

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

ТОМ X, № 1, 2020

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

Главный редактор **Б.С. КАРАМУРЗОВ**
Первый зам. главного редактора **А.П. САВИНЦЕВ**
Зам. главного редактора **Х.Б. ХОКОНОВ**
Зам. главного редактора **А.А. ШЕБЗУХОВ**
Зам. главного редактора **Г.Б. ШУСТОВ**
Зам. главного редактора **М.Х. ШХАНУКОВ-ЛАФИШЕВ**
Ответственный секретарь **И.В. ДОЛБИН**

Редакционная коллегия

Берлин А.А., Гуфан Ю.М., Заиков Г.Е., Киреев В.В., Кушхов Х.Б., Лучинин В.В., Мазуров В.Д.,
Махнев А.А., Радченко В.П., Рубаков В.А., Тешев Р.Ш., Фортон В.Е., 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, 2020

© Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова, 2020

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

Editor in chief **B.S. KARAMURZOV**
The 1st Deputy Editor **A.P. SAVINTSEV**
Deputy Editor **H.B. KHOKONOV**
Deputy Editor **A.A. SHEBZUHOV**
Deputy Editor **G.B. SHUSTOV**
Deputy Editor **M. H. SHKHANUKOV-LAFISHEV**
Executive sekretary **I.V. DOLBIN**

Editorial board

Berlin A.A., Gufan Yu.M., Zaikov G.E., Kireev V.V., Kushkhov H.B., Luchinin V.V., Mazurov V.D.,
Makhnev A.A., Radchenko V.P., Rubakov V.A., Teshev R.Sh., Fortov V.E., 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, 2020

© Kabardino-Balkarian State University, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

Торшхоева З.С., Кунижев Б.И., Куготова А.М., Ахриев А.С., Цечоева А.Х., Тешев Р.Ш. Механизм лазерной абляции полимеров	5
--	---

МАТЕРИАЛЫ

9-го Международного междисциплинарного симпозиума

«Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы»

Осипов А.А., Иванов К.Д. Применение нестехиометрической модели к оценке поверхностных эффектов в системах с химическим взаимодействием компонентов на примере системы оксидная фаза–жидкий металл	10
Алчагиров Б.Б., Канаметова О.Х., Хибиев А.Х., Дышекова Ф.Ф. Поверхностное натяжение эвтектического расплава PbBi в вакууме и атмосфере воздуха	15
Дадашев Р.Х., Элимханов Д.З. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения расплавов таллий–свинец–висмут по лучевым сечениям (TL:PB=1:3, 3:1)	25
Новосадов В.С. Движущие силы растекания. Влияние инерционных сил, вязкости и вертикальных сил на кинетику процесса	34

ХИМИЯ

Долбин И.В., Дубовицкая И.А., Дубовицкая Л.Л., Козлов Г.В. Зависимость модуля упругости нанокомпозитов эпоксиполимер/углеродные нанотрубки от температуры сшивания	41
Конгапшев А.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Структура, синтез, свойства, применение полиэфирсульфонов (обзор)	46
Медведев Р.П., Скрылёв А.В., Клушин В.А., Данилова-Волковская Г.М. Применение фосфогипса в качестве наполнителя для полимеров. Зависимость свойств композиции от размера частиц	51
Чуков Н.А., Бородулин А.С., Козлова Е.Е., Васильева С.В., Беданов А.Ю. ДДТ и его производные в качестве перспективных мономеров для получения полиэфиркетонов	57
Чуков Н.А., Дубовицкая Л.Л., Долбин И.В., Козлов Г.В., Башоров М.Т. Кинетика формирования кольцеобразных структур углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерных нанокомпозитах	62
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	68

CONTENTS

PHYSICS

Torshkhoeva Z.S., Kunizhev B.I., Kugotova A.M., Ahriev A.S., Tsechoeva A.Kh., Teshev R.Sh. Mechanism of laser ablation of polymers	5
---	---

MATERIALS

9th International Interdisciplinary Symposium

«Physics of surface phenomena, interphase boundaries and phase transitions»

Osipov A.A., Ivanov K.D. Application of nonstoichiometric models to estimation of surface effects in systems with chemical interaction of components on the example of the system oxide phase–liquid metal	10
Alchagirov B.B., Kanametova O.Kh., Khibiev A.Kh., Dyshekova F.F. Surface tension of PBBI eutectic melt in vacuum and air atmosphere	15
Dadashev R.Kh., Elimhanov D.Z. Concentration dependences of the surface tension of thallium–lead–bismuth melts on the radial sections (TL:PB=1:3, 3:1)	25
Novosadov V.S. Moving forces of spreading. Influence of inertial forces, viscosity and vertical forces on the kinetics of the process	34

CHEMISTRY

Dolbin I.V., Dubovitskaya I.A., Dubovitskaya L.L., Kozlov G.V. The dependence of elastic modulus of nanocomposites epoxy polymer/carbon nanotube on curing temperature	41
Kongapshev A.A., Bazheva R.Ch., Kharaev A.M. Structure, synthesis, properties, application of polyethersulfones (overview)	46
Medvedev R.P., Skrylev A.V., Klushin V.A., Danilova-Volkovskaya G.M. Application of phosphogypsum as a filler for polymers. Dependence of composition properties on particle size ...	51
Chukov N.A., Borodulin A.S., Kozlova E.E., Vasilieva S.V., Bedanokov A.Yu. DDT and its derivatives as prospective monomers for the production of polyester ketones and polyether ketones	57
Chukov N.A., Dubovitskaya L.L., Dolbin I.V., Kozlov G.V., Bashorov M.T. A kinetics of formation of annual structures of carbon nanotubes (nanofilaments) in polymer nanocomposites	62
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University»	68

ФИЗИКА

УДК 629.7.023.225:691.175

МЕХАНИЗМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ПОЛИМЕРОВ

¹Торшхоева З.С.*, ²Кунижев Б.И., ²Куготова А.М.,
¹Ахриев А.С., ¹Цечоева А.Х., ²Тешев Р.Ш.

¹Ингушский государственный университет

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

*torshhoeva.zina@yandex.ru

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

Ключевые слова: лазерная абляция, полимеры, полистирол, полиметилметакрилат, деструкция.

MECHANISM OF LASER ABLATION OF POLYMERS

¹Torshkhoeva Z.S., ²Kunizhev B.I., ²Kugotova A.M.,
¹Ahriev A.S., ¹Tsechoeva A.Kh., ²Teshev R.Sh.

¹Ingush State University

²Kabardino-Balkarian State University

The basic information on laser ablation of polymers is presented in paper. Under the action of laser radiation on the polymer, processes of thermal, thermooxidative, and mechanical degradation occur simultaneously, resulting in the evaporation of fragments of macromolecules (up to oligomers), and in some cases, separation of polymer particles and filler by a gas or plasma jet is observed. In addition, the ablation of a substance is accompanied by a large number of concomitant effects: vapor condensation, dispersion of the liquid phase.

Keywords: laser ablation, polymers, polystyrene, polymethylmethacrylate, destruction.

Лазерная абляция – процесс разрушения твердого вещества, аналогичный испарению или сублимации, характеризующийся наличием конденсированной фазы в продуктах разрушения.

Энергетическая эффективность лазерной абляции полимерных материалов зависит от количества поглощенной энергии при определенной плотности. В инфракрасном, видимом и ближнем

ультрафиолетовых диапазонах частот поглощение излучения описывается законом Бугера–Ламберта:

$$I(z) = I_0 \eta \exp(-\chi z), \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность светового луча на поверхности; χ – коэффициент поглощения; z – координата, отсчитываемая вглубь материала; η – коэффициент, определяющий долю поглощенной энергии.

Энергия, поглощенная в слое образца за время t :

$$E = S \int_0^t I(z) dt = S \eta I_0 e^{-\chi z} t, \quad (2)$$

где S – площадь сечения лазерного луча на поверхности образца.

Потерянная в слое толщины z интенсивность равна:

$$\Delta I = I_0 - I(z) = I_0 (1 - \eta) e^{-\chi z}. \quad (3)$$

В табл. 1 приведены значения коэффициентов поглощения χ , полученные при облучении полимерных пленок излучением CO₂-лазера.

