВИСИМОСТЬ УРОВНЯ МЕЖФАЗНОЙ АДГЕЗИИ ОТ СТЕПЕНИ НАПОЛНЕНИЯ И ГЕОМЕТРИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (НАНОВОЛОКОН) В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

*Жирикова З.М., Алоев В.З.

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

*zaira.dumaeva@mail.ru

Показано, что уровень межфазной адгезии в полимерных нанокомпозитах определяется молекулярными характеристиками полимерной матрицы, геометрией и массовым содержанием нанонаполнителя; получено аналитическое соотношение между параметром, характеризующим уровень межфазной адгезии и указанными характеристиками нанонаполнителя, и полимерной матрицы; обнаружено, что существенное влияние на уровень межфазной адгезии оказывает массовое содержание нанонаполнителя, и в наименьшей степени, диаметр его частиц.

Ключевые слова: нанокомпозит, углеродные нанотрубки (нановолокна), межфазная адгезия, полипропилен, степень усиления, нанонаполнитель.

DEPENDENCE OF THE LEVEL OF INTERFACIAL ADHESION ON THE DEGREE OF FILLING AND GEOMETRY OF CARBON NANOTUBES (NANOFIBERS) IN POLYMER NANOCOMPOSITES

Zhirikova Z.M., Aloev V.Z.

Kabardino-Balkarian State Agrarian University

It is shown that the level of interfacial adhesion in polymer nanocomposites is determined by the molecular characteristics of the polymer matrix, geometry, and mass content of the nanofiller. An analytical relationship has been obtained between the parameter characterizing the level of interfacial adhesion and the specified characteristics of the nanofiller and polymer matrix. It has been found that the mass content of the nanofiller, and to a lesser extent, the diameter of its particles, has a significant effect on the level of interfacial adhesion.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotubes (nanofibers), interfacial adhesion, polypropylene, reinforcement degree, nanofiller.

Введение

Одним из перспективных направлений в разработке композитных материалов является создание новых полимерных конструкционных материалов с нанодисперсными наполнителями [1, 2].

Анализ существующих в настоящее время нанонаполнителей относительно перспектив получения высокопрочных нанокомпозитов позволяет выбрать углеродные нанотрубки (нановолокна) в силу их специфических особенностей: высокой степени анизотропии и высокого продольного модуля упругости [3, 4]. Углеродные нанотрубки (нановолокна) формируют вокруг себя в полимерной матрице нанокомпозита межфазные области [5].

Определяющую роль в формировании свойств полимерных нанокомпозитов играет уровень межфазной адгезии между полимерной матрицей и нанонаполнителем [5–7], которая определяется структурными и механическими характеристиками межфазных областей полимерных нанокомпозитов. В работах [8–11] исследованы структура и свойства межфазных областей для микрокомпозитов, наполненных дисперсным наполнителем и короткими волокнами. Показано, что межфазные области являются таким же армирующим элементом структуры композитов, как и собственно наполнитель.

Целью настоящей работы является определение факторов, влияющих на уровень межфазной адгезии для полимерных нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками (нановолокнами).

Эксперимент

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) промышленного производства «Каплен» марки 01030. Эта марка ПП имеет показатель текучести расплава 2,3–3,6 г/10 мин (количество материала (в граммах), выдавливаемого через стандартный капилляр экструзионного пластометра (вискозиметра) при определенных условиях и пересчитанного на время течения 10 мин); средневесовую молекулярную массу ~ (2–3)×10⁵ и индекс полидисперсности 4,5.

В качестве нанонаполнителя использованы углеродные нанотрубки (УНТ) марки «Таунит», имеющие наружный диаметр 20–70 нм, внутренний диаметр 5–10 нм и длину 2 мкм и более. В исследуемых нанокомпозитах ПП/УНТ содержание УНТ варьировалось в пределах 0,25–3,0 масс. %. Кроме того, использованы многослойные углеродные нановолокна (УНВ) с диаметром 20–30 нм и длиной порядка 2 мкм. Содержание УНВ в нанокомпозитах ПП/УНВ варьировалось в пределах 0,15–3,0 масс. %.

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

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 11262-80. Испытания проводились на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS-2000 (производство Тайвань) при температуре 293 К и скорости деформации ~ $2 \times 10^{-3} c^{-1}$.

Результаты и обсуждение

Как было отмечено выше, углеродные нанотрубки (нановолокна) формируют вокруг себя в полимерной матрице нанокомпозита межфазные области, повышающие степень усиления нанокомпозитов, аналогично объемному содержанию нанонаполнителя.

В связи с тем, что модуль упругости межфазных областей нанокомпозитов существенно превышает соответствующий показатель для объемной полимерной матрицы, следует ожидать увеличения относительного модуля упругости (степени усиления) нанокомпозита [12, 13].

Степень усиления полимерных нанокомпозитов $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ может быть описана следующими уравнениями [5, 14]:

$$\frac{E_{\rm H}}{E_{\rm M}} = 1 + 0,32W_{\rm H}^{1/2}l_{\rm cr},\tag{1}$$

$$\frac{E_{\rm H}}{E_{\rm M}} = 1 + 11 (c \varphi_{\rm H} b)^{1.7}$$
⁽²⁾

где $E_{\rm H}$ и $E_{\rm M}$ – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно; отношение $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ принято называть степенью усиления нанокомпозита); c – постоянный коэффициент, равный 1,66 [5] для УНТ и 1,99 для УНВ [5]; $W_{\rm H}$ – массовое содержание нанонаполнителя; $l_{\rm cr}$ – длина статистического сегмента цепи полимерной матрицы; $\varphi_{\rm H}$ – объемное содержание нанонаполнителя; b – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии.

Параметры $\phi_{\rm H}$ и $W_{\rm H}$ связаны между собой соотношением [15]:

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

где р_н – плотность нанонаполнителя, определяемая согласно формуле [5]

$$\rho_{\rm H} = 0.188 \left(D_{\rm H} \right)^{1/3},\tag{4}$$

где *D*_н – диаметр углеродных нанотрубок (нановолокон).

Длина статистического сегмента цепи полимерной матрицы l_{cr} определяется согласно уравнению [16]:

$$l_{\rm cr} = l_0 C_{\infty},\tag{5}$$

где l_0 – длина скелетной связи основной цепи равная 0,154 нм для полипропилена (ПП) [16]; C_{∞} – характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [17] и может быть определено согласно уравнению [18]:

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

где d_f – фрактальная размерность структуры нанокомпозита; d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (в нашем случае d = 3).

Размерность d_f рассчитывается из уравнения [19]

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

где v – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью следующего соотношения [20]:

$$\frac{\sigma_{\rm T}}{E_{\rm u}} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)},\tag{8}$$

где $\sigma_{\rm T}$ и $E_{\rm H}$ – предел текучести и модуль упругости нанокомпозита соответственно.

Сочетание уравнений (1)-(4) позволяет получить следующее соотношение для определения параметра b:

$$b = \frac{0.98 \cdot l_{\rm cr}^{0.588} \cdot D_{\rm H}^{1/3}}{W_{\rm H}^{0.706}}.$$
(9)

Из уравнения (9) следует, что уровень межфазной адгезии в нанокомпозитах полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна), характеризуемый параметром b, определяется длиной статистического сегмента полимерной матрицы (l_{cr}), геометрией нанонаполнителя (D_{yhr}) и его массовым содержанием W_{H} . Кроме того, соотношение (9) дает четкую градацию степени влияния указанных характеристик нанонаполнителя и полимерной матрицы на величину параметра b. Согласно значению их показателей, сильнее всего на уровень межфазной адгезии влияет массовое содержание нанонаполнителя W_{H} , а наиболее слабо – диаметр УНТ (УНВ) D_{H} .

На *рис. 1* приведено сравнение значений параметра *b*, рассчитанных согласно уравнению (9) и определенных по уравнению (2) с помощью экспериментально полученных значений степени усиления полимерных нанокомпозитов.



Рис. 1. Зависимости параметра *b* от массового содержания нанонаполнителя $W_{\rm H}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ (1, 3) и ПП/УНВ (2, 4); 1, 2 расчет согласно уравнению (9); 3, 4 – экспериментальные данные

Как можно видеть, получено хорошее соответствие уровня межфазной адгезии, определенного двумя указанными способами (их расхождение составляет ~ 11 %). Обращает на себя внимание сильный спад параметра *b* при малых массовых содержаниях $W_{\rm H}$ ($\leq 0,01$) с последующим выходом на асимптотическую ветвь для двух исследуемых нанокомпозитов. Сильное снижение параметра *b*, а значит и уровня межфазной адгезии по мере роста содержания нанонаполнителя обусловлено агрегацией частиц нанонаполнителя с образованием кольцеобразных структур.

Выводы

Результаты настоящей работы показали, что для полимерных нанокомпозитов уровень межфазной адгезии определяется молекулярной характеристикой полимерной матрицы, геометрией и массовым содержанием нанонаполнителя.

Библиография

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотхнологии. М.: Техносфера, 2005. 336 с.

2. Алоев В.З., Жирикова З.М., Тарчокова М.А. Эффективность использования нанонаполнителей разных типов // Известие высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2020. Т. 63, № 4. С. 81–85.

3. Sun X., Sun H., Li H., Peng H. Developing polymer composite materials: carbon nanotubes or graphene? // Advanced Materials. 2013. V. 25, N 37. P. 5153–5177.

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

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

6. Козлов Г.В., Буря А.И., Алоев В.З. Описание структуры межфазных слоев углепластиков на основе фенилона в рамках теории дробных производных // Конструкции из композиционных материалов. 2008. № 2. С. 71–77.

7. Козлов Г.В., Жирикова З.М., Алоев В.З. Синергетика формирования структуры и свойства нанокомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки // Нанотехнологии: наука и производство. 2011. № 6(15). С. 50–56.

8. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М.: Альянс-трансатом, 2008. 363 с.

9. Kozlov G.V., Yanovskii Yu. G., Zaikov G.E. Synergetic sand fractal analysis of polymer composites filled with short fibers. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2011. 223 p.

10. 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.

11. Козлов Г.В., Долбин И.В., Койфман О.И. Фрактальная модель усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки с ультрамалыми концентрациями нанонаполнителя // Доклады АН. 2019. Т. 486, № 1. С. 39–43.

12. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Перколяционная модель усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки // Физика и механика материалов. 2015. Т. 22, № 2. С. 101–106.

13. 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.

14. Козлов Г.В., Долбин И.В. Структурная модель эффективности ковалентной функционализации углеродных нанотрубок // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62, № 10. С. 118–123.

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

16. Wu S. Chain structure and entanglement // J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys. 1989. V. 24, N 4. P. 723–741.

17. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992. 384 с.

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

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

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АМОРФНОГО ПОЛИАРИЛАТА ПРИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРУЗИИ

*Жирикова З.М., Алоев В.З.

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

*zaira.dumaeva@mail.ru

Исследованы механические свойства аморфного сополиарилата ДФ-10, полученных твердофазной экструзией порошковой заготовки.

В рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров определены изменения на молекулярном уровне полиарилата ДФ-10 при его экструдировании и связь этих изменений с вариациями надмолекулярной структуры. Приведено количественное описание изменения подвижности молекулярной цепи и степени его ориентации.

Ключевые слова: твердофазная экструзия, полиарилат, предел текучести, характеристическое отношение, экструзионная степень вытяжки, деформация разрушения, длина статистического сегмента, степень анизотропии.

STUDY OF CHANGES IN MOLECULAR AND STRUCTURE CHARACTERISTICS OF AMORPHOUS POLYARYLATE DURING SOLID-PHASE EXTRUSION

Zhirikova Z.M., Aloev V.Z.

Kabardino-Balkarian State Agricultural Academy

Mechanical properties of amorphous DF-10 sopoliarilat are investigated. Powder billet obtained by solidphase extrusion. Tests were performed for three-point bending and uniaxial compression.

Within the framework of the cluster model of the structure of the amorphous state of polymers, changes at the molecular level of polyarylate DF-10 during its extrusion and the relationship of these changes with variations in the supramolecular structure were determined. Quantitative description of change of molecular chain mobility and degree of its orientation is given.

Keywords: solid-phase extrusion, polyarylate, yield strength, characteristic ratio, extrusion degree of drawing, strain-fracture, length of statistical segment, degree of anisotropy.

Введение

Одним из приоритетных направлений в науке о полимерах и материаловедении последних лет является разработка принципов получения высокомодульных и высокопрочных полимерных материалов.

Высокие модули, близкие к теоретическим, могут быть достигнуты приданием высокой степени ориентации полимерам при их деформировании в твердом состоянии. Наиболее ярко этот эффект проявляется в случае кристаллизующихся полимеров. Для аморфных, в особенности жесткоцепных полимеров влияние ориентации изучено не в полном объеме.

В то же время проведенные исследования свидетельствуют о том, что механизм влияния ориентации на механические свойства аморфных и аморфно-кристаллических полимеров существенно различается.

Как известно [1], твердофазная экструзия является одним из перспективных способов переработки полимеров, который позволяет получать изделия с высокими механическими свойствами.

В настоящее время существует ряд работ [2,3], посвященных описанию свойств экструдированных аморфных полимеров, однако удовлетворительного объяснения изменений структуры и свойств, происходящих в процессе экструзии указанного класса полимеров, на сегодняшний день не существует. В связи с этим целью настоящей работы является исследование изменений молекулярных и структурных характеристик, обусловленных экструзией, и влияние этих изменений на механические свойства аморфного полиарилата.

Эксперимент

В качестве объекта исследования использован сополиарилат ДФ-10 на основе полиарилата промышленного производства ДВ. Приведенная вязкость [η_{пр}], измеренная при 293 К для 0,5 %-го раствора ДФ-10 в хлороформе на вискозиметре Уббелоде, равна 0,148 кг/м³. Образцы для испытаний получены твердофазной экструзией порошковой заготовки по методу, описанному в [4].

Переработка производилась при температурах $T_{3\kappa}$, примерно на 80 К выше температуры стеклования сополиарилата (СПАр), которая равна ~ 458 К [5]. Экструзионная степень вытяжки λ варьировалась от 2 до 7. Механические свойства изучали в испытаниях на одноосное сжатие и трехтотечный изгиб. Испытания на одноосное сжатие выполнены на образцах цилиндрической формы, имеющих диаметр 10 мм и длину 15 мм при температуре 293 К и скорости деформации $\varepsilon = 6 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

Испытания на трехточечный изгиб выполнены также на образцах цилиндрической формы с диаметром 4,5 мм и рабочей длиной 30 мм с острым надрезом длиной 0,25 мм при температуре 293 К и скорости деформации $\varepsilon = 2,5 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. Полученные величины предела текучести при изгибе σ_T^{μ} и сжатии σ_T^{cm} пересчитывались в предел текучести при растяжении σ_T^{p} согласно методике [6]. Надмолекулярная структура экструдатов ДФ-10 описана в рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров [7].

Результаты и их обсуждение

Для исследования изменений молекулярных характеристик при экструзии полимеров существует несколько способов, которые, однако, неприменимы к ориентированным полимерам, поскольку любое воздействие на них (растворение, нагрев) устраняет анизотропию структуры. В последнее время появились работы [8, 12], в которых получены корреляции между молекулярными характеристиками (в основном характеристическим отношением C_{∞}) и макроскопическими свойствами полимеров. Наличие подобных корреляций позволяет достаточно легко оценить необходимые для анализа молекулярные параметры.

Так, в работе [8] предложена следующая корреляция между величиной предела текучести σ_T и характеристическим отношением C_{∞} полимеров:

$$\frac{\sigma_T}{\delta^2 (T_c - T)} \approx C_{\infty}, \tag{1}$$

где δ – параметр растворимости полимера.

Следует отметить, что соотношение (1) имеет два основных недостатка. Во-первых, оно не обладает достаточной точностью. Так, сравнение отношений $\sigma_T / \delta^2 (T_c - T)$ для полистирола и поликарбоната, рассчитанных по данным работ [9,10] при T = 293 К, показывает, что в случае полистирола оно в ~ 3,5 раза меньше, чем у поликарбоната, тогда как величины σ_T для этих полимеров различаются в лучшем случае в 1,5 раза [9]. Во-вторых, оценка величин T_c и особенно δ^2 (т. е. плотности энергии когезии [11]) для ориентированных полимеров общепринятыми методами затруднена. Поэтому использована эмпирическая корреляция $\sigma_T^p = f (S / C_{\infty})^{1/2}$, предложенная в работах [12, 13], которая не имеет указанных недостатков и аналитически вражается соотношением:

$$\sigma_T^p \approx 17,5 \left(S / C_{\infty} \right)^{1/2},\tag{2}$$

где S – площадь поперечного сечения макромолекулы, выраженная в Å², а индекс «*p*» у предела текучести означает, что эти данные получены в испытаниях на растяжение.

Расчеты предела текучести при растяжении σ_T^p согласно методике [6] для экструдированного полиарилата с использованием в качестве исходных данных пределов текучести при изгибе σ_T^u и сжатии σ_T^{cw} показали, что эти величины различаются примерно в 1,52 раза *(рис. 1)*. Обнаруженное расхождение, повидимому, связано с двумя факторами. Во-первых, в испытаниях на изгиб и сжатие доминируют разные схемы напряженного состояния (например, растяжение и сдвиг соответственно). Во-вторых, для ориентированных полимеров такое различие может быть проявлением эффекта Бауншингера [14].



Рис. 1. Зависимость предела текучести при растяжении σ_T^p , рассчитанного из данных по изгибу (1) и сжатию (2), от экструзионной степени вытяжки ДФ-10

В связи с этим можно предположить, что отличие расчетных значений σ_T^p от традиционно наблюдаемых вызваны анизотропией свойств экструдатов: механические характеристики экструдированного по-

лиарилата, измеряемые вдоль направления экструзии, отличаются от таковых, измеряемых в направлении, перпендикулярном направлению экструзии. Наличие анизотропии механических свойств предполагает соответствующую анизотропию молекулярных и структурных параметров.

Расчеты по уравнению (2) при условии постоянства *S* показали анизотропию величины характеристического отношения C_{∞} (*рис. 2*), что означает деформирование макромолекулярных клубков в процессе экструзии. Как известно [10], величина C_{∞} характеризует степень компактности этих клубков, и данные *рис. 2* показывают сжатие их в направлении, параллельном оси экструзии, «распушивание» – в перпендикулярном направлении.





Возможное объяснение такому воздействию экструзии на полимер дает *рис.* 3, где приведена схема прохождения полимера через коническую фильеру. Давление полимера на стенки фильеры вызывает реакцию, которая описывается силой P и может быть разложена на две составляющие $P_{\rm H}$ (нормальную) и $P_{\rm oc}$ (осевую), зависящие от угла α_{ϕ} конуса фильеры. Составляющая $P_{\rm H}$ вызывает «распушивание» макромолекулярного клубка и увеличение его среднеквадратичного радиуса инерции $< r^2 >$, а составляющая $P_{\rm oc}$ сжимает клубок в осевом направлении, уменьшая $< r^2 >$.



Puc. 3. Схематическое представление системы сил, действующих на полимер в процессе экструзии, и деформированного макромолекулярного клубка: *P*['] – реакция фильеры с учетом трения между полимером и фильерой; β – угол трения

Таким образом, создается анизотропия полимера на молекулярном уровне. Указанные изменения $\langle r^2 \rangle$ определяют соответствующую вариацию среднеквадратичного расстояния между концами цепей $\langle h^2 \rangle$ исходя из известного соотношения между ними [15]. И наконец, записав выражение для характеристического отношения [7]:

$$C_n = \frac{\left\langle h_n^2 \right\rangle}{nl^2},\tag{3}$$

где $\langle h_n^2 \rangle$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепи из *n* единиц, имеющих длину *l*, при $n \to \infty$ из уравнения (3) получим величину C_{∞} , и очевидно, что уменьшение $\langle h_{\infty}^2 \rangle$ приводит к снижению C_{∞} , а увеличение $\langle h_{\infty}^2 \rangle$ – к росту C_{∞} . Отметим, что экструзия ДФ-10 происходит при $T_{3\kappa} = T_c + 80$ К, т. е. отсутствие «замороженной» структуры [6] и проскальзывание макромолекул [16] делают деформирование макромолекулярных клубков основным механизмом [17]. К тому же при экструзии ДФ-10 наблюдается сильная механодеструкция, о чем можно судить по двухкратному снижению приведенной вязкости η_{np} (*puc. 4*). Большое число разрывов цепей и отсутствие точек фиксации макромолекул делают маловероятной большую молекулярную ориентацию [5].



Рис. 4. Зависимость плотности $V_{\kappa\pi}$ кластерной сетки зацеплений от характеристического отношения C_{∞} в направлениях, параллельном (1) и перпендикулярном (2) к экструзии для экструдатов ДФ-10. На вставке: зависимость $\eta_{\rm np}$ (λ) для ДФ-10

Изменение молекулярных характеристик, а именно C_{∞} , в процессе экструзии приводит к соответствующему изменению надмолекулярной структуры, которая характеризуется плотностью $V_{\kappa\pi}$ кластерной сетки макромолекулярных зацеплений [7].

Уменьшение C_{∞} означает увеличение степени компактности макромолекулярных клубков, усиление их взаимопроникновения, повышение степени межсегментальных контактов и соответствующий рост $V_{\kappa\pi}$. Эта ситуация отражена приведенной на *рис.* 4 зависимостью $V_{\kappa\pi}(C_{\infty})$. Если учесть, что величина $V_{\kappa\pi}$ определяет многие свойства аморфных полимеров [6,7], то можно сказать, что зависимость $V_{\kappa\pi}(C_{\infty})$ является графическим отражением того, что свойства полимеров кодируются на молекулярном, а реализуются на надмолекулярном уровне.

И наконец, известно [3], что основной особенностью механических свойств экструдированных аморфных полимеров является увеличение деформации разрушения ε_p по мере роста λ . Это расходится с обычно наблюдаемым для ориентированных аморфно-кристаллических полимеров снижением ε_p по мере роста λ [1]. Для исследуемых экструдатов ДФ-10 также наблюдался рост ε_p по мере увеличения λ : при изгибе от $\varepsilon_p = 0,12$ при $\lambda = 2$ до $\varepsilon_p = 0,18$ при $\lambda = 7$ и при сжатии от $\varepsilon_p = 0,30$ при $\lambda = 2$ до $\varepsilon_p = 0,58$ при $\lambda = 7$. Объяснить это наблюдение можно в рамках наблюдаемых молекулярных и структурных изменений (*puc. 2 и 4*). Степень вытяжки при разрушении λ_p можно выразить так [18]:

$$\lambda_p = 1 + \varepsilon_p. \tag{4}$$

В свою очередь, λ_p определяется числом статистических сегментов *n*_{ст} между узлами сетки макромолекулярных зацеплений [18]:

$$\lambda_{\rm p} = n_{\rm cr}^{1/2} \,. \tag{5}$$

Определить длину цепи L между узлами зацеплений можно из следующего соотношения [7]:

$$L = \frac{\rho N_A l_0}{m_0 V_{\rm km}},\tag{6}$$

где р – плотность полимера (р = 1,20 г/см³ для СПАр [9]); N_A – число Авогадро; l_0 и m_0 – соответственно длина и молекулярная масса структурной единицы основной цепи (l_0 = 1,17 Å и m_0 = 26×10⁻³ кг/моль для ДФ-10 [10]).

Длина статистического сегмента l_{cr} определяется так [19]:

$$l_{\rm cr} \approx l_0 C_{\infty}.\tag{7}$$

Следовательно, поскольку $n_{ct} = L/l_{ct}$, из уравнений (4)–(7) можно определить теоретические значения деформации разрушения \mathcal{E}_p^T и сравнить с полученными экспериментально величинами $\varepsilon_p(\varepsilon_p^3)$. Такое сравнение приведено на *рис.* 5, откуда следует хорошее соответствие величин $\varepsilon_p^3 u \varepsilon_p^T$. Таким образом, в рамках предлагаемой трактовки молекулярных и структурных изменений ДФ-10 в процессе твердофазной экструзии рост ε_p обусловлен изменением конфигурации макромолекулярных клубков полимера *(рис. 3)*, соответствующим уменьшением C_{∞} и l_{ct} , что влечет за собой рост ε_p согласно уравнению (5).



Puc. 5. Соотношение между экспериментальной $\boldsymbol{\varepsilon}_{p}^{3}$ и теоретической $\boldsymbol{\varepsilon}_{p}^{T}$

деформацией разрушения в испытаниях на изгиб (1) и сжатие (2) для экструдатов ДФ-10. Прямая линия показывает соотношение один к одному

Выводы

Приведенные выше результаты и их трактовка показывают возможные пути изменения свойств экструдированных аморфных полимеров. Отметим, что схема *рис. 3* предполагает, что степень деформации макромолекулярного клубка и, следовательно, степень анизотропии экструдатов в значительной степени определяются углом конуса фильеры. Так, при получении экструдатов ДФ-10 использована фильера с углом конуса $\alpha = 25^{\circ}$ (tg $\alpha = 0,414$), и отношение величин C_{∞} параллельно и перпендикулярно к оси экструзии равно 0,408÷0,468, что близко к приведенному значению tg α .