Приведенные в табл. 1 данные говорят о том, что значение коэффициента χ существенным образом зависит от способа получения полимерной пленки.

Таблица 1

Значения коэффициентов поглощения χ для лазерного излучения с длиной волны 10.6 мкм

Полимер	Способ получения	$\chi_{\text{мк}} \text{ см}^{-1}$ облучение на частоте (Гц)			$\chi_{\text{мк}} \text{ см}^{-1}$ непрерывное облучение
		943	927	1043	
Полиэтилен	Экструзия	37	31	39	35
Полипропилен	Горячее прессование	118	255	131	169
Полистирол	Из раствора в бензоле	112	131	347	176
Поливинилхлорид	Горячее прессование	147	176	104	147

Все полимеры в зависимости от их поведения при облучении лазерным лучом можно условно разбить на три группы, как это сделано в работе [1]:

- полимеры, которые плавятся и разбрызгиваются (группа А);
- полимеры, образующие на поверхности слой кокса (группа Б);
- полимеры, переходящие в газообразное состояние без остатка (группа В).

В некоторых случаях необходимо учитывать и возгорание полимеров, оказывающее дополнительное разрушающее воздействие.

Поведение, свойственное группе Б, характерно только для полимеров, а поведение, свойственное группам А и В, наблюдается также у металлов и полупроводников.

В группу А входят термопластичные полимеры (полиэтилен, полипропилен, полиэтилен-сукцинат, нейлон, капрон и др.) Некоторые полимеры, такие как полистирол, полиметилметакрилат, относятся к группе А – при низких плотностях мощности излучения, и к группе В – при высоких.

Для полистирола и полиметилметакрилата было установлено, что в поверхностных слоях внутри исследуемого образца разрушение происходит по границам надмолекулярных структур, в результате чего над поверхностью возникает облако, экранирующее образец за счет поглощения части излучения и содержащее твердые, жидкие и газообразные продукты, причем состав облака зависит от интенсивности потока лазерного излучения [1].

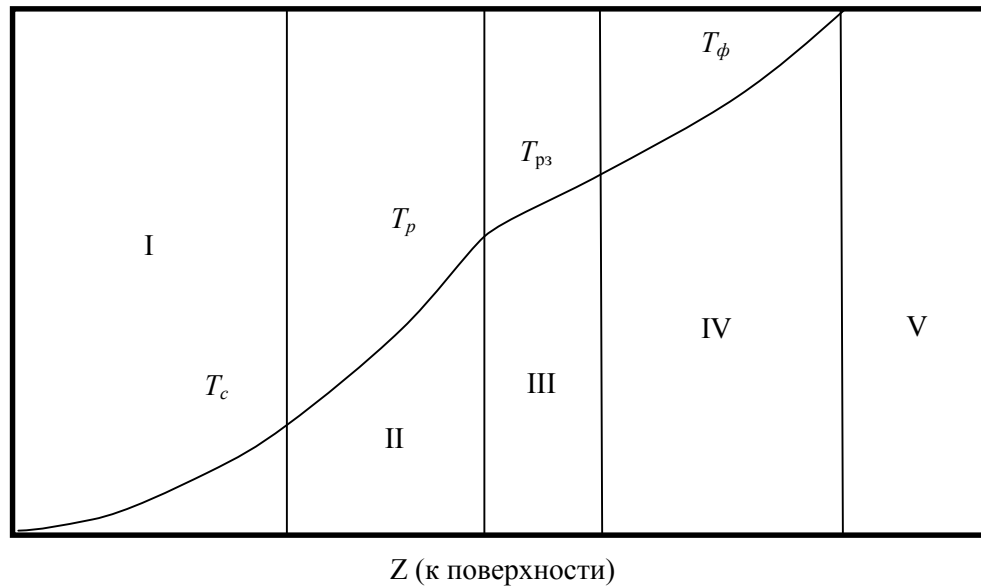


Рис. 1. Схематическое изображение зон разрушения термопластов под действием инфракрасного лазерного излучения с длиной волны 10.6 мкм

Здесь T_c , T_p , T_{pz} и T_ϕ – температуры стеклования, размягчения, разложения, фронта разрушения (для термопластов она не превышает 773К) соответственно.

На рис. 1 представлены зоны разрушения образца по перпендикулярному к поверхности сечению: **I** – твердый полимер, температура в котором распределена по экспоненциальному закону; **II** – полимер находится в высокоэластическом состоянии; **III** – жидкообразный расплавленный полимер (в этой области с повышением температуры происходит пиролиз); **IV** – мельчайшие капли, образующиеся в результате дробления расплавленного полимера; **V** – газообразное состояние продуктов разложения.

Зоны **IV** и **V** можно разделить, лишь анализируя состав продуктов этих зон.

Из рис. 1 видно, что для полимеров группы А можно подразделить зоны разрушения и даже определить их ширину. Возникновение редких сшивок в полимерах группы А, например в радиационношитом полиэтилене [2], не приводит к значительным отклонениям их поведения в лазерном луче.

При воздействии излучением I_1 или I_2 возможны фазовые переходы первого рода (табл. 2).

Таблица 2

Пороговые энергетические характеристики воздействия лазерного излучения на некоторые полимеры группы А

Полимер	Плотность мощности, Вт/см ²			
	I_1	I_2	I_3	I_4
Нитрон	3	6	18.5	25
Лавсан	7	11	17	22
Лавсан	3	5	17	23

$I_1 - I_4$ – пороговые плотности мощности, при которых в полимере начинаются перестройки в надмолекулярной структуре; размягчение; процесс деструкции, распад; потеря массы за счет испарения фрагментов молекул и т.д.

Значения энергии абляции ($E_{абл}$) полимеров этой группы лежат в пределах значений прочности связи С–С и равны примерно 2–3 кДж/г.

К группе Б относятся ароматические термореактивные полимеры (полибензимидазол, полицианураты, полифенилены и др.), а также некоторые термопласты, способные сшиваться при нагреве (полифениленоксид, полифенилхиноксалин, полиарилат и др.), после чего они ведут себя подобно термореактопластам и образуют коксовый слой при нагреве в лазерном луче.

После образования вторичной структуры такой полимер уже не способен размягчиться. По мере увеличения дозы облучения сначала происходит уплотнение сетчатой структуры до предельного значения, а затем начинается конденсация ароматических циклов, либо дегидрирование с образованием кратных связей, а в дальнейшем и ароматических циклов по реакции Дильса – Альдера с последующей конденсацией циклов. В итоге получаются паркетные и графитоподобные структуры [1, 3].

Для полимеров группы Б при воздействии на них лазерного излучения зоны II, III, IV либо отсутствуют, либо значительно сужаются, и переход через них температуры происходит за короткое время. Эти полимеры при облучении обычно не плавятся (их температура сшивания меньше или близка к температуре размягчения), и наряду с возникновением коксового слоя одновременно с процессами деструкции и сшивания возможен также процесс абляции с поверхности олигомерных продуктов.

Скорость нарастания слоя кокса и его изолирующие от излучения свойства сильно зависят от теплофизических характеристик, связанных с морфологией и характером пористости кокса (размер пор, их замкнутость или открытость и т.д.), что необходимо учитывать при измерении абляционной стойкости. При воздействии лазерного излучения с интенсивностью менее 50 Вт/см² на поликарбонат и политрифторхлорэтилен образуется коксовый слой, но у второго полимера толщина стабилизируется при значении 0.1 мм, а у первого она нарастает до 3 мм и более. При повышении интенсивности излучения до 200 Вт/см² и более присутствие коксового слоя на поверхности не отмечено, так как скорость его образования равна или меньше скорости абляции путем сублимации [4].

В табл. 3 даны значения энергии лазерной абляции для ряда полимеров, способных к образованию вторичных полимерных структур.

Таблица 3

Значения энергии лазерной абляции для ряда полимеров, способных к образованию вторичных полимерных структур

Полимер	I, Вт/см ²	E _{абл} , кДж/г
Поликарбонат	10.5	49.0
	21.1	10.3
	31.7	10.6
	42.3	13.6
	55	13.3
	58.8	12.6
Полиимид	55	13.3
Полифталоцианин	55	37.0

К третьей группе В относятся полимеры, аблирующие без остатка. Механизмом такого процесса может быть деполимеризация, полная деструкция до газообразных продуктов либо унос полимера в виде отдельных фрагментов цепи (олигомеров) и оседание их на холодных поверхностях вблизи места воздействия. В табл. 4 даны значения энергии лазерной абляции E_{абл} для ряда полимеров этой группы.