Различие сравниваемых выше значений обусловлено наличием трения между полимером и фильерой. Другой важный вывод следует из графика *рис.* 2: при $\lambda = 10$ в процессе экструзии можно получить изотропный полимер с сильно деформированными макромолекулярными клубками, предельно низким значением C_{∞} и, следовательно, предельно высокой величиной $V_{\kappa n}$. Иначе говоря, такой полимер по структуре и свойствам будет резко отличаться от исходного полимера, полученного, например, методом прессования под давлением.

Библиография

1. Захариадес А.Е., Мид В.Т., Портер Р.С. Современные достижения технологии получения полиэтилена в сверхориентированном состоянии методом твердофазной экструзии. Сверхвысокомодульные полимеры / под ред. А. Чиферри, И. Уорд. Л.: Химия, 1983. С. 63–89.

2. Nakayama N., Inoue N. Mechanical testing and structural characterization of hydrostatically extruded polymers // Bulletin of the JSME. 1977. V. 20, N 144. P. 688–695.

3. Inoue N_{.,} Nakayama N., Ariyama T. Hydrostatic extrusion of amorphous polymers and properties of extrudates // J. Macromol. Sci.-Phys. 1981. V. B19, № 3. P. 543–563.

4. Белошенко В.А., Слободина В.Г., Гринев В.Г., Прут Э.В. Твердофазная экструзия полимеризационно наполненного полиэтилена // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36, № 6. С. 1021–1024.

5. Шустов Г.Б., Газаев М.А., Белошенко В.А., Козлов Г.В., Темираев К.Б. Структура и свойства полиарилатов, полученных методом твердофазной экструзии // Прогрессивные полимерные материалы, технология их переработки и применение: тез. докл. научн.-техн. конф. Ростов-на-Дону: РГУ, 1994. С. 15–16.

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

7. Sanditov D.S., Kozlov G.V., Belousov V.N., Lipatov Yu.S. The model of fluctuation free volume and claster model of amorphous polymers // Ukrain. Polymer J. 1992. V. 1, N 3-4. P. 241–258.

8. Wu S. Intrinsic brittleness and ductility of polymers and their rubber toughening behavior: j molecular and microstructural mechanisms // Mater. Int. Symp. Benibana. Japan: Yamagata, 1990. P. 130–137.

9. Калинчев Э.Л., Соковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. – Л.: Химия, 1983. 288 с.

10. Aharoni S.M. On entanglements of flexible and rodlike polymers // Macromolecules. 1983. V. 16, N 9. P. 1722–1728.

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

12. Козлов Г.В., Белошенко В.А., Кузнецов Э.Н., Липатов Ю.С. Изменение молекулярных параметров эпоксиполимеров в процессе их сшивания // Докл. НАН Украины. 1994. № 12. С. 126–128.

13. Козлов Г.В., Шустов Г.Б., Шогенов В.Н., Темираев К.Б. Связь термодинамических, механических и молекулярных характеристик полимеров // Актуальные проблемы химии, биологии и экологии: тез. докл. научн.-практ. конф. Нальчик: КБГУ, 1997. С. 30–31.

14. Botto P.A., Duckett R.A., Ward I.M. The yield and thermoelastic properties of oriented poly(methyl methacrylate) // Polymer. 1987. V. 28, N 2. P. 257–262.

15. Wu S. Chain structure and entanglement // J. Polymer Sci. Part B: Polymer Phys. 1989. V. 27, N 4. P. 723–741.

ЗАВИСИМОСТЬ УРОВНЯ МЕЖФАЗНОЙ АДГЕЗИИ ОТ СТЕПЕНИ АНИЗОТРОПИИ НАНОНАПОЛНИТЕЛЯ

Магомедов Гус.М.¹, Дубовицкая Л.Л.², Иванова Л.В.², *Долбин И.В.³

¹Дагестанский государственный педагогический университет ²Российский государственный университет туризма и сервиса ³Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*i_dolbin@mail.ru

Исследована зависимость уровня межфазной адгезии от степени анизотропии для двух анизотропных нанонаполнителей – органоглины и углеродных нанотрубок. Показано, что указанный уровень определяется не номинальной, а реальной (с учетом агрегации) степенью анизотропии нанонаполнителя.

Ключевые слова: нанокомпозит, органоглина, углеродные нанотрубки, межфазная адгезия, агрегация, ориентация.

THE DEPENDENCE OF INTERFACIAL ADHESION LEVEL ON NANOFILLER ANISOTROPY DEGREE

Magomedov Gus.M.¹, Dubovitskaya L.L.², Ivanova L.V.², Dolbin I.V.³

¹Dagestan State Pedagogical University ²Russian State University of Tourism and Service ³Kabardino-Balkarian State University

The dependence of interfacial adhesion level on anisotropy degree for two anisotropic nanofillers (organoclay and carbon nanotubes) has been studied. It has been shown that the indicated level is defined by not nominal nanofiller anisotropy degree, but real one (with aggregation appreciation).

Keywords: nanocomposite, organoclay, carbon nanotubes, interfacial adhesion, aggregation, orientation.

Введение

В настоящее время хорошо известны достоинства анизотропных нанонаполнителей (органоглины и углеродных нанотрубок) при разработке полимерных нанокомпозитов [1]. Однако в процессе получения нанокомпозитов, наполненных анизотропными нанонаполнителями, происходит агрегация последних в той или иной специфической форме, которая снижает их возможности в плане улучшения свойств нанокомпозитов по сравнению с матричным полимером.

Так, в нанокомпозитах полимер/органоглина формируются «пачки» (тактоиды) отдельных пластин органоглины [2], а в нанокомпозитах полимер/углеродные нанотрубки нанонаполнитель образует кольцеобразные структуры [3]. В любом случае процесс агрегации приводит к снижению уровня межфазной адгезии в указанных классах полимерных нанокомпозитов, что отрицательно сказывается на их свойствах, в частности, снижает их степень усиления [1].

Целью настоящей работы является исследование влияния реальной степени анизотропии нанонаполнителя на уровень межфазной адгезии в нанокомпозитах полимер/органоглина и полимер/углеродные нанотрубки.

Эксперимент

Для нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками (УНТ), в качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) промышленного производства «Каплен» марки 01030. Эта марка ПП имеет показатель текучести расплава 2,3–3,6 г/10 мин, средневесовую молекулярную массу ~ $(2–3)\times10^5$ и индекс полидисперсности 4,5. В качестве нанонаполнителя применялись УНТ марки «Таунит», имеющие наружный диаметр 20–70 нм, внутренний диаметр 5–10 нм и длину 2 мкм и более. В исследуемых нанокомпозитах ПП/УНТ содержание таунита варьировалось в пределах 0,25–3,0 масс. %.

Для нанокомпозитов, наполненных органоглиной, в качестве матричного полимера использован полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) с показателем текучести расплава ~ 1,0 г/10 мин и степенью кристалличности 0,72, определенной по плотности образцов, производства фирмы Huntsman LLC. В качестве нанонаполнителя применялась органоглина Na⁺-монтмориллонит (ММТ) промышленного производства марки Cloisite 1SA, поставленная фирмой Southern Clay (США). В качестве связующего агента использован малеиновый ангидрид (МА). В исследуемых нанокомпозитах ПЭВП/ММТ содержание ММТ и МА варьировалось в пределах 1–5 масс. %.

Нанокомпозиты ПП/УНТ и ПЭВП/ММТ получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Thermo Haake модели Reomex RTW 25/42, производство ФРГ. Смешивание выполнено при температуре 463–503 К и 390–410 К соответственно и скорости вращения шнека 50 об/мин в течение 5 мин. Образцы для испытаний нанокомпозитов ПП/УНТ получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS MP фирмы Ray-Ran (Великобритания) при температуре 503 К и давлении 43 МПа. Образцы для испытаний нанокомпозитов ПЭВП/ММТ толщиной 1 мм получены на одношнековом экструдере марки Killion при температуре 410 К [4].

Механические испытания на одноосное растяжение нанокомпозитов ПП/УНТ выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводились на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS-2000 (производство Тайвань). Аналогичные испытания нанокомпозитов ПЭВП/ММТ выполнены на приборе Pheometric Scientific Instrument (RSA III) согласно ASTM D882-02. Все механические испытания выполнены при температуре 293 К и скорости деформации ~ 2×10^{-3} с⁻¹.

Результаты и обсуждение

Авторы [5] предложили следующее уравнение для определения степени усиления E_{μ}/E_{λ} нанокомпозитов, наполненных анизотропным нанонаполнителем, которое учитывает реальный уровень анизотропии последнего:

$$\frac{E_{\mu}}{E_{\mu}} = 1 + 2\alpha C_a \varphi_{\mu}, \qquad (1)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно; α – отношение сторон нанонаполнителя, характеризующее его реальный уровень анизотропии; C_a – фактор ориентации нанонаполнителя; φ_n – его объемное содержание.

Величина *C_a* принимается равной 0,2 для углеродных нанотрубок и 0,5 – для органоглины [5], а величину *φ_n* можно рассчитать согласно хорошо известной формуле [1]:

$$\varphi_{H} = \frac{W_{H}}{\rho_{H}}, \qquad (2)$$

где *W_n* – массовое содержание нанонаполнителя; ρ_n – его плотность, которая для наночастиц определяется следующим образом [1]:

$$\rho_{\mu} = 188 (D_{\mu})^{1/3}, \text{ Kr/m}^3, \tag{3}$$

где *D*_ч – диаметр наночастицы, который дается в нм.

Для углеродных нанотрубок в качестве D_{q} принимается их диаметр, а для органоглины в качестве указанного размера принимается среднее арифметическое трех основных размеров пластины органоглины – длины, ширины и толщины, которые равны 100, 35 и 1 нм соответственно [1].

Уровень межфазной адгезии в полимерных нанокомпозитах можно оценить с помощью безразмерного параметра b_{α} , который определяется согласно следующему перколяционному соотношению [1]:

$$\frac{E_{\mu}}{E_{\mu}} = 1 + 11 (c \varphi_{\mu} b_{\alpha})^{1,7}, \qquad (4)$$

где *с* – постоянный коэффициент, равный ~ 2,8 для углеродных нанотрубок; 1,91 – для интеркалированной органоглины и 2,91 – для эсфолиированной органоглины [1].

Параметр b_{α} позволяет не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, величина $b_{\alpha}=0$ означает отсутствие межфазной адгезии, $b_{\alpha}=1,0$ определяет совершенную (по Кернеру) адгезию, а условие $b_{\alpha}>1,0$ дает критерий реализации эффекта наноадгезии [1].

На *рис. 1* приведена корреляция $b_{\alpha}(\alpha)$, характеризующая зависимость уровня межфазной адгезии от реальной степени анизотропии органоглины и углеродных нанотрубок для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ и ПП/УНТ.



Рис. 1. Зависимость параметра b_{α} , характеризующего уровень межфазной адгезии, от реальной степени анизотропии нанонаполнителя α для нанокомпозитов ПП/УНТ (1) и ПЭВП/ММТ (2)

Как можно видеть, получена общая линейная корреляция $b_{\alpha}(\alpha)$, проходящая через начало координат, для обоих рассматриваемых нанокомпозитов. Аналитически указанная корреляция описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$b_{\alpha} = 8.9 \times 10^{-2} \alpha$$
 (5)

Совместное рассмотрение графика *рис. 1* и уравнений (1), (5) позволяет сделать ряд выводов. Вопервых, для рассматриваемых нанокомпозитов ПЭВП/ММТ и ПП/УНТ получена предельная степень анизотропии. Так, максимальная теоретическая величина α для эсфолиированой органоглины равна отношению длины пластины (100 нм) и ее толщины (~ 0,65 нм [2]), что дает α =154, а максимальное значение α для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ, согласно уравнению (1), равно 136.

Для УНТ величина α определяется как отношение длина/диаметр, и при минимальном диаметре УНТ марки «Таунит» 20 нм и их длине несколько больше 2000 нм теоретическая величина α несколько больше 100, тогда как расчет согласно уравнению (1) дает максимальное значение α =128. Во-вторых, общая линейная корреляция $b_{\alpha}(\alpha)$ для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ и ПП/УНТ получена только благодаря достаточно сильно различающимся значениям фактора ориентации C_a для них, а именно 0,5 и 0,2 соответственно. В третьих, эффект наноадгезии (b_{α} >1,0) для рассматриваемых нанонаполнителей реализуется уже при относительно небольшой степени анизотропии, а именно при α >11, согласно уравнению (5).

Выводы

Результаты настоящей работы продемонстрировали, что уровень межфазной адгезии в полимерных нанокомпозитах, наполненных анизотропным нанонаполнителем (органоглиной и углеродными нанотрубками), определяется его реальной степенью анизотропии. Последняя характеристика снижается по мере роста степени агрегации нанонаполнителя. Сильное влияние на уровень межфазной адгезии оказывает фактор ориентации.

Библиография

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

2. Джангуразов Б.Ж., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Структура и свойства нанокомпозитов полимер/органоглина. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. 316 с.

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

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

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

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТА НАНОАДГЕЗИИ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

Магомедов М.А.¹, *Долбин И.В.², Дубовицкая Л.Л.³, Крамаренко Г.В.³

¹Дагестанский государственный медицинский университет ²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова ³Российский государственный университет туризма и сервиса

*i_dolbin@mail.ru

В рамках двух моделей (перколяционной и микромеханической) показано, что уровень межфазной адгезии в полимерных нанокомпозитах может существенно превышать уровень совершенной адгезии по Кернеру.

Ключевые слова: нанокомпозит, межфазная адгезия, перколяция, микромеханическая модель, фрактальная размерность.

THE COMPARATIVE ANALYSIS OF THE NANOADHESION EFFECT IN POLYMER NANOCOMPOSITES

Magomedov M.A.¹, Dolbin I.V.², Dubovitskaya L.L.³, Kramarenko G.V.³

¹Dagestan State Medical University ²Kabardino-Balkarian State University ³Russian State University of Tourism and Service

Within the framework of two models (percolative and micromechanical ones) it has been shown that the level of interfacial adhesion in polymer nanocomposites can be exceed essentially the level of perfect adhesion according to Kerner.

Keywords: nanocomposite, interfacial adhesion, percolation, micromechanical model, fractal dimension.

Введение

Для многофазных материалов уровень взаимодействия между фазами играет определяющую роль в формировании их свойств [1]. Сказанное выше в полной мере относится и к полимерным нанокомпозитам [2]. Уровень указанных взаимодействий или уровень межфазной адгезии в этих наноматериалах можно оценить с помощью безразмерного параметра b_{α} , который определяется по величине коэффициента теплового расширения [3].

Параметр b_{α} позволяет не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, условие $b_{\alpha}=0$ означает отсутствие межфазной адгезии, $b_{\alpha}=1,0$ – совершенную (по Кернеру) адгезию, а условие $b_{\alpha}>1,0$ дает критерий реализации эффекта наноадгезии. Для большого числа микроком-позитов величина b_{α} варьируется в пределах от – 0,19 до 1,39 [3], тогда как для нанокомпозитов этот параметр может быть на порядок и более выше [2].

Впервые этот эффект был назван наноадгезией авторами [4], которые измерили уровень адгезии для двухслойных пленок полистирола на микро- и наноуровнях. Оказалось, что в последнем случае адгезионная прочность гораздо выше, чем в первом. Авторы работы [4] объяснили указанный эффект наноадгезии разной степенью завершенности формирования межфазного слоя между двумя пленками полистирола.

По существу, эффект наноадгезии является естественным следствием масштабного эффекта адгезионной прочности в силу снижения размеров адгезионного контакта на несколько порядков при переходе от микро- к нанонаполнителям [5]. Возникает вопрос, насколько реально резкое увеличение уровня межфазной адгезии или эффект наноадгезии в случае полимерных нанокомпозитов. Ответ на этот вопрос может дать сравнительный анализ уровня межфазной адгезии в рамках двух принципиально различающихся моделей: перколяционной и микромеханической.

Целью настоящей работы является выполнение сравнительного анализа на примере нанокомпозитов на основе полипропилена, наполненных углеродными нанотрубками (нановолокнами), и глобулярным наноуглеродом.

Эксперимент

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) промышленного производства «Каплен» марки 01030. Эта марка ПП имеет показатель текучести расплава 2,3–3,6 г/10 мин, средневесовую молекулярную массу ~ (2–3)×10⁵ и индекс полидисперсности 4,5.

В качестве нанонаполнителя применялись углеродные нанотрубки (УНТ) марки «Таунит», имеющие наружный диаметр 20–70 нм, внутренний диаметр 5–10 нм и длину 2 мкм и более. В исследуемых нано-композитах ПП/УНТ содержание нанонаполнителя варьировалось в пределах 0,25–3,0 масс. %.

Кроме того, использованы многослойные углеродные нановолокна (УНВ) с числом слоев 20–30 и диаметром 20–30 нм с длиной порядка 2 мкм. Содержание нанонаполнителя в нанокомпозитах ПП/УНВ варьировалось в пределах 0,15–3,0 масс. %. В качестве дисперсного нанонаполнителя применялся глобулярный наноуглерод (ГНУ) производства группы компаний «Объединенные системы», г. Москва, Российская Федерация с размерами частиц 5–6 нм, удельной поверхностью 1400 м²/г и массовым содержанием 0,25–3,0 масс. %.

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

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводились на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS-2000 (производство Тайвань) при температуре 293 К и скорости деформации ~ 2×10^{-3} c⁻¹.

Результаты и обсуждение

В рамках перколяционной модели величину параметра *b*_α, характеризующего уровень межфазной адгезии, можно оценить с помощью следующего соотношения [2]:

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

где E_n и E_m – модуль упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита); *с* – постоянный коэффициент, равный ~ 1,2 для дисперсных наночастиц и ~ 2,8 – для углеродных нанотрубок (нановолокон) [2]; φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, которое можно оценить согласно хорошо известной формуле [2]:

$$\varphi_{\mu} = \frac{W_{\mu}}{\rho_{\mu}}, \qquad (2)$$

где *W_n* и *ρ_n* – массовое содержание и плотность нанонаполнителя соответственно.

Величина р_и для наночастиц определяется следующим образом [2]:

$$ρ_{\mu} = 188(D_{\mu})^{1/3}, \, \text{кг/m}^3,$$
(3)

где *D*₄ – диаметр наночастицы, который дается в нм.

В рамках микромеханической модели Сато и Фурукавы [6] уровень межфазной адгезии в полимерных нанокомпозитах характеризуется параметром ζ, который можно определить с помощью следующего уравнения:

$$\frac{E_{_{_{H}}}}{E_{_{_{M}}}} = \left(1 + \frac{0.5\varphi_{_{_{H}}}^{2/3}}{1 - \varphi_{_{_{H}}}^{1/3}}\right) \left(1 - \psi\zeta\right) - \frac{\varphi_{_{_{H}}}^{2/3}\psi\zeta}{\left(1 - \varphi_{_{_{H}}}^{1/3}\right)\varphi_{_{_{H}}}},\tag{4}$$

где

$$\Psi = \left(\frac{\varphi_{H}}{3}\right) \left(\frac{1 + \varphi_{H}^{1/3} - \varphi_{H}^{2/3}}{1 - \varphi_{H}^{1/3} + \varphi_{H}^{2/3}}\right).$$
(5)

Указанная модель постулирует, что величина ζ =1,0 означает отсутствие межфазной адгезии, а ζ =0 – совершенную адгезию по Кернеру. Это предполагает, что отрицательные значения ζ характеризуют эффект наноадгезии. Расчет параметра ζ согласно уравнениям (4) и (5) для рассматриваемых нанокомпозитов дал значения от 0÷ до –14, что означает достаточно высокий уровень наноадгезии. Отметим, что аналогичные значения ζ в пределах от – 0,5÷ до –28,6 ранее были получены для нанокомпозитов полимер/органоглина [7, 8].

На *рис. 1* приведено сравнение параметров ζ и b_{α} , характеризующих уровень межфазной адгезии для рассматриваемых нанокомпозитов. Как и следовало ожидать для параметров, характеризующих один и тот же эффект, между ζ и b_{α} наблюдается корреляция.



Рис. 1. Соотношение между параметрами ζ и b_{α} , характеризующими уровень межфазной адгезии в моделях [6] и [2] соответственно для нанокомпозитов ПП/УНТ (1), ПП/УНВ (2) и ПП/ГНУ (3)

Полученные величины b_{α} =1,0–12,5 и ζ в пределах от 0÷ до –14 предполагают наличие достаточно сильного эффекта наноадгезии для исследуемых нанокомпозитов. Обращает на себя внимание тот факт, что соотношения $\zeta(b_{\alpha})$ для нанокомпозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ описываются разными корреляциями. Рассмотрим этот аспект более подробно.

Как известно [9, 10], специфической особенностью нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна) является формирование в полимерной матрице кольцеобразных структур этих нанонаполнителей в силу их высокой степени анизотропии и низкой поперечной жесткости. Радиус указанных структур *R*_{УНТ} можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [11]:

$$\varphi_{\scriptscriptstyle H} = \frac{\pi L_{\rm yHT} r_{\rm yHT}^2}{\left(2R_{\rm vHT}\right)^3},\tag{6}$$

где L_{унт} и r_{унт} – длина и радиус углеродной нанотрубки (нановолокна) соответственно.

Как показано в работе [10], структура кольцеобразных формирований УНТ (УНВ) в полимерной матрице нанокомпозита оказывает сильное влияние на его свойства, в частности на уровень межфазной адгезии. Исходя из этих соображений на *рис. 2* приведена зависимость абсолютной величины ζ (| ζ |) от радиуса кольцеобразных структур УНТ (УНВ) *R*_{УНТ}.



Рис. 2. Зависимость абсолютной величины параметра ζ ($|\zeta|$) от радиуса кольцеобразных структур УНТ (УНВ) $R_{\text{УНТ}}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ (1) и ПП/УНВ (2)

Как следует из данных *рис. 2,* нормировка параметра $|\zeta|$ по $R_{\text{унт}}$ позволяет получить общую зависимость $|\zeta|(R_{\text{унт}})$ для нанокомпозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ, которая аналитически может быть выражена следующим эмпирическим уравнением:

$$|\zeta| = 37(R_{\rm VHT} - 0.125),$$
 (7)

где $R_{\rm YHT}$ дается в мкм.

Отметим, что параметр b_{α} также является функцией $R_{\text{унг}}$, что выражается следующим соотношением [12]:

$$b_{\alpha} = 4.8 \left(R_{\rm YHT}^2 - 0.28 \right), \tag{8}$$

где *R*УНТ также дается в мкм.

Общая зависимость параметров ζ и b_{α} от радиуса кольцеобразных структур УНТ (УНВ) позволяет расчет величин одного из указанных параметров по известным значениям другого для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна), а оценка $R_{\rm YHT}$ согласно формуле (6) позволяет прогнозировать степень усиления E_{μ}/E_{μ} в рамках как перколяционной (соотношение (1)), так и микромеханической (уравнение (4)) модели.

И в заключение рассмотрим минимальную величину $R_{\text{УHT}} \approx 0,125$ мкм, полученную экстраполяцией графика $|\zeta|(R_{\text{УHT}})$ к $\zeta=0$. Как известно [13], фрактальную размерность D_f кольцеобразных структур УНТ (УНВ) можно оценить с помощью уравнения:

$$R_{\rm YHT} = 1.5 \varphi_{\rm H}^{-1/(d-D_f)}, \tag{9}$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае d=3), а $R_{\text{УНТ}}$ дается в нм.

Согласно уравнению (9), оценка при $R_{\text{УНТ}}=125$ нм и $\varphi_{\mu}\approx0,05$ дает величину $D_{f}\approx2,32$, что близко к предельной размерности D_{f}^{np} разветвленной макромолекулы, которой может моделироваться углеродная нанотрубка (нановолокно) [9]. Величина D_{f}^{np} определяется следующим образом [14]:

$$D_f^{np} = \frac{4(d+1)}{7},$$
(10)

что для d=3 дает $D_f^{np} \approx 2,286$, и это является верхней предельной величиной фрактальной размерности кольцеобразных структур УНТ (УНВ) [10].

Выводы

Результаты настоящей работы продемонстрировали, что в случае полимерных нанокомпозитов уровень межфазной адгезии выше совершенной адгезии по Кернеру, причем очень значительно – на порядок и более. Этот вывод получен в рамках как перколяционной, так и микромеханической модели. Указанное соответствие подтверждает реальность эффекта наноадгезии, который является следствием масштабного эффекта адгезионной прочности. Абсолютная величина уровня межфазной адгезии в рамках микрокомпозитной модели является однозначной функцией структуры кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерной матрице.