Таблица 4

Значения энергии лазерной абляции для ряда полимеров группы В

Полимер	I, Вт/см ²	E _{абл} , кДж/г
Полиметилметакрилат	10.5	17.1
	21.1	4.8
	31.7	4.7
	42.3	4.2
	52.8	3.3
	55.0	3.5
Полистирол	55.0	3.9
Поли-α-метилстирол	55.0	2.4
Полибутадиенакрилат	55.0	3.4
Политетрафтоэтилен	55.0	3.8

Данные табл. 4 подтверждают ранее высказанное мнение, что полиметилметакрилат и полистирол принадлежат, по-видимому, и к группе А, и к группе В.

В полиметилметакрилате интенсивности излучения I менее $5\text{--}7\text{ Вт/см}^2$ деструкции вообще не наблюдается; при $I > 7\text{--}10\text{ Вт/см}^2$ начинается процесс абляции с $E_{\text{абл}} > 10\text{ кДж/г}$ (значение завышено из-за дополнительных теплотерь на конвекцию и теплопроводность при длительных временах облучения). Далее происходит интенсификация процесса абляции с одновременным снижением энергии абляции до постоянного значения в пределах $3.3\text{--}3.5\text{ кДж/г}$ (табл. 4). Следовательно, при повышенных температурах поверхности меняется механизм разложения этого полимера. В случае лазерной абляции при малых плотностях мощности вероятнее всего реализуется процесс распада полиметилметакрилата с энергией активации 92 кДж/моль (распад аллильных связей и деполимеризация радикалов), а при повышении значений I до $50\text{--}60\text{ Вт/см}^2$, кроме того, дополнительно инициируются процессы деструкции по закону случая и деполимеризации основной полимерной цепи, причем динамическое равновесие сдвинуто в сторону процесса с большей энергией активации (252 кДж/моль) [3].

Заключение

Из табл. 3–4 видно, что энергия абляции полимеров группы В ниже, чем полимеров группы Б. Наименьшее значение $E_{\text{абл}}$ наблюдается у поли- α -метилстирола, что обусловлено, по-видимому, протеканием ничем не осложненной деполимеризации при любых значениях I . Близкие значения $E_{\text{абл}}$ для других полимеров позволяют сделать вывод о сходстве самого механизма абляции [3]:

- при низких и средних плотностях мощности механизм абляции таких полимеров может включать процессы деполимеризации, деструкции с отщеплением боковых заместителей, распада образовавшихся фрагментов и т.д.;
- при высокой плотности мощности ($I > 50\text{--}60\text{ Вт/см}^2$) происходит разрыв главной цепи по закону случая с последующей частичной деполимеризацией.

Библиография

1. Саид-Галиев Э.Е., Никитин Л.Н. Абляция полимеров и композитов под действием излучения CO_2 лазера // Механика композитных материалов. 1992. № 2. С. 152–157.
2. Красовский А.М., Толстомятов Е.М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. Минск: Наука и техника, 1989. 179 с.
3. Виноградов Б.А., Перепелкин К.Е., Мещерякова Г.П. Действие лазерного излучения на полимерные материалы: Научные основы и прикладные задачи. Книга 1: Полимерные материалы. Научные основы лазерного воздействия на полимерные диэлектрики. СПб.: Наука, 2006. 379 с.
4. Кононенко Т.В. Исследование механизмов импульсной лазерной микрообработки аморфных углеродных пленок: автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1996. 28 с.

МАТЕРИАЛЫ
9-го Международного междисциплинарного симпозиума
«Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы»

УДК 621.039.534.6:54-31

**ПРИМЕНЕНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ К ОЦЕНКЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ
ЭФФЕКТОВ В СИСТЕМАХ С ХИМИЧЕСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ КОМПОНЕНТОВ
НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ ОКСИДНАЯ ФАЗА–ЖИДКИЙ МЕТАЛЛ**

*Осипов А.А., Иванов К.Д.

Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского

*osipov177@yandex.ru

В работе показано, что применение нестехиометрической модели к оценке поверхностных эффектов в системах с химическим взаимодействием компонентов на примере системы «оксидная фаза–жидкий металл» позволяет количественно описать изменение смачивания в системе. Для данных систем предложены критерии лиофильности и лиофобности, позволяющие проводить количественные расчеты. Предложена и определена величина пороговой активности кислорода, при которой жидкий металл начинает смачивать оксидную фазу. Приведены результаты расчетов для системы жидкий свинец – оксид железа.

Ключевые слова: свинец, жидкий металл, оксид железа, смачивание.

**APPLICATION OF NONSTOICHIOMETRIC MODELS TO ESTIMATION OF SURFACE
EFFECTS IN SYSTEMS WITH CHEMICAL INTERACTION OF COMPONENTS
ON THE EXAMPLE OF THE SYSTEM OXIDE PHASE–LIQUID METAL**

Osipov A.A., Ivanov K.D.

Institute of Physics and Power Engineering named after A.I. Leipunsky

This paper shows that the use of nonstoichiometric models for evaluating surface effects in systems with chemical interaction components, using the example of the oxide phase – liquid metal system, allows one to quantitatively describe the change in wetting in the system. For these systems, lyophilicity and lyophobicity criteria are proposed, allowing quantitative calculations. A number of threshold oxygen activity is provided and determined, at which the liquid metal begins to produce an oxide phase. The results of calculations on the system of liquid lead – iron oxide is given.

Keywords: lead, liquid metal, iron oxide, wetting.

Введение. Результаты исследования поверхностных свойств металлов и сплавов находят широкое применение при решении ряда крупных научно-технических проблем. Хотя проблемам смачивания металлическими расплавами твердых поверхностей посвящено много работ, тем не менее пока недостаточно изучено влияние процессов взаимодействия подложки и жидкого металла, а также наличие оксидных пленок как на подложках, так и на капле расплава. Особенно актуальна эта проблема при смачивании расплавами на основе свинца различных сталей, т.к. данные

расплавы в настоящее время рассматриваются как перспективные жидкометаллические теплоносители ядерных энергетических установок. Смачивание в системе теплоноситель–сталь определяет ряд возможных существенных эффектов, среди которых можно выделить влияние смачивания на теплогидравлические параметры и эффект Ребиндера.

В данной работе предложены количественные методы оценки поверхностных эффектов в системах с химическим взаимодействием компонентов на примере системы «оксидная фаза–жидкий металл» в рамках нестехиометрической модели [1, 2]. В соответствии с нестехиометрической моделью энергии Гиббса, образование соединения является известной функцией температуры и его состава, позволяющей с учетом применимости уравнений химических реакций, уравнений массового баланса и уравнения Гиббса – Дюгема описать термодинамические свойства рассматриваемой системы.

Связь межфазного поверхностного натяжения и химического процесса, сопровождающегося изменением состава фазы. Условия лиофильности и лиофобности системы

При рассмотрении двухфазных систем оксидная фаза Me_nO_m –жидкий металл Me_1 актуальным является вопрос о величине поверхностной энергии и смачивании одной фазы другой. Согласно критерию Щукина – Ребиндера, при определенной величине поверхностного натяжения системе в состоянии термодинамического равновесия выгодно находиться в лиофильном состоянии, т.е. в состоянии, когда одна из фаз находится в другой в дисперсном виде [3]. Согласно работе [4], протекание химической реакции между компонентами системы может быть связано с изменением поверхностного натяжения соотношением

$$\Delta\mu = M\Delta\sigma, \quad (1)$$

где M – коэффициент поверхностного переноса, величина $\Delta\mu$ – изменение химического потенциала.

Выясним физический смысл входящих в соотношение (1) величин, в частности для системы оксидная фаза Me_nO_m –жидкий металл Me_1 .

При учете эффектов, связанных с границей раздела фаз, при рассмотрении термодинамических потенциалов следует учесть работу, связанную с изменением площади раздела фаз, а именно величину

$$dA = \sigma d\Omega, \quad (2)$$

где Ω – площадь поверхности раздела фаз, σ – межфазное натяжение.