Библиография

1. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова Думка, 1980. 260 с.

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

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

4. Tanaka K., Nagamura T. Polymer nano-adhesion promoted by enhanced surface mobility // Mater. Intern. Conf. on Polymer and Advanced Materials. POLYMEX-2006. Huatulko: Mexico, 2006. Ses. 1. P. 51.

5. Фрейдин А.С., Турусов Р.А. Свойства и расчет адгезионных соединений. М.: Химия, 1990. 256 с.

6. Sato Y., Furukawa J. A molecular theory of filler reinforcement based upon the conception of internal deformation (a rough approximation of the internal deformation) // Rubber Chem. Techn. 1963. V. 36, N. 4. P. 1081–1094.

7. Zare Y., Daraei A., Vatani M., Aghasafari P. An analysis of interfacial adhesion in nanocomposites from recycled polymers // Comp. Mater. Sci. 2014. V. 81, N. 4. P. 612–616.

8. Zare Y. Determination of polymer-nanoparticles interfacial adhesion and its role in shape memory behavior of shape memory polymer nanocomposites // Intern. J. Adhesion and Adhesives. 2014. V. 54, N. 1. P. 67–71.

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

10. 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 // Intern. J. Nanomechanics Sci. Techn. 2012. V. 3, N 2. P. 99–124.

11. 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, N. 2. P. 102–103.

12. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Влияние обработки ультразвуком на структуру углеродных нанотрубок в полимерных нанокомпозитах // Физика и химия обработки материалов. 2015. № 2. С. 80–83.

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

14. Family F. Fractal dimension and grand universality of critical phenomena // J. Stat. Phys. 1984. V. 36, N 5/6. P. 881–896.

ХИМИЯ

УДК 547.717

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ДИОКСИСОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ДИФЕНОЛОВ И ГЕСАХЛОРЭТАНА

Балаева С.М., Беев А.А., *Беева Д.А., Алтуева А.М.

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

*d.beeva@mail.ru

В статье представлены сведения о закономерностях синтеза хлорсодержащих дифенолов на основе резорцина (РЗЦ), гидрохинона (ГХН) и гекса-хлорэтана (ГХЭ); приведены результаты кинетических исследований синтеза дифенолов, на основе которых получены полиэфиры.

Ключевые слова: хлорсодержащие дифенолы, кинетика синтеза, низкая вязкость.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CHLORINE-CONTAINING DIOXY COMPOUNDS BASED ON DIPHENOLS AND HESACHLOROETHANE

Balaeva S.M., Beev A.A., Beeva D.A., Altueva A.M.

Kabardino-Balkarian State University

The article presents information about the patterns of synthesis of chlorine-containing diphenols based on resorcinol (RCC), hydroquinone (HCQ) and hexachloroethane (HCE); the results of kinetic studies of the synthesis of diphenols, on the basis of which polyesters were obtained, are presented.

Keywords: chlorine-containing diphenols, synthesis kinetics, low viscosity.

Развитие различных отраслей промышленности и техники предполагает проведение широкого круга исследований по созданию полимерных материалов, которые обладают хорошими технологическими свойствами.

Большой интерес представляет в настоящее время синтез реакционно-способных олигомеров, на основе которых возможно получение различных полимерных материалов.

Известно, что полимеры, отличающиеся многообразием положительных свойств, находят применение в самых различных областях, таких, как радиотехника, электроника, машиностроение и т.д. Потребность в материалах специального назначения, перерабатываемых методом заливки, значительно возросла в последнее время [1]. С учетом доступности дифенолов резорцина (РЗЦ) и гидрохинона (ГХН), а также побочного продукта производства четыреххлористого углерода гексахлорэтана (ГХЭ) представляется перспективным синтез олигомеров на их основе [2].

Ход работы. Олигомеры получали двумя способами: переводом гидрохинона и резорцина в моно- и дифеноляты по схеме:

$$HO \longrightarrow OH + NaOH \longrightarrow HO \longrightarrow ONa + H_2O$$

или

$$HO \longrightarrow OH + 2NaOH \longrightarrow NaO \longrightarrow ONa + 2H_2O$$

На второй стадии осуществляли взаимодействие моно- и дифенолятов с гексахлорэтаном.

~ ~

или

Необходимо отметить, что монофеноляты обладали большей растворимостью в диметилсульфоксиде, чем монофеноляты. Если концентрация дифенолов в растворе могла варьироваться в интервале 1–2 моль/л, то концентрация дифенолятов не могла привысить 0,7 моль/л. В растворах дифенолятов более 0,7 моль/л наблюдалась кристалллизация с образованием двух фаз [3].

В обоих случаях синтез осуществлялся при температуре, превыщающей температуру в начале кристаллизации фенолятов и дифенолятов.

Была исследована зависимость количества гидроксильных групп, синтезированных хлорсодержащих диоксисоединений при различных температурах от продолжительности процесса: фактора, имеющего непосредственное отношение как к скорости процесса, так и к глубине его протекания (*puc. 1*).



Рис. 1. Зависимость количества гидроксильных групп от времени взаимодействия монофенолята ГХН с ГХЭ при различных концентрациях и Т = 348 К, концентрации: 1 (0,8 г/моль), 2 (1,5 г/моль); 3 (2,2 г/моль)

На *рис. 1* приведена зависимость гидроксильных групп от времени реакции монофенолята гидрохинона с гексахлорэтаном при различных концентрациях и температуре 348 К. Из анализа кривых на *рис. 1* следует, что выход олигомеров и глубина протекания реакции конденсации значительно зависит от температуры и времени взаимодействия реагентов и их концентрации. Как и следовало ожидать, увеличение температуры реакционной среды способствует увеличению выхода олигомера и более быстрому завершению реакции.

В результате исследования также были определены константы скоростей реакций (К₁) на первой стадии, т.е. на стадии получения дифенолятов гидрохинона и резорцина (*табл. 1*).

Таблица 1

Значение констант скорости реакции конденсации дифенолятов гидрохинона и резорцина с гексахлорэтаном

Nº/Nº	Дифенолы	К ₁ , экв/л сек
1	ГХН	$3,1\cdot 10^{-4}$
2	РЗЦ	2,3.10-4

Необходимо отметить, что синтез полиэфиров осуществляли в диметилсульфоксиде при T=343 К и концентрации 0,14 экв/л.

Зависимость изменения обратной концентрации феноксидных групп от времени реакции представлена на рис. 2.



Рис. 2. Зависимость изменения обратной концентрации феноксидных групп от времени реакции дифенолятов с гексахлорэтаном при T = 343 К и концентрации 0,14 г/моль: 1 – 2РЗЦ + ГХЭ; 2 – ГХН + ГХЭ

Из *рис.* 2 видно, что большей константой скорости реакции, по сравнению с дифенолятом резорцина, характеризуется реакция конденсации дифенолята гидрохинона.

Также была построена корреляционная зависимость lnK, значения констант Гаммета дифенолов (рис. 3).



Рис. 3. Зависимость lnK₁ от константы Гаммета бисфенола: 1 – ГХН; 2 – РЗЦ

Как видно из *рис. 3*, получена возрастающая зависимость, подтверждающая увеличение реакционной способности дифенолятов от резорцина к гидрохинону.

Исследование некоторых кинетических закономерностей реакции конденсации дифенолятов с гексахлорэтаном позволяет сделать вывод, что реакционная способность дифенолов возрастает с уменьшением кислотности.

Исследование кинетики реакций взаимодействия монофенолятов гидрохинона и резорцина с гексахлорэтаном дает возможность предположить, что реакции протекают согласно следующей схеме [4]:



I – исходное состояние, II – переходное состояние, III – промежуточный комплекс, IV – продукты реакции

По результатам исследования были подобраны оптимальные условия получения дифенолов (табл. 2).

Таблица 2

Оптимальные условия получения хлорсодержащих диоксисоединений

NºNº	Диоксисоединения	Т, К	τ, ce $\kappa \cdot 10^3$	С, моль/л
1	РЗЦ+ГХЭ	348	2,4	2,2
2	ГХН+ГХЭ	343	2,4	2,0

Строение полученных хлорсодержащих диоксисоединений подтверждено данными функционального и элементного анализов (*табл. 3*).

Таблица 3

Некоторые характеристики хлорсодержащих диоксисоединений и результаты функционального и элементного анализов

			Содержание	Элементный анализ		
Олигомер	Выход %	Т _{разм} , К	гидроксильных	С	Н	Cl
		групп*				
2РЗЦ+ГХЭ	91	293	8,54/8,85	43,7/43,78	2,54/2,62	34,17/36,92
2ГХН+ГХЭ	88	283	8,77/8,85	44,04/43,78	2,59/3,62	34,99/36,92

*найдено/ вычислено

На основе хлорсодержащих дифенолов из дихлорангидридов изо- и терефталевых кислот получены полиэфиры. Синтез осуществляли в среде хлорбензола [5].

Приведенная вязкость и выход полученных полиэфиров приведены в табл. 4.

Таблица 4

Приведенная вязкость полиэфиров на основе диоксисоединений и хлорангидридов

N⁰	Диоксисоединения	η при* дл/г	выход, %
1	РЗЦ+ГХЭ	0,41	92
2	ГХН+ГХЭ	0,44	94

* Вязкость измерена из 0,5 % раствора в дихлорэтане при 293 К

Таким образом, исследованы кинетические закономерности синтеза хлорсодержащих дифенолов на основе гидрохинона и резорцина. На основе синтезированых хлорсодержащих олигомеров и дихлорангидридов получили полиэфиры с низкой вязкостью, которые можно использовать как материалы, перерабатываемые методом литья.

Библиография

1. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров: учебник. М.: Колос, 2007. 367 с.

2. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, 2002. 696 с.

3. Микитаев А.К., Коршак В.В., Мусаев Ю.С., Сторожук И.П. Кинетика реакции поликонденсации

динатриевых солей бисфенолов с 4,4-дихлордифенилсульфоном // Вопросы физико-химии полимеров. Нальчик, 1972. С. 4–28.

4. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991. 448 с.

5. Лигидов М.Х., Козлов Г.В., Беев А.А. Гомогенная и негомогенная кинетика отверждения галогенсодержащих эпоксиполимеров // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2001. Т. 44, № 3. С. 27–30.

СТРОЕНИЕ СЕРПЕНТИНИТА И ЕГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

*Виндижева А.С., Хаширова С.Ю., Тегаев Р.И., Шабаев А.С.

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

*amina.vindizheva@mail.ru

Показано, что серпентинит обладает различной полиморфностью, позиционируется как перспективный материал будущего с широким спектром использования, в том числе и в полимерных композиционных материалах.

Ключевые слова: серпентинит, полимер, композиционный материал, модификация.

THE STRUCTURE OF SERPENTINITE AND ITS TECHNOLOGICAL APPLICATION

Vindizheva A.S.*, Khashirova S.Yu., Tegaev R.I., Shabaev A.S.

Kabardino-Balkarian State University

It is shown that serpentinite has different polymorphism. It is positioned as a promising material of the future, with a wide range of applications, including in polymer composite materials.

Keywords: serpentinite, polymer, composite material, modification.

Уникальные физико-химические свойства серпентинитов и наличие больших запасов создают новые возможности для исследования технологической применимости в качестве модификатора полимерного материала. Серпентин представляет собой группу из двадцати минералов с типичным общим составом Mg_{3-x} (M)_x Si_{2-y} (T)_yO₅(OH)₄, где в качестве M могут быть включены Mg^{2+} , Fe^{2.+}, Fe³⁺, Al³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, a в качестве T – Si⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺. Эти минералы образуются в результате гидратации оливина ((Mg^{2+} , Fe²⁺)₂SiO₄) в богатых ультраосновных породах при относительно низких температурах. Другие минералы также присутствуют в этой группе, такие, как брусит (Mg (OH)₂), тальк (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂), кальцит (CaCO₃) и магнезит (MgCO₃); магнетит (Fe₃O₄) обычно является первичным акцессорным минералом [1].

Структурная единица серпантинов *(рис. 1)* представляет собой слой толщиной 0,72 нм, в котором триоктаэдрический лист Mg [MgO₂(OH)₄]⁶⁻соединен с тетраэдрическим силикатным листом [Si₂O₅]²⁻ С другой стороны, перпендикулярно листу тетраэдрическо-октаэдрические (TO) слои связаны с другими слоями TO посредством слабой водородной связи.