Тогда свободная энергия Гиббса системы будет функцией параметров P, T, σ, n_i :

$$G = G(P, T, \sigma, n_i), \quad (3)$$

то есть

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i + \Omega d\sigma. \quad (4)$$

С другой стороны,

$$G = \sum n_i \mu_i \quad (5)$$

и

$$dG = -\sum n_i S_i dT + \sum n_i V_i dP + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i \sum_j \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} dn_j + \sum n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \sigma} d\sigma, \quad (6)$$

где

$$S = \sum n_i S_i = -\sum n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial T}, \quad V = \sum n_i V_i = \sum n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial P}, \quad \Omega = \sum n_i \Omega_i = \sum n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \sigma}; \quad (7)$$

S_i, V_i, Ω_i – энтропия, объём и площадь i -компонента в системе.

С учетом соотношений (7) из сопоставления (6) и (4) следует уравнение Гиббса – Дюгема:

$$\sum_i n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = 0. \quad (8)$$

Рассматривая последнее выражение в (7), следует учесть, что величины парциальных площадей Ω_i отличны от нуля только на разделяющей фазе поверхности, следовательно, данное уравнение представляет собой адсорбционное уравнение Гиббса:

$$\Omega = \sum n_i^{(\Omega)} \frac{\partial \mu_i}{\partial \sigma}, \quad (9)$$

где $n_i^{(\Omega)}$ – количество i -компонента на поверхности раздела фаз Ω . Если поверхностей много, тогда уравнение (9) следует просуммировать по всем поверхностям Ω_j :

$$\Omega = \sum \Omega_j = \sum_{i,j} n_i^{(\Omega_j)} \frac{\partial \mu_i}{\partial \sigma}. \quad (10)$$

Рассмотрим дисперсную систему оксидная фаза Me_nO_m –жидкий металл Me_1 . Тогда в соответствии с (10),

$$\Omega_j = n_{\text{Me}_n\text{O}_m}^{(\Omega_j)} \frac{\partial \mu_{\text{Me}_n\text{O}_m}}{\partial \sigma}, \quad (11)$$

где $n_{\text{Me}_n\text{O}_m}^{(\Omega_j)}$ – количество молей оксидной фазы Me_nO_m на j -поверхности; $\mu_{\text{Me}_n\text{O}_m}$ – её химический потенциал.

Оценим величину $\Omega_j / n_{\text{Me}_n\text{O}_m}^{(\Omega_j)}$, считая, что частицы дисперсной фазы являются сферами радиуса r_ϕ . Тогда

$$\frac{\Omega_j}{n_{\text{Me}_n\text{O}_m}^{(\Omega_j)}} = \frac{M_{\text{Me}_n\text{O}_m} 4\pi r_\phi^2}{4\pi r_\phi^2 d_{\text{сл}} \rho_{\text{Me}_n\text{O}_m}} = \frac{M_{\text{Me}_n\text{O}_m}}{d_{\text{сл}} \rho_{\text{Me}_n\text{O}_m}} \approx \frac{\bar{M}_{\text{Me}_n\text{O}_m}}{d_{\text{сл}} \bar{\rho}_{\text{Me}_n\text{O}_m}} \sim 10^4. \quad (12)$$

С учетом (12) уравнение (11) можно представить как

$$\frac{\partial \mu_{\text{MeO}_\beta}}{\partial \sigma} = \frac{M_{\text{Me}_n\text{O}_m}}{n d_{\text{сл}} \rho_{\text{Me}_n\text{O}_m}} = M(\beta), \quad (13)$$

где $\mu_{\text{MeO}_\beta} = \mu_{\text{Me}_n\text{O}_m} / n$, а $\beta = m / n$ состав оксида.

Решение уравнения (13) можно представить в виде

$$\Delta \sigma = \int_{\beta_1}^{\beta_2} \frac{1}{M(\beta)} \frac{\partial \mu_{\text{MeO}_\beta}}{\partial \beta} d\beta = \int_{\beta_1}^{\beta_2} \frac{\mu_O}{M} d\beta, \quad (14)$$

где μ_O – химический потенциал кислорода.

Полученное уравнение (14) определяет связь межфазного поверхностного натяжения и химического процесса, сопровождающегося изменением состава фазы.

В общем случае для интегрирования уравнения (14) нужно определить зависимость $M(\beta)$, например, по известным данным для стехиометрических соединений. Оценка величины M для различных оксидов показывает, что M сравнительно слабо зависит от состава оксида β и для оксидов железа составляет $M \approx 1,7 \cdot 10^4$.

В первом приближении $M \approx \text{const}$ из уравнения (13) следует уравнение вида (1):

$$\Delta \mu_{\text{MeO}_\beta} = M \Delta \sigma. \quad (15)$$

Расчет двухфазной системы расплав свинца–оксид железа в рамках нестехиометрической модели показывает, что в зависимости от содержания кислорода $C_{\Sigma O}$ и железа $C_{\Sigma \text{Me}}$ в системе величина $\Delta \mu_{\text{FeO}_\beta}$ может быть как положительной, так и отрицательной (рис. 1а).

$$\Delta\mu_{\text{MeO}_\beta} < > 0, C_{\Sigma\text{O}} < > \beta_\sigma C_{\Sigma\text{Me}}. \quad (16)$$

Таким образом, условие (16) можно назвать условием лиофильности и лиофобности системы, т.к. при $\Delta\mu_{\text{MeO}_\beta} < 0$ энергия системы ниже, чем в случае $\Delta\mu_{\text{MeO}_\beta} > 0$.

Расчет двухфазной системы расплав свинца–нестехиометрический оксид железа. Пороговые значения ТДА кислорода

Зависимость величины $\Delta\mu_{\text{FeO}_\beta}$ от содержания кислорода $C_{\Sigma\text{O}}$ и железа $C_{\Sigma\text{Me}}$ в системе характеризуется быстрым изменением функции $\Delta\mu_{\text{FeO}_\beta}$ в узкой области значений параметра $C_{\Sigma\text{O}} / C_{\Sigma\text{Fe}} = \beta_\sigma \approx 2,4$ (рис. 1а). Степень «узости» перехода определяется величиной отклонения состава фазы от стехиометрического. С учетом (15) характер изменения величины $\Delta\sigma$ качественно соответствует характеру экспериментальных зависимостей угла смачивания расплавами на основе свинца других металлов (рис. 1б). Таким образом, изменение угла смачивания в системе в рамках нестехиометрической модели обусловлено изменением содержания компонентов в жидком металле и их химическим взаимодействием с изменением состава фаз.

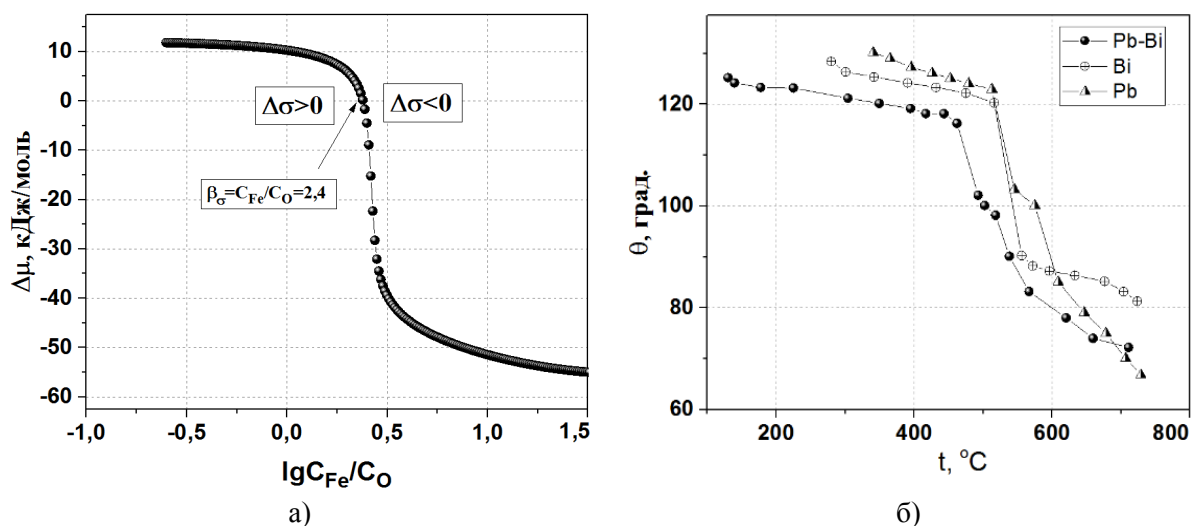


Рис. 1: а) – изменение химического потенциала оксидной Fe_nO_m фазы при нагревании системы Pb-Fe-O от 350 до 800 °С в зависимости от содержания железа; б) – политермы угла смачивания реакторной стали ЭП-753ТЮР жидкими свинцом, висмутом и свинец-висмутовой эвтектикой

На рис. 2 представлена зависимость величины $\Delta\mu_{\text{FeO}_\beta}$, рассчитанная для системы Pb-Fe-O при температурах 420 и 540 °С в зависимости от показаний датчика термодинамической активности (ТДА) кислорода в горячей точке. В соответствии с расчетами, при $E_{\text{гор}} = E(540^\circ\text{C}) - 380 \text{ мВ}$ система качественно меняет свой характер и становится лиофильной, частицы оксидной фазы начинают смачиваться теплоносителем и стремятся в расплав. В гидрофобном состоянии частицы фазы накапливаются на фильтрах и поверхностях контура, что необходимо учитывать при разработке жидкометаллических фильтров.

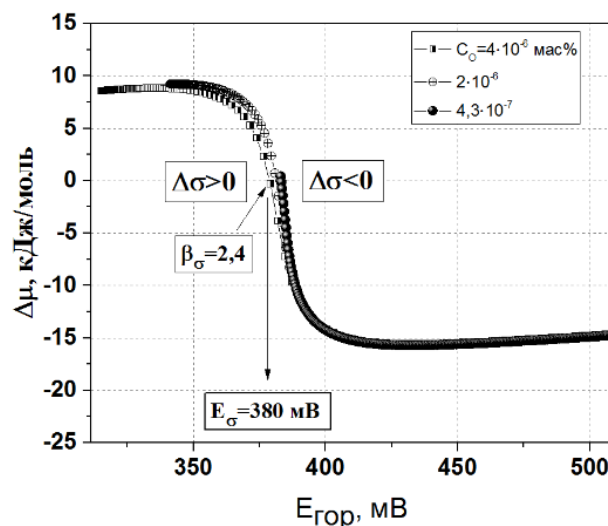


Рис. 2. Разница химических потенциалов оксидной фазы при температурах 450 и 540 °С в зависимости от показаний датчика ТДА кислорода в горячей точке

Закключение. Применение нестехиометрической модели об оценке поверхностных эффектов в системах с химическим взаимодействием компонентов на примере системы оксидная фаза–жидкий металл позволяет количественно описать изменение смачивания в системе. Показано, что контроль ТДА кислорода в жидких металлах может быть полезен при исследованиях смачивания жидкими металлами других металлов и соединений.

Библиография

1. Осипов А.А., Иванов К.Д., Ниязов С.-А.С. Расчетная модель взаимодействия примесей железа и кислорода в тяжелых жидкометаллических теплоносителях // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. 2018. Вып. 4. С. 215–224.
2. Осипов А.А., Иванов К.Д., Асхадуллин Р.Ш. Равновесная модель диссоциации соединений // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. 2018. Вып. 5. С. 5–12.
3. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. 445 с.
4. Жуховицкий А.А., Григорян В.А., Михалик Е. Поверхностный эффект химического процесса // Доклады АН СССР. 1964. Т. 155, № 2. С. 392–394.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСПЛАВА PbBi В ВАКУУМЕ И АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

*Алчагиров Б.Б., Канаметова О.Х., Хибиев А.Х., Дышекова Ф.Ф.

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

*boris@alchagirov.ru

Показано, что в сравнении с результатами, полученными авторами методом большой лежащей капли в условиях вакуума, кислород атмосферного воздуха существенно понижает ПН расплава PbBi. Полученные в работе около трех сотен экспериментальных точек позволили детально описать динамику процесса изменения ПН в зависимости от времени экспозиции поверхности исследуемого теплоносителя в вакууме и атмосферном воздухе.

Ключевые слова: свинец, висмут, эвтектика, теплоноситель, поверхностное натяжение, вакуум, атмосферный воздух, кислород, растворимость, концентрация, межфазные границы, адсорбция, диффузия, окисление, окисная пленка.

SURFACE TENSION OF PbBi EUTECTIC MELT IN VACUUM AND AIR ATMOSPHERE

Alchagirov B.B., Kanametova O.Kh., Khibiev A.Kh., Dysheкова F.F.

Kabardino-Balkarian State University

It is shown that, in comparison with the results obtained by the authors by the method of a large lying drop in vacuum, atmospheric oxygen significantly reduces the ST of the PbBi melt. About three hundred experimental points obtained in the work made it possible to describe in detail the dynamics of the process of changing the ST, depending on the time of exposure of the coolant surface in vacuum and air.

Keywords: lead, bismuth, eutectic, coolant, surface tension, vacuum, atmospheric air, oxygen, solubility, concentration, interphase boundaries, adsorption, diffusion, oxidation, oxide film.

Выбор теплоносителя является одним из важных и ответственных этапов в технологии разработки ядерных энергетических установок (ЯЭУ) [1–3]. Теплоносители должны не только удовлетворять одновременно ряду достаточно жестких требований по своим ядерно-физическим параметрам – иметь малую наведенную активность, слабо замедлять нейтроны и т.д., но и обладать благоприятными теплофизическими свойствами – достаточно низкой температурой плавления и высокой температурой кипения при атмосферном давлении, умеренной вязкостью, высокой теплопроводностью и коррозионной стойкостью и т.д.

В этом плане особый интерес представляют тяжелые жидкометаллические теплоносители (ТЖМТ), в частности эвтектический расплав свинец–висмут ($Pb_{45}Bi_{55}$) [4–9], обладающий свойствами, позволяющими отнести его к числу наиболее главных кандидатов среди перспективных материалов, в наибольшей степени удовлетворяющих вышеперечисленным требованиям и критериям при выборе теплоносителей. Поскольку среди главных требований, предъявляемых в настоящее время обществом к развитию атомной энергетики (в первую очередь обеспечение надежной

безопасности ЯЭУ и их внутренней самозащищенности, особенно в отношении тяжелых аварий), то следует отметить, что эвтектический расплав $Pb_{45}Bi_{55}$ выгодно отличается от других теплоносителей тем, что он не вступает в бурную реакцию с воздухом или водой и поэтому пожаробезопасен [10–15].

Вместе с тем для надежной и долговременной эксплуатации ядерных энергетических установок также весьма важно знание и учет степени взаимодействия теплоносителей не только с реакторными сталями и другими конструкционными материалами, используемыми в ядерных энергетических установках, но и с примесями в защитных газах в контуре и т.д.

Поэтому современная технология тяжелых жидкометаллических теплоносителей предусматривает систематическую очистку теплоносителя и внутренних стенок контура от шлакообразующих примесей, регулирование содержания растворенного кислорода в теплоносителе на необходимом уровне для противокоррозионной защиты стали, фильтрацию теплоносителя и защитного газа и многое другое. Необходимо подчеркнуть, что проблема изучения влияния различных газов на поверхностные свойства жидкометаллических теплоносителей и в настоящее время остается актуальной.

Исследования межфазной границы жидкометаллический расплав–газовая среда и процессов окисления начались с 1885 г., однако в литературе все еще недостаточно исследований и надежных данных о теплофизических и физико-химических свойствах, а также о характере протекания адсорбционных процессов на межфазной границе жидкометаллический теплоноситель – газ [16–22].

Одной из основных характеристик теплоносителей является поверхностное натяжение (ПН), определяющее в значительной степени степень смачиваемости поверхностей реакторных сталей, внутренних стенок тепловыделяющих элементов ЯЭУ и тепловых труб и, следовательно, эффективность теплосъема в этих элементах [7, 8, 23–31]. В связи с этим в настоящей работе ставится задача изучения ПН в зависимости от времени экспозиции поверхности расплава $Pb_{45}Bi_{55}$ в условиях высокого статического вакуума и в среде атмосферного воздуха.