Рис. 1. Структура серпентинита

Уравновешивание зарядов может привести к несоответствию между Т-слоями и О-листами, в результате чего слои будут либо изогнутыми, либо плоскими, что приведет к образованию различных змеевидных полиморфов. Лизардит, антигорит и хризотил имеют одинаковый химический состав, но разная кривизна их слоев приводит к образованию волокнистого хризотила, пластинчатого агломерированного антигорита и удлиненных минеральных частиц лизардита [2].

Антигорит получают из ультраосновных пород с кристаллами белого, желтого, зеленого или коричневого цвета с чешуйчатой и решетчатой структурой. Антигорит представлен слегка изогнутыми слоями. Октаэдрический лист является непрерывным, тогда как тетраэдрический лист претерпевает периодические изменения, что приводит к некоторому перекрестному соединению с соседними октаэдрическими листами через ковалентные связи Si–O (*puc. 2*).



Рис. 2. Структура антигорита и изображение, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Лизардит имеет плоскую кристаллическую структуру, которой способствуют связанные замещения AI^{3+} и Fe³⁺ на Mg²⁺ и Si⁴⁺. Из-за множества различных способов наложения слоев лизардита возможны разные политипы. Наиболее распространенной из этих форм является политип тригональных слоев, в котором последовательные слои непосредственно накладываются друг на друга без какого-либо бокового сдвига. В этой структуре группы –ОН могут быть образованы на внешней поверхности в верхней части трехоктаэдрического листа или на внутренней, расположенной между октаэдрическим и тетраэдрическим листами *(рис. 3).*



Рис. 3. Лизардит: структуры с параллельными слоями и изображение, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Кристаллическая структура хризотила трубчатая (*рис. 4*) из-за намотки октаэдрических слоев $[Mg (OH)_2]$ (внутренние поверхности) и тетраэдрических $[(Si_2O_4)]$ (внешние поверхности) слоев, которые имеют разные кристаллографические размеры в составе элементарной ячейки. Его параллельная ориентация волокон (поперечная, наклонная или скользящая) в основном определяется многократным раскрытием трещин 2,10. Хризотил имеет внешний диаметр примерно 100 нм, а его волокна могут достигать нескольких сантиметров в диаметре [3].



Рис. 4. Хризотил: концентрическая структура и изображение, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

В России серпентиниты широко распространены на Кавказе, Урале, в Восточном Саяне, Туве и других регионах. На Кавказе, по данным исследователей, преобладает серпентинит, богатый магнетитовым минералом. Структура серпентинита Кавказского месторождения схожа со структурой хризатила.

Серпентинит исследовался с применением термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГА-ДСК). Проведенные исследования показали наличие эндотермического пика между 300–700 °C, который приписывается реакции дегидроксилирования (уравнение 1). Образовавшийся промежуточный продукт (Mg₃Si₂O₇) превращается в форстерит (Mg₂SiO₄) при температурах выше 700 °C (уравнение 2).

$$Mg_{3}Si_{2}O_{5}(OH)_{4(s)} \rightarrow Mg_{3}Si_{2}O_{7(s)} + 2H_{2}O_{(g)};$$
 (1)

$$2Mg_3Si_2O_{7(s)} \rightarrow 3Mg_2SiO_{4(s)} + SiO_{2(s)}.$$
⁽²⁾

Термическая стабильность полиморфов серпентинита весьма разнообразна. Для лизардита, хризотила и антигорита типичные температуры составляют 635, 664 и 700 °C соответственно. Проведенные исследования показали, что лизардит способен проявлять термическую стабильность при температурах от 715 до 720 °C. При нагревании серпентина выше 650 °C наблюдаются различные фазы, такие, как SiO₂ (кристобалит), Mg₂SiO₄ (форстерит) и Fe_{0,3}Mg_{0,7}(SiO₃) (энстатит). Образование этих фаз будет зависеть от положения и пропорции гидратированных орто-метасиликатных анионов (орто- [SiO₄]⁴⁻ и мета – [(SiO₃)²⁻]n), первоначально участвующих в процессе образования серпентина.

Серпентинит является перспективным материалом будущего. На *рис.* 5 представлены основные известные области применения материалов на основе серпентинита.



Рис. 5. Возможные области применения материалов на основе серпентинита

Одним из наиболее перспективных подходов к разработке полимерных нанокомпозитов является использование серпентенита в качестве наполнителей полимеров. Значительное улучшение свойств исходных полимеров достигается при интеркаляции макромолекул полимера в межслоевое пространство серпентенита с последующим расслаиванием на отдельные нанослои, диспергированные в объеме полимера.

Известны композиционные материалы по патентам, описывающие введение в композиционный материал серпентинита. Известен патент на изобретение, относящийся к области получения наполненных поливинилхлоридных композиций и может быть использован при изготовлении пленочных материалов на основе поливинилхлорида. Композиционный материал включает в себя серпентинит модифицированной формы.

Как утверждают авторы изобретения, введение серпентинита модифицированного придает композиции большую адгезионную способность при дальнейшей ее переработке. Процесс модификации включает нагревание и последующее измельчение серпентинита. Измельченные частицы серпентинита имеют более высокую адгезию к матрице полимера, что обеспечивает сопротивление перемещению мелких частиц в матрице и приводит к увеличению прочности при разрыве и сопротивления раздиру [4]. Известны разработки, описывающие получение композиционных полимерных смол, пригодных в качестве полимерных покрытий для керамических пропантов, используемых при добыче нефти или газа.

В качестве полимерных смол, по мнению авторов, наиболее предпочтительными являются фенолформальдегидные или эпоксидные смолы, а в качестве армирующего материала – серпентинит, известный полимер-композиционный материал для радиационной защиты. В работе [5] представлены исследования, описывающие композиционный материал с максимально достижимой плотностью и прочностью, с заданной способностью снижать нейтронный поток в сочетании с высоким значением коэффициента ослабления у-излучения.

В качестве матрицы в полимерном композите используется полимер, обладающий необходимым количеством водородных связей, обеспечивающих захват и замедление нейтронного потока. Композиционный материал, в свою очередь, наполнен минеральными компонентами, поглощающими γ-излучение.

В статье показано преимущество использования неизоцианатного полиуретана в качестве полимерной матрицы, которое характеризуется наличием большого количества водородных связей, обеспечивающих эффективное замедление и захват «быстрых» нейтронов. В качестве наполнителя предполагается использовать серпентинит, барит, лимонит или магнетит – материалы, традиционно используемые для «наполнения» радиационной защиты [6].

Влияние слоисто-силикатного серпентинита на структуру и рабочие характеристики политетрафторэтилена изучено методами ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии, а также трибологических и физико-механических испытаний в работе [7]. Показано, что наполнение политетрафторэтилена серпентинитом приводит к значительному (до 2500 раз) снижению его износа, при этом прочностные характеристики остаются на желаемом уровне.

Результаты анализов материала с использованием ИК-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выявили образование промежуточных продуктов в процессе окислительной деструкции наполненного политетрафторэтилена.

Разработка полимер-слоистосиликатных композитов описана в работе [8]. Объектами исследования выступили полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) марки ПН (ГОСТ 10007-80) плотностью 2150–2190 кг/см³, модифицированного природным слоистым силикатом серпентинитом (Mg6 [Si₄O₁₀](OH)₈) Мурманского месторождения, и композиты, содержащие серпентинит и наношпинель магния.

Наношпинель магния (НШ) – соединение (70–90 нм) сложного состава с общей формулой MgO•Al₂O₃ – представляет собой тугоплавкий твердый раствор внедрения, полученный плазмохимическим способом в ИХТТМ (г. Новосибирск). Как утверждают авторы работы, введение в полимер структурноактивных наночастиц шпинели магния обеспечило существенное изменение кристаллизации и обусловило формирование более организованной структуры в ПТФЭ.

На микрофотографиях, отображенных на *рис. 6*, наблюдается образование двухфазной гетерогенной системы с развитой поверхностью раздела, которое может способствовать повышению подвижности элементов надмолекулярной структуры. Формирование подобной структуры обеспечивает увеличение скорости релаксационных процессов, тем самым способствуя уменьшению локальных напряжений в композите, что в конечном итоге приводит к повышению деформационно-прочностных характеристик ПКМ.



Рис. 6. Микрофотографии надмолекулярной структуры композитов: а) исходного ПТФЭ (×500); б) ПТФЭ, содержащего 5 мас. % активированного серпентинита (×500)

Результаты проведенных исследований показали, что полученные нанокомпозиты при низком содержании наполнителя (2–5 мас. %) обладают комплексом существенно улучшенных свойств по сравнению с ненаполненными полимерами и промышленно выпускаемыми материалами на основе ПТФЭ.

В результате анализа литературных источников было выявлено, что серпентенит, в зависимости от месторождения, обладает различной структурой. Он является перспективным материалом, который может использоваться в качестве эффективного наполнителя в полимерных композитах. Научные исследования демонстрируют, что композиты, даже при низком содержании наполнителя на основе серпентинита (2–5 мас.%) обладают комплексом улучшенных свойств по сравнению с ненаполненными полимерами и промышленно выпускаемыми материалами на основе полимеров. Разрабатываемые новые материалы, наполненные серпентинитом, характеризуются повышенной износостойкостью и эластичностью.

Библиография

1. Sain M., Park S.H., Suhara F., Law S. Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide // Polym. Degrad. Stab. 2004. V. 83. P. 363.

2. Fedoročková A., Raschman P., Sučik G., Plešingerová B., Popovič L., Briančin M. Processing of serpentinite tailings to pure amorphous silica // Miner. Process. 2014. V. 130, P. 42.

3. Ottavio D.R., Carmignano S.S., VieiraPaulo R.G., Brandão A.C., BertoliRochel M.L. Serpentinites: mineral structure, Properties and Technological Applications // J. Braz. Chem. Soc. 2020. V. 31. № 1. P. 20–23.

4. Патент на изобретение RU 2111989 от 27.05.1998 г. Полимерная композиция / Тагиев Н.Г., Корнилов А.В., Гонюх В.М., Ведерников Н.Н., Хуснутдинов В.А.

5. Патент на изобретение RU 2589785 от 10.07.2016 г.Армирующий материал для полимерного покрытия, наносимого на поверхность проппанта / Пейчев В.Г., Плотников В.А., Сидоров Е.О., Плинер А.С., Прибытков Е.А.

6. Barabash A., Barabash D., Pertsev V., Panfilov D. Polymer-composite materials for radiation protection // Advances in Intelligent Systems and Computing. 2019. V. 983. P. 352–360.

7. Слепцова С.А., Охлопкова А.А., Капитонова Ю.В., Лазарева Н.Н., Макаров М.М., Никифоров Л.А. Спектроскопические исследования трибоокислительных процессов модифицированного ПТФЭ // Трение и износ. 2016 . Т. 37, № 2. С. 168–176.

8. Слепцова С.А., Кириллина Ю.В. Разработка полимер-силикатных нанокомпозитов // Вестник СВФУ. 2013. Т. 10, № 2. С. 18–25.

СНИЖЕНИЕ ТЕПЛОВОЙ НАГРУЗКИ НА ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ АЛМАЗНЫХ ШЛИФОВАЛЬНЫХ КРУГОВ

Деунежев З.Н.

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

z913285@mail.ru

В статье приведены результаты численного моделирования температур в композиционном алмазосодержащем материале на полимерном связующем; показано, что эффективными методами снижения температур являются повышение теплопроводности связующего и нанесение на алмазы специальных покрытий; приведены результаты сравнительных испытаний алмазных шлифовальных кругов, оснащенных алмазами с никелевым покрытием и без покрытия.

Ключевые слова: композиционный алмазосодержащий материал, полимерное связующее, алмазные шлифовальные круги, покрытие, температурное поле, численное моделирование.

REDUCING HEAT LOAD ON THE POLYMERIC MATRIX OF DIAMOND GRINDING WHEELS

Deunezhev Z.N.

Kabardino-Balkarian State University

The article presents the results of numerical simulation of temperatures in a composite diamond-containing material on a polymer binder; it has been shown that effective methods for reducing temperatures are increasing the thermal conductivity of the binder and applying special coatings to diamonds; the results of comparative tests of diamond grinding wheels equipped with nickel-coated and uncoated diamonds are presented.

Keywords: composite diamond-containing material, polymer binder, diamond grinding wheels, coating, temperature field, numerical simulation.

Алмазные шлифовальные круги на полимерной матрице находят широкое применение в машиностроении для чистовой обработки металлов и сплавов. Они характеризуются большим разнообразием свойств, работают в режиме самозатачивания, применяются как для шлифования, так и для полирования и обеспечивают высокое качество обработки.