Для определения ПН методом большой лежащей капли в условиях адсорбции молекул из газовой атмосферы авторами использована автоматизированная экспериментальная установка, позволяющая отслеживать достаточно быстрые изменения ПН с соответствующим программным обеспечением [32, 33]. Разработанный в среде программирования C Sharp 5.0 программный пакет «SigmaDrop» позволяет проводить цифровую обработку изображений жидких капель исследуемых расплавов и рассчитывать ПН. Приемником изображения капель служит 8-мегапиксельная камера UCMOS08000KPA фирмы «Tooptek», позволяющая получать изображение профиля капли с разрешением 3264×2448 пикселей со скоростью 10 кадров/с. Программная оболочка комплекса «SigmaDrop» позволяет проводить весь набор необходимых операций по цифровой обработке изображений капель металлов и сплавов. Свинец-висмутовая эвтектика $Pb_{45}Bi_{55}$ готовилась из свинца и висмута марок С00 и Ви00. Давление осушенного атмосферного воздуха при измерениях ПН составило около 300 мм рт.ст., а суммарная погрешность измерений ПН – около 2 %.

Главная отличительная особенность использованной в работе методики определения ПН заключается в том, что впервые измерения поверхностного натяжения осуществлены в одном и том же эксперименте, на одной и той же поверхности образца эвтектического расплава $PbBi$ в безостановочном режиме в условиях высокого статического вакуума и в атмосфере газовой среды (атмосферного воздуха). Для этого авторами была разработана измерительная ячейка, схематически представленная на *рис. 1*.

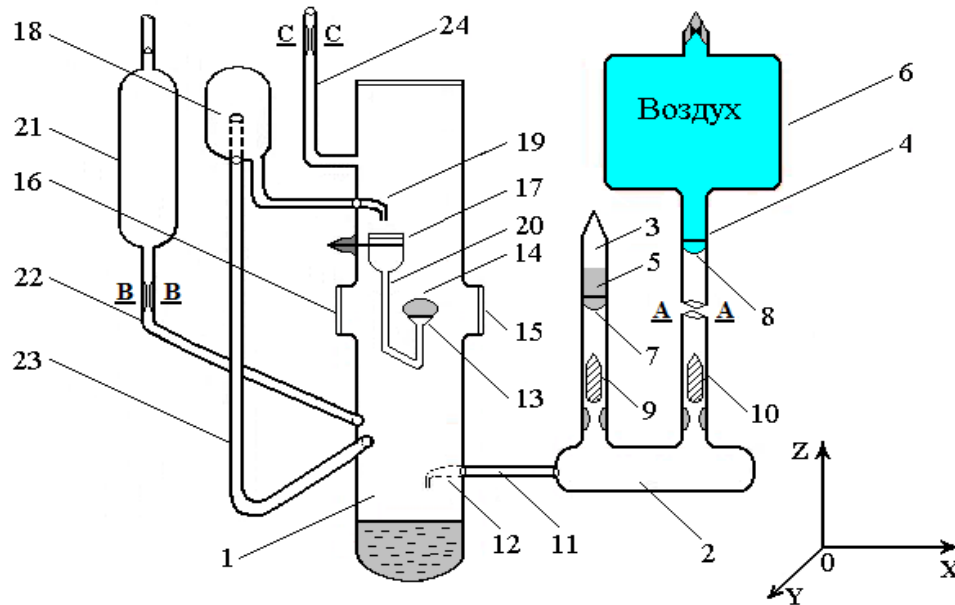


Рис. 1. Прибор (измерительная ячейка) для изучения поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов в условиях вакуума и газовой атмосферы [34]: 1 – измерительный отсек прибора; 2 – блок с исследуемыми образцами и подачи их в отсек 1; 3 и 4 – ампулы с жидким металлом и воздухом; 5 – исследуемый металл или сплав; 6 – цилиндрическая емкость для газа (воздуха); 7 и 8 – тонкие полусферические стеклянные перегородки ампул; 9 и 10 – «бойки» для вскрытия ампул; 11 – коммуникационная трубка; 12 – капилляр; 13 – чашка-подложка; 14 – «большая» капля металла; 15 и 16 – плоские оптические окошки для видео- и/или фотографирования профилей капли; 17 – приемная чашка; 18 – вентильная емкость; 19 – капилляр-капельница; 20 – капиллярная трубка для подвода металлического расплава к чашке 13; 21 – оттаиваемый резервуар для хранения или утилизации отработанного металла; 22 и 23 – коммуникационные трубки; 24 – трубка с перетяжкой С–С для отпайки и напайки прибора к вакуумному откачному посту

Подробное описание конструкции прибора, принцип и технология его использования приводится в работе [34]. Для наглядности на рис. 2 показаны видеоизображения чашки-подложки до и после ее заполнения большой каплей расплава $Pb_{45}Bi_{55}$.



Рис. 2. Чашка-подложка до и после начала измерения поверхностного натяжения расплава PbBi

Поверхностное натяжение эвтектического расплава PbBi в статическом вакууме

Все эксперименты по измерению ПН расплава $Pb_{45}Bi_{55}$ (LBE) начинаются сперва в условиях статического вакуума и длятся примерно около одного часа, в течение которого обычно получаем около сотни экспериментальных точек. Согласно данным, полученным в настоящей работе и графически представленным на рис. 3, ПН эвтектического расплава PbBi в условиях вакуума оказалось равным 400 ± 4 мН/м.

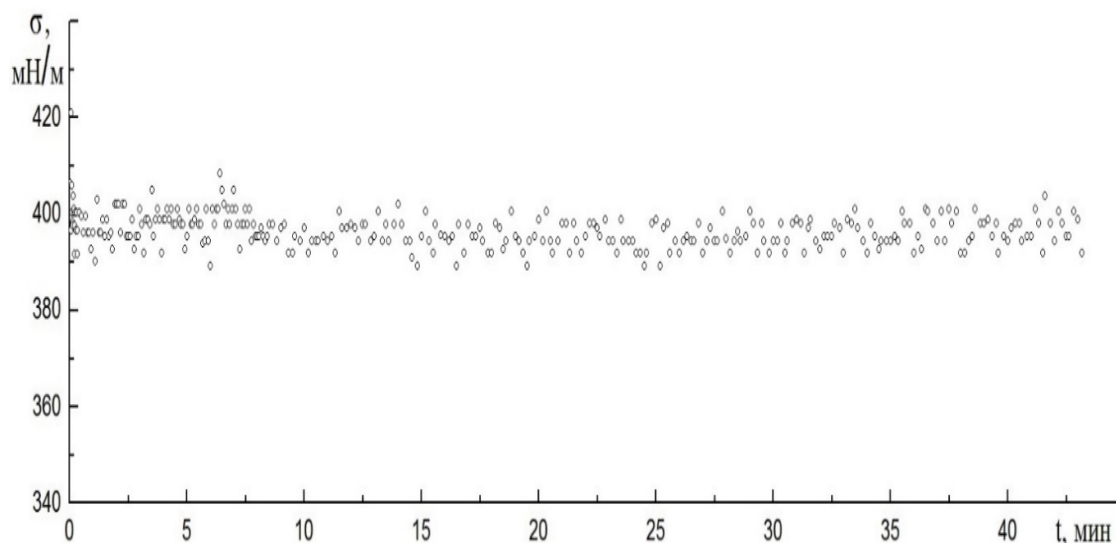


Рис. 3. Изотерма ($T = 555$ К) поверхностного натяжения эвтектического расплава PbBi в зависимости от времени выдержки в статическом вакууме 10^{-4} Па

Отметим лишь, что в более ранних работах (2003 г.) для поверхностного натяжения (σ) расплава $Pb_{45}Bi_{55}$ при 533 К авторами [28, 29] в условиях сверхвысокого вакуума было получено значение $\sigma_{\text{вак}} = 403$ мН/м. Для сравнения данных настоящей работы с наиболее надежными результатами последних 10–15 лет приведем значения ПН (σ) эвтектики $Pb_{45}Bi_{55}$ (в пересчете для температуры $T = 533$ К) с указанием их авторов: И. Чусов, В. Проняев, Г. Новиков, Н. Обысов [35], 2020 г., $\sigma_{\text{вак}} = 404$ мН/м; Vitaly Sobolev [7], 2011 г., $\sigma_{\text{вак}} = 405$ мН/м; Yu. Plevachuk V. Sklyarchuk, S. Eckert, G. Gerbeth [36], 2008 г., $\sigma_{\text{вак}} = 406,2$ мН/м; П. Кириллов, Н. Денискина [24, 37], (2000, 2008 гг.), $\sigma_{\text{вак}} = 406,5$ мН/м.

Для наглядности на рис. 4 также графически представлены наиболее надежные рекомендуемые данные для температурной зависимости ПН свинца, висмута и их эвтектического расплава PbBi [2, 7]. Отметим, что сведения о поверхностном натяжении, полученные в условиях высокого вакуума, необходимы будут, кроме всего прочего, в качестве опорных данных для сравнения с ними при определении степени влияния той или иной газовой атмосферы на ПН жидкометаллических теплоносителей.

Поверхностное натяжение эвтектического расплава $Pb_{45}Bi_{55}$ (LBE) в атмосферном воздухе

Присутствие примесей кислорода и других активных газов в защитных атмосферах, способных привести к образованию неконтролируемых окисных пленок на поверхности, считаются основными из многих возможных источников ошибок, допускаемых при измерениях ПН жидкометаллических расплавов. В связи с этим с целью более строгого и корректного решения поставленной задачи авторами разработан специальный цельно-паяный прибор и автоматизированная установка, а также соответствующий план экспериментов, позволивший проводить все измерения ПН последовательно и в безостановочном режиме на одной и той же поверхности образца металлического расплава в условиях глубокого вакуума и газовой атмосферы.

На рис. 4 графически представлены полученные по такой схеме результаты обработки нескольких сотен данных о ПН эвтектического расплава PbBi в статическом вакууме и среде атмосферного воздуха.

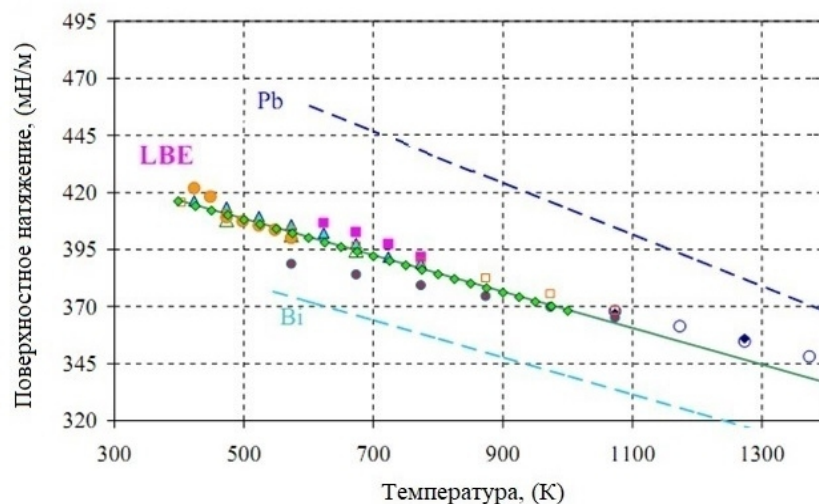


Рис. 4. Температурные зависимости поверхностного натяжения свинца, висмута и их эвтектического расплава $Pb_{45}Bi_{55}$ (LBE): $\triangle$ – [38], $\circ$ – [39], $\bullet$ – [40], $\circ$ – [41], $\diamond$ – [28], $\blacklozenge$ – [42], $\triangle$ – [43], $\blacksquare$ – [30], $\square$ – [24,37], — — рекомендуемые данные [2, 7]

Скачки величины ПН расплава $Pb_{45}Bi_{55}$, наблюдаемые в самом начале опытов (время $t = 0$), когда только заканчивается формирование большой капли на подложке, а также в момент времени напуска в измерительную ячейку атмосферного воздуха, обусловлены небольшими (на несколько секунд) механическими колебаниями капли при вскрытии ампулы с газом.

Как видно на рис. 5, в сравнении с данными о ПН, полученными нами в условиях вакуума, в атмосферном воздухе ПН расплава $Pb_{45}Bi_{55}$ быстро понижается за первые 10 минут на 15 %.

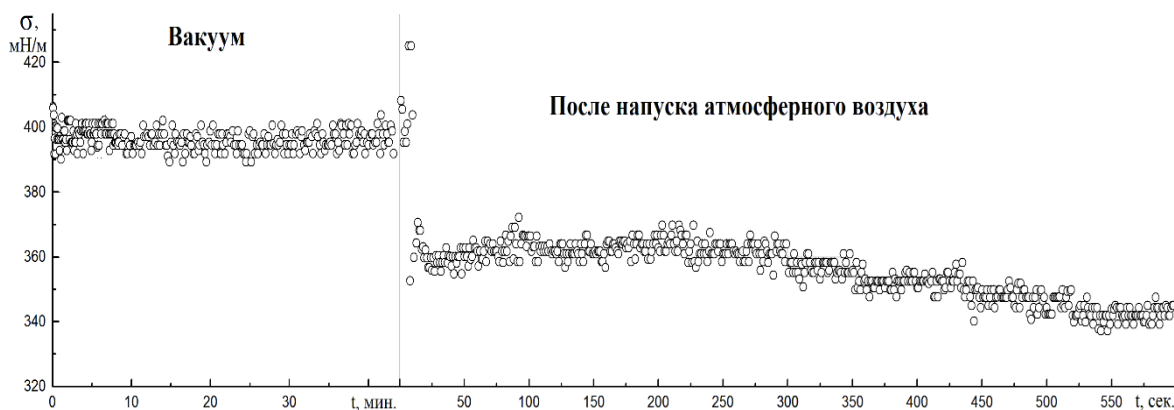


Рис. 5. Поверхностное натяжение эвтектического расплава $PbBi$ при температуре 533 К в зависимости от времени экспонирования в вакууме и атмосферном воздухе

Степень и скорость понижения ПН зависят от длительности экспозиции поверхности расплава в воздухе, от растворимости газов (компонентов воздуха, в первую очередь самого активного из них – кислорода) в образце и т.д. Окисление эвтектического расплава $PbBi$ происходит путем взаимодействия кислорода атмосферного воздуха с его компонентами по схеме $2Pb + O_2 \rightleftharpoons 2PbO$, $4Bi + 3O_2 \rightleftharpoons 2Bi_2O_3$ и $Bi_2O_3 + 3Bi \rightleftharpoons 3PbO + 2Bi$ без выделения водорода и интенсивных экзотермических реакций [15].

Как известно, растворимость кислорода – наиболее активного из компонентов воздуха в исследуемом расплаве, в интервале температур 673–973 К невелика [44–46], (рис. 6) и определяется соотношением $\log X_{\text{нас}} = 1,2 - 3400/T$, где $X_{\text{нас}}$ – концентрация насыщения кислородом расплава (в масс. %); T – температура в К.

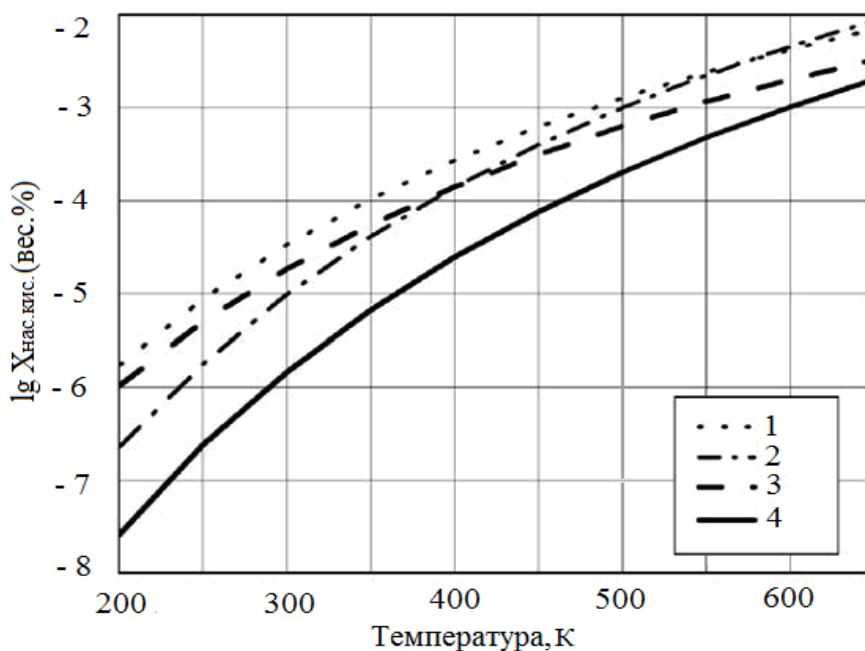


Рис. 6. Температурные зависимости растворимости кислорода: 1 и 2 – в свинце и висмуте, данные Д. Рисольда (D. Risold) [44, 45]; 3 и 4 – растворимость кислорода в эвтектическом расплаве $Pb_{45}Bi_{55}$, Громов с сотр. [41] и Миллер (R. Miller) [38]