Рабочая (алмазоносная) часть этих инструментов представляет собой композиционный материал, в котором связующее является непрерывной фазой, а зерна алмазов и наполнители распределены в ней в виде включений.

Инструмент на полимерной матрице, в отличие от инструментов на металлической и керамической матрицах, характеризуется низкой теплостойкостью полимерного связующего. В связи с этим становится актуальным исследование теплового режима в системе алмаз-матрица от тепловыделений в процессе их эксплуатации.

Работа посвящена исследованию температур в алмазоносной части шлифовальных кругов на полимерной матрице с целью изыскания путей повышения их работоспособности.

Известно, что работоспособность алмазных инструментов в значительной степени определяется прочностью и надежностью закрепления алмазных зёрен в матрице инструмента [1]. В связи с этим проведено исследование температурного поля в системе «алмаз–полимерная матрица» при действии тепловых возмущений от процесса эксплуатации инструмента. Наиболее целесообразным методом исследования указанной системы является численное моделирование [2, 3]. Это связано с тем, что недоступность зоны обработки инструментом и малые размеры зерен не позволяют эффективно использовать экспериментальные методы исследования, а неправильная форма технических алмазов и неоднородность свойств матрицы делают невозможным построение аналитических математических моделей.

Исследования проводились методом конечных элементов с использованием программного комплекса SolidWorks. В качестве расчетной схемы принято единичное алмазное зерно эллипсоидной формы, помещенное в матрицу в форме призмы с размерами $c \times d \times e$ с выступанием над матрицей h_3 (*puc. 1*). В расчетной схеме выделен переходный слой толщиной δ между алмазом и матрицей, который позволяет моделировать различные покрытия на зерно алмаза.



Рис. 1. Расчетная схема

Тепловая нагрузка на рассматриваемую систему определяется тепловыделением в зоне резания алмазным зерном и выражается удельным тепловым потоком *q*, приложенным к части поверхности зерна, непосредственно контактирующей с обрабатываемым материалом.

Учитываются конвективные потери тепла в окружающую среду на свободной от теплового потока части поверхности зерна и горизонтальной поверхности матрицы с коэффициентом теплоотдачи *h*. Тепловая нагрузка на систему задавалась из условия соответствия температур в системе известным экспериментальным данным [4]. Значение параметров модели приняты соответствующими условиям работы алмазных шлифовальных кругов на бакелитовом связующем.

Теплофизические свойства элементов конструкции (при 20 °C) приведены в табл. 1 [5].

Таблица 1

Материал	Коэффициент теплопроводности, $\lambda, \frac{Bm}{M \cdot rpad}$	Удельная теплоёмкость, с, <u>Дж</u> кг · град
Алмаз	146,5	502
Бакелит	0,18	1600
Стекло	1,0	1000
Никель	65	500
Титан	15,1	528
Медь	399	383

Свойства элементов конструкции

Температурное поле системы «алмаз-матрица» моделировалось решением уравнения стационарной теплопроводности. На *рис.* 2 представлены результаты расчетов температурного поля в плоскостях *Y0X* и Y0Z (см. *рис.* 1). Отметим, что, в отличие от инструментов на металлической матрице [6], алмазное зерно прогревается практически равномерно, что связано с низкой теплопроводностью полимерной связки.





Рис. 2. Температурное поле в системе: а) и в) – в плоскости Y0Z; б) – в плоскости Y0X

Исследовано влияние теплопроводности матрицы на температурное поле в системе. Результаты численного моделирования показали, что увеличение теплопроводности матрицы приводит к существенному уменьшению температур в системе. Таким образом, регулированием теплопроводности матрицы, например, за счет использования наполнителей, можно обеспечить снижение тепловой нагрузки на полимерное связующее.

Одним из эффективных способов повышения ресурса алмазного инструмента, снижения расхода алмазов и увеличения удельной производительности считается нанесение покрытий на поверхность алмазных зерен. В литературе отмечается, что использование покрытия увеличивает прочность алмазных зёрен и прочность их закрепления в матрице. Также высказывается предположение, что низкая по сравнению с алмазом теплопроводность покрытия уменьшает воздействие тепловых потоков на полимерное связующее [7].

Проведены численные эксперименты по исследованию влияния покрытий на температурное поле в системе «алмаз–покрытие–полимерная матрица». В качестве материала покрытия принимались распространенные на практике натрийборосиликатное стекло, никель, медь и титан (см. *табл. 1*).

Результаты моделирования влияния покрытий толщиной 0,1 мм на поля температур показаны на *рис. 3 и 4.* Эксперименты показали, что при всех применяемых покрытиях так же, как и при их отсутствии, зерно нагревается практически равномерно. Результаты моделирования для покрытий из различных материалов *(рис. 3)* показывают, что в случае использования металлических покрытий равномерный нагрев также распространяется на покрытие, что обусловлено высокой теплопроводностью покрытия по сравнению с покрытием из стекла (см. *табл. 1*).



с различными материалами покрытия

В принятых условиях численного эксперимента при отсутствии покрытия температура на границе раздела зерна и матрицы составляет ~350 °C. Температура на границе матрицы и покрытия из стекла составляет ~237–260 °C, увеличиваясь от точек покрытия на охлаждаемой поверхности (зоны A, C, D и E) к зоне В (*puc. 1*). Для других покрытий температура на границе практически одинакова и равна ~270 °C.

Моделирование температур в системе в диапазоне значений коэффициента теплопроводности покры-

тия
$$0,1 \le \lambda_{nokp} \le 399 \ (\frac{Bm}{M \cdot rpad})$$
 показало, что при $\lambda_{nokp} < 4 \frac{Bm}{M \cdot rpad}$ с увеличением коэффициента тепло-

проводности покрытия снижается температура в зерне, и имеет место снижение температуры в покрытии.

При
$$\lambda_{nokp} \ge 4 \frac{Bm}{M \cdot cpad}$$
 температура в зерне не зависит от теплопроводности, и отсутствует падение

температуры в покрытии. Таким образом, есть пороговое значение $\lambda_{nokp} \approx 4 \frac{Bm}{M \cdot cpad}$, выше которого

температура на границе раздела покрытия и матрицы практически неизменна.

Из изложенного следует, что задачу выбора теплопроводности материала покрытия необходимо ре-

шать как оптимизационную. В диапазоне $\lambda_{nokp} < 4 \frac{Bm}{M \cdot cpad}$ с уменьшением теплопроводности покрытия

температура на границе падает, но с другой стороны, температура в алмазе увеличивается.

На *рис.* 4 показаны зависимости температуры по вертикальной оси зерна от толщины никелевого покрытия. Малые толщины практически не влияют на температуры в исследуемой системе. Для заданных размеров моделируемой системы – это толщины никелевого покрытия до порядка 0,02 мм.

При увеличении толщины покрытия температура в зерне и, соответственно, температура на границе покрытия и матрицы снижаются. По-видимому, это объясняется интенсификацией конвективной теплоотдачи охлаждаемой поверхности покрытия за счет увеличения ее площади. Например, для толщины покрытия 0,1 мм температура зерна составляет 272 °C, в то время как при отсутствии покрытия она составляет 370 °C.



при различной толщине никелевого покрытия

Таким образом, использование покрытия может существенно снижать температуру на границе раздела «покрытие-полимерная матрица», что весьма важно для снижения возможности термической деструкции полимера.

Изучена морфология поверхности компонентов шлифпорошка АС4 зернистостью 200/160 в исходном состоянии и с никелевым покрытием.

Исследование поверхности алмазных зерен проводилось на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA3LMH с EDX микрозондом для химического анализа.

На снимках зерен без покрытия (рис. 5а) хорошо видно, что в порошке наряду с отдельными зернами присутствуют агрегаты и сростки, при этом поверхности компонентов порошка имеют значительное количество пор, трещин и сколов.

На снимках алмазов с покрытием (рис. 5б) хорошо видно, что никель закрывает всю поверхность зёрен, что подтверждается и результатами химического анализа поверхности. При этом «залечены» поры и трещины, отмеченные на поверхностях зерен в исходном состоянии. При большом увеличении хорошо видна развитая микрогеометрия поверхностей в виде многочисленных бугорков (полусфер), выступающих над поверхностью покрытия и покрывающих практически всю поверхность зерна. Такая морфология поверхности покрытия создается регулированием условий осаждения и должно способствовать увеличению прочности удержания зёрен в матрице.



317x

a

3400x



Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение алмазов марки AC4 200/160: а) без алмазов; б) с никелевым покрытием

Проведены экспериментальные исследования влияния никелевого покрытия алмазов на работоспособность алмазных шлифовальных кругов на полимерной матрице. Работоспособность кругов оценивалась по удельному расходу алмазов, определяемому в соответствии установленной стандартом [8] методикой при плоском шлифовании как отношение массы израсходованного алмаза к объёму снятого обрабатываемого материала.

Испытывались две партии по 5 штук алмазных шлифовальных кругов прямого профиля размерами 200×10×5×76 на связке B1-01 100 % концентрации, отличающиеся алмазным оснащением. В первой партии кругов (серийных) применялись синтетические алмазные шлифпорошки AC4 зернистостью 200/160, во второй партии кругов (экспериментальных) – аналогичные алмазы с покрытием никелем массовой долей 56 %.

По разработанной конечно-элементной модели были проведены расчеты по определению эффективности толщины никелевого покрытия зёрен экспериментальных кругов для снижения температуры на границе покрытия и бакелитового связующего. Численное моделирование показало, что при заданных параметрах никелевого покрытия расчетное снижение температуры на границе с матрицей составляет около 25 %.

Испытания кругов показали, что средний удельный расход алмаза экспериментальных кругов на 44,7 % ниже, чем у серийных. Полагаем, что эффективность кругов на основе алмазов с покрытием связана, во-первых, со снижением тепловой нагрузки на бакелитовое связующее, во-вторых, с более развитой микрогеометрией поверхностей зерен. Эти два фактора являются определяющими в обеспечении более высокой прочности удержания алмазов с никелевым покрытием в матрице по сравнению с алмазами без покрытия.

Таким образом, численное моделирование температур в системе «алмаз–покрытие–полимерная матрица» позволяет найти параметры системы, обеспечивающие снижение температур на границе «покрытие– матрица», и соответственно, повышение прочности удержания алмазных зёрен в рабочей части инструмента.

Библиография

1. Инструменты из сверхтвердых материалов / под ред. Н.В. Новикова. М.: Машиностроение, 2005. 555 с.

2. Деунежев З.Н. Численное моделирование как наиболее целесообразный метод исследования теплофизических свойств алмазно-абразивных кругов на полимерной матрице // Новые полимерные композиционные материалы: материалы XIV международной научно-практической конференции. 2018. С. 59–62.

3. Деунежев З.Н., Карданова М.Р., Кушхов Х.Б., Тхабисимова М.М., Яхутлов М.М. Численное моделирование температурного поля в алмазных шлифовальных кругах // Качество. Инновации. Образование. 2020. № 5 (169). С. 60–66.

4. Синтетические сверхтвердые материалы: в 3 т. Т. 3. Применение синтетических сверхтвердых материалов / ред. кол.: Н.В. Новиков (отв. ред.) и др. Киев: Наукова думка, 1986. 280 с.

5. Физические величины: справочник / под ред. Н.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

6. Яхутлов М.М., Карамурзов Б.С., Батыров У.Д., Беров З.Ж., Карданова М.Р. Тепловой режим и напряженно-деформированное состояние системы зерно-матрица алмазного инструмента // Сверхтвёрдые материалы. 2011. № 5. С. 88–100.

7. Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А., Лавриненко И.А., Моцак Я.Ф. Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов. Киев: Наукова думка, 1977. 188 с.

8. ГОСТ 16181-82 Межгосударственный стандарт. Круги алмазные шлифовальные. М.: Издательство стандартов, 1999. 28 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА, СУПЕРКОНЦЕНТРАТОВ СЛОИСТОСИЛИКАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ЦИКЛИЧЕСКОМ БУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ

*Тлупов А.Ф., Мдиванова И.Р., Мусов Х.В., Мусов И.В., Хаширов А.А.

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

*tlupovaslanbek99@gmail.com

Исследовано влияние различных количеств суперконцентратов углеродных нанотрубок и монтмориллонита на основе циклического бутилентерефталата на физико-механические и реологические свойства полипропилена. Показано, что введение в полипропилен до 3 % суперконцентратов наночастиц приводит к увеличению модуля упругости как при растяжении, так и при изгибе, а также к повышению прочностных характеристик (в частности прочности при изгибе) и предела текучести при растяжении.