В наших опытах после напуска атмосферного воздуха эвтектический расплав начинает достаточно быстро окисляться, и на его поверхности вскоре появляется невидимая на глаз окисная пленка. Заметим, что ранее в [15] также отмечалось, что в кислородосодержащих газовых средах окисление расплавов и появление оксидных пленок на поверхности жидкого свинца и эвтектики $Pb_{45}Bi_{55}$ происходят относительно быстро. По мнению авторов [15], это обусловлено очень низкими значениями давления диссоциации, характерными для оксидов свинца и висмута, составляющими по порядку величины около 10^{-20} – 10^{-21} атм. при 500 °С.

На наш взгляд, наблюдаемый характер протекания процесса окисления теплоносителя может быть обусловлен несколькими причинами. На начальном этапе экспозиции эвтектического расплава $PbBi$ в атмосферном воздухе образующиеся оксиды полностью растворяются в расплаве, и окисная пленка визуально не обнаруживается, хотя при этом ПН расплава существенно уменьшается (рис. 5). Как отмечено в [47–49], примеси кислорода в расплавах Pb и $Pb_{45}Bi_{55}$ могут находиться в различных формах, в частности в дисперсно-взвешенном состоянии, образуя твердую фазу оксидов на поверхности расплава.

Методом вычислительной гидродинамики в работе [50] оценивалась возможность образования и роста частиц оксида свинца PbO в эвтектическом расплаве $PbBi$, при этом частицы твердого оксида моделировались в виде псевдонепрерывной фазы. Согласно расчетам и выводам авторов [50], большинство частиц оксида свинца в расплаве должно иметь субмикронные размеры.

Оказалось, что результаты, полученные с помощью модельных расчетов, качественно согласуются с экспериментальными результатами, полученными в Бельгийском ядерном центре с использованием MEXICO (Mass EXchanger In Continuous Operation (Belgian Nuclear Research Center SCK-CEN)), т.е. зародыши PbO в объеме теплоносителя действительно приводят к образованию взвешенных частиц в потоке теплоносителя $Pb_{45}Bi_{55}$.

Более того, в [51] на основе проведенных первопринципных расчетов авторами также отмечено, что введенный в теплоноситель кислород вызывает образование небольших компактных оксидных комплексов в эвтектическом расплаве $PbBi$, а при высоких концентрациях кислорода – больших кластеров. С дальнейшим увеличением содержания кислорода в жидком $PbBi$ будут образовываться нанокластеры PbO и, таким образом, кислород может существовать в виде оксидных комплексов в жидкой эвтектике $Pb_{45}Bi_{55}$.

В опытах по мере продолжения экспозиции расплава $Pb_{45}Bi_{55}$ в воздухе и достижения предела растворимости атмосферного кислорода по концентрации (при температуре расплава 533 К) оксиды на поверхности капли расплава PbBi начинают скапливаться, образуя на ее вершине горизонтальную площадку («полочку»), хорошо заметную на *рис. 7* (правая капля 2), протяженности которых с продолжением экспозиции расплава в атмосфере воздуха увеличиваются. На наш взгляд, протеканию такого процесса будет способствовать и то, что, поскольку плотность оксидов в жидкой эвтектике меньше, чем в объеме неокисленного расплава PbBi, вне пределов диапазона растворимости кислорода воздуха в $Pb_{45}Bi_{55}$ становятся возможными и седиментационные явления, в данном случае всплытие избыточных, нерастворенных окислов на поверхность расплава и их концентрирование на вершине капли.

При получасовом экспонировании расплава $Pb_{45}Bi_{55}$ в атмосфере воздуха при температуре 533 К толщина оксидов возросла настолько, что началось хорошо заметное уже невооруженным глазом искажение формы профиля большой капли 2 на *рис. 7*.

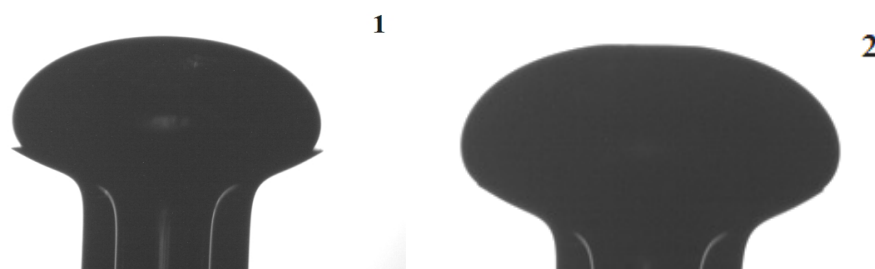


Рис. 7. Эвтектический расплав PbBi с неокисленной (верхняя капля 1) и с окисленной около 20 мин. в атмосфере воздуха поверхностью в форме плоской горизонтальной площадки, т.е. «полочкой» на вершине капли (нижняя капля 2)

Заметим, что, согласно теоретическим основам метода большой капли, использованного в данной работе, профиль капли должен всегда представлять собой строго осесимметричную эллипсоидальную фигуру вращения относительно направления силы тяжести [52–53]. По этой причине обработка несимметричных капель стала бы далее некорректной, а получаемые данные не обладали бы необходимой надежностью.

Заключение

1. В условиях статического вакуума при температуре 533 К поверхностное натяжение эвтектического расплава $Pb_{45}Bi_{55}$ составляет 400 ± 5 мН/м, что находится в удовлетворительном согласии с наиболее надежными литературными данными.

2. Показано, что степень и скорость понижения поверхностного натяжения эвтектического расплава зависят от продолжительности времени экспозиции поверхности расплава в атмосферном воздухе.

3. В сравнении с вакуумом, за первые несколько десятков секунд с начала экспозиции в атмосфере воздуха с давлением около 300 мм рт.ст. поверхностное натяжение эвтектического расплава PbBi понижается на 40 мН/м, а через 10 мин – до 345 мН/м, то есть на 15 % и более, что значительно превышает погрешность наших экспериментов.

Библиография

1. Heavy liquid-metal coolants in nuclear technologies (HLMC-2018): Abs. conf. Obninsk: SSC RF-IPPE. 2018. 155 p.
2. Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях (ТЖМТ-2018): мат. конф. Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ. 2019. 581 с.

3. Жуков А.В., Кузина Ю.А., Белозеров В.И. Реакторы с тяжелым теплоносителем и некоторые теплогидравлические данные для них // Известия вузов. Ядерная энергетика. 2011. № 3. С. 100–136.
4. Мартынов П.Н., Рачков В.И., Асхадуллин Р.Ш., Стороженко А.Н., Ульянов В.В. Анализ современного состояния технологии свинцового и свинцово-висмутового теплоносителей // Атомная энергия. 2014. Т. 116, № 4. С. 234–240.
5. Jinsuo Zh. Lead-bismuth eutectic (LBE): a coolant candidate for gen. IV advanced nuclear reactor concepts // Advanced Engineering Materials. 2014. No 4. P. 349–356.
6. Locatelli G., Mancini M., Todeschini N. Generation IV nuclear reactors: current status and future prospects // Energy Policy Elsevier. 2013. V. 61(C). P. 1503–1520.
7. Sobolev V. Database of thermophysical properties of liquid metal coolants for GEN-IV Sodium, lead, lead-bismuth eutectic (and bismuth) // Scientific Report of the Belgian Nuclear Research Centre. 2011. P. 175.
8. Handbook on lead-bismuth eutectic alloy and lead properties, materials compatibility, thermal-hydraulics and technologies / OECD/NEA Nuclear Science Committee, 2007. 693 p.
9. Громов