Ключевые слова: полипропилен, композиты, композиционные материалы, органическая химия, наночастицы, нанокомпозиты.

STUDY OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYPROPYLENE, SUPERCONCENTRATES OF LAYERED SILICATE NANOPARTICLES AND CARBON NANOTUBES IN CYCLIC BUTYLENE TEREPHTHALATE

*Tlupov A.F., Mdivanova I.R., Musov Kh.V., Musov I.V., Khashirov A.A.

Kabardino-Balkarian State University

The influence of various amounts of super concentrates carbon nanotubes and montmorillonite based on cyclic butylene terephthalate on the physico-mechanical and rheological properties has been investigated. It has been shown that the introduction of nanoparticle superconcentrates up to 3 % into polypropylene leads to an increase in the elastic modulus, both in tension and in bending, as well as an increase in strength characteristics, in particular, bending strength and tensile yield strength.

Keywords: polypropylene, composites, composite materials, organic chemistry, nanoparticles, nanocomposites.

Введение

В настоящее время одним из базовых направлений разработки перспективных полимерных материалов является создание полимерных нанокомпозитов, наполненных наночастицами различных типов [1]. Анализ литературных данных показывает, что присутствие наночастиц в составе полимерной матрицы в небольших количествах (до 5 %) приводит к значительному изменению характеристики основного материала.

Перспективными нанонаполнителями для полимерных матриц являются углеродные нанотрубки (УНТ), обладающие уникальными механическими свойствами и большим аспектным соотношением (отношение длины к диаметру) [2], и монтмориллонит (ММТ) благодаря возможности диспергирования его частиц на индивидуальные наноразмерные монослои, вследствие чего повышается жесткость, термические и барьерные свойства, огнестойкость полимеров.

Среди полимерных матриц особое место занимает полипропилен. На сегодняшний день этот полимер третий в мире по объемам потребления. Популярность полипропилена объясняется тем, что этот полимер

легко перерабатывается почти всеми известными способами (экструзия, литье под давлением, выдув и др.), обладает уникальными свойствами (легкость, прочность, устойчивость к высоким температурам).

Предполагается, что решение проблемы совместимости, полиолефинов и наночастиц может привести к созданию новых дешевых материалов с недостижимым ранее комплексом эксплуатационных характеристик [3]. Исходя из этого, использование суперконцентратов наноразмерного наполнителя является достаточно эффективным методом получения нанокомпозитного материала.

В качестве основы для получения суперконцентратов значительный интерес представляет циклический бутилентерефталат (ЦБТ). Возможность частичной полимеризации ЦБТ в процессе переработки может привести к достаточно хорошему распределению наполнителя в полимерной матрице [4–6].

Цель данной работы состояла в исследовании влияния различных количеств суперконцентратов УНТ и ММТ на основе ЦБТ на физико-механические свойства полипропилена (ПП).

Эксперимент

В качестве объектов исследования использовали полипропилен марки «Липол А8-74К» (ЗАО «ЛИ-НИК», г. Лисичанск, Украина), монтмориллонит (ММТ), УНТ марки «Таунит-М» ООО «НаноТехЦентр», суперконцентраты ММТ и УНТ в циклическом бутилентерефталате (содержание наполнителя в ЦБТ составляло 20 %). Суперконцентраты готовились методом растворения циклического бутилентерефталата в дихлорэтане и смешивания с ММТ и УНТ.

Переработка полимера и получение композитов проводились на двухшнековом микроэкструдере PJSZ от Haiatai Machinery (Китай) с L/D=30 при максимальной температуре 215 °C. Скорость шнеков поддерживалась на уровне 50,5 об/мин. Экструдированный материал был гранулирован. Образцы для дальнейших испытаний были получены методом литья под давлением на термопластавтомате SZS-20 фирмы Haiatai Machinery (Китай) при температуре цилиндра 215 °C и формы 60 °C.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на капиллярном вискозиметре ПТР-ЛАБ-02 производства АО «ЛОИП» (Россия) при 230 °С с нагрузкой 2,16 кг.

В механических испытаниях использовали универсальную испытательную машину Gotech Testing Machine CT-TCS-2000 (Тайвань) при 23 °C.

Испытания на удар по Изоду проводили на маятниковом копре Gotech Testing Machine GT-7045-MD (Тайвань) с использованием образцов с надрезом и без надреза при энергии маятника 11 Дж.

Образцы полимеров перед исследованиями высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 120 °С.

Результаты и обсуждения

Было получено и исследовано по 3 композита на основе ПП с содержанием от 0,5 до 3 % суперконцентратов УНТ и ММТ. Результаты исследований физико-механических и реологических свойств приведены в *табл. 1* и 2.

Таблица 1

Свойства		ПП+0,5 %	ПП+1 %	ПП+3 %
		(ЦБТ/ММТ)	(ЦБТ+ММТ)	(ЦБТ/ММТ)
Усадка, %	1,5	1,7	1,4	1,4
Модуль упругости при растяжении 1мм/мин, МПа	1098	1300	1286	1389
Модуль упругости при растяжении 10мм/мин, МПа	1322	1615	1580	1680
Модуль упругости при изгибе, МПа	1390	1822	1817	1854
Прочность при изгибе, МПа	32	40,5	40,6	41,4
Предел текучести, МПа	31	34,2	35,9	35,7
Ударная вязкость по Изоду (без надреза), кДж/м ²	31,3	35,5	28,7	29,7
Ударная вязкость по Изоду (с надрезом), кДж/м ²	2,5	3,7	3,3	3,1
ПТР г/10 мин	12,1	11,6	12,4	12,5

Физико-механические и реологические свойства нанокомпозитов на основе ПП/суперконцентрат ММТ Как видно из *табл. 1*, введение различных количеств суперконцентратов ММТ в ПП приводит к повышению модуля упругости как при растяжении, так и при изгибе. Наиболее высокой жесткостью характеризуется композит с содержанием 3 % суперконцентрата ММТ, где модуль растяжения и изгиба в среднем на 25 и 33 % соответственно выше значений исходного ПП. Наблюдаемый эффект, по-видимому, связан с увеличением содержания высокомодульной минеральной добавки, частицы которой ограничивают деформацию полимерной матрицы.

Также наблюдается повышение прочностных характеристик, в частности прочности при изгибе, и предела текучести при растяжении. Указанные свойства незначительно зависят от концентрации добавки: при введении 0,5 % суперконцентрата ММТ повышение прочности при изгибе и предела текучести составляет 26 и 10 % соответственно, тогда как дальнейшее повышение содержанием добавки не приводит к существенному изменению данных свойств. Наиболее высокие значения ударной вязкости (как с надрезом, так и без надреза) также достигаются при минимальной концентрации ММТ.

Таблица 2

Свойства	ПП экс.	ПП+0,5 % (ЦБТ+Таунит)	ПП+1 % (ЦБТ+Таунит)	ПП+3 % (ЦБТ+ Таунит)
Усадка, %	1,5	1,3	1,3	1,3
Модуль упругости при растяжении 1мм/мин, МПа	1098	1296	1362	1327
Модуль упругости при растяжении 10мм/мин, МПа	1322	1597	1613	1583
Модуль упругости при изгибе, МПа	1390	1868	1864	1968
Прочность при изгибе, МПа	32	41,7	41,6	43,6
Предел текучести, МПа	31	36	36,5	35,6
Ударная вязкость по Изоду (без надреза), кДж/м ²	31,3	31,0	38,2	33,4
Ударная вязкость по Изоду (с надрезом), кДж/м ²	2,5	2,2	4,3	2,9
ПТР г/10 мин	12,1	12,9	13,2	13,1

Физико-механические и реологические свойства нанокомпозитов на основе ПП/суперконцентрат УНТ

Из *табл. 2* видно, что введение в ПП суперконцентрата наночастиц УНТ до 3 % также приводит к увеличению модуля упругости при растяжении и изгибе на 22 и 42 % соответственно при максимальном содержании суперконцентрата. Модуль изгиба композитов с УНТ незначительно превосходит соответствующее свойство композитов с ММТ.

Введение суперконцентрата УНТ также приводит к повышению прочностных характеристик, которые, как и в случае с ММТ, практически не зависят от концентрации добавки. При введении 0,5 % концентрата происходит значительное повышение прочности при изгибе и предела текучести при растяжении (на 30 и 10 % соответственно), однако дальнейшее повышение его содержания практически не влияет на прочностные свойства ПП.

Для композитов с УНТ наиболее высокую ударопрочность демонстрируют образцы с содержанием 1 % суперконцентрата УНТ, где по-видимому достигается наиболее оптимальное распределение наночастиц.

Показатель текучести расплава в обоих случаях незначительно повышается.

Выводы

По результатам настоящей работы можно прийти к заключению, что использование суперконцентратов ММТ и УНТ на основе циклического бутилентерефталата в качестве наполнителя полипропилена в целом приводит к улучшению комплекса физико-механических свойств конечного изделия. В то же время улучшение показателей достигается введением достаточно низких концентраций наполнителей.

Библиография

1. Хаширова С.Ю., Мусаев Ю.И., Микитаев А.К., Малкандуев Ю.А., Лигидов М.Х. Синтез, структура и свойства гибридных нанокомпозитов на основе мономерного и полимерного метакрилата гуанидина и слоистых алюмосиликатов // Высокомолекулярные соединения Б. 2009. Т. 51, № 9. С. 1723–1728.

2. Thostenson E.T., Ren Z., Chow T.W. Advances in the science and technology of carbon nanotube and their composites: a review // Compos. Sci. Technol. 2001. V. 61. P. 1899–1912.

3. Гарехбаш Н., Халиков Д.Х. Физико-механические свойства нанокомпозитов на основе полипропилена, модифицированного монтмориллонитом // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2013. Т. 3, № 6. С 215–221.

4. Мдиванова И.Р., Хакулова Д.М., Абазова О.А., Мамхегов, Р.М. Жанситов А.А., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Исследование свойств композиционных материалов на основе полиэтилентерефталата и суперконцентратов слоистосиликатных наночастиц в циклическом бутилентерефталате // Пластические массы. 2015. № 5-6. С. 61—63.

5. Brunelle D.J. Cyclic oligomer chemistry // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2008. V. 46, N 4. P. 1151–1164.

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, технических наук и науки о земле.

1.6. Справка об учебе в аспирантуре или докторантуре для аспирантов и докторантов.

1.7. «Лицензионный договор» (один на авторский коллектив) в 2-х экз. Без Договора статья не будет опубликована. Текст Договора размещен на сайте журнала «Известия КБГУ».

2. Правила оформления статьи

2.1. Объем статьи – в пределах 15 страниц формата А4, интервал – 1,5, размер шрифта Times New Roman Cyr 14 пт; поля страницы: слева – 3 см, справа – 1 см, сверху – 2,0 см, снизу – 2,5 см.

Краткие сообщения – в пределах 4 машинописных страниц, включающих не более 2 рисунков и 2 таблиц. 2.2. Статья должна включать:

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

• название статьи (на русском и английском языках);

- фамилия, имя, отчество автора (авторов) (на русском и английском языках);
- реферат статьи (до 500 знаков) (на русском и английском языках);
- ключевые слова (5-7 слов на русском и английском языках);
- текст статьи, отражающий цель исследования, методы работы, собственно исследования, конкретные выводы;

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

• подпись автора (авторов).

2.3. Иллюстрации к статье (рисунки, фотографии) должны быть черно-белыми, четкими (разрешение не менее 300 dpi, расширение *jpg) и вставлены в текст. Обычный размер иллюстраций – не более половины листа A4. 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. З. С. 616–617.

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

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

диссертации и авторефераты диссертаций

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

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

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

3. Порядок рецензирования

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

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

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

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

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

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

E-mail: rio@kbsu.ru, izvestia_kbsu@mail.ru. E-mail-адрес защищен от спам-ботов, для его просмотра у вас должен быть включен Javascript.

Ответственный секретарь редакции – Долбин Игорь Викторович.

После положительного решения редколлегии о публикации статьи в журнале «Известия КБГУ» автор (или авторы) статьи перечисляет на р. сч. КБГУ плату из расчета 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 000000000000000130

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 XII, № 1, 2022

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

В печать 21.03.2022. Формат 60х84 ¹/₈. 6,51 усл.п.л. 6,5 уч.-изд.л. Дата выхода в свет 25.03.2022.

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

> Печать трафаретная. Бумага офсетная. Тираж 1000 экз. Заказ № 208.

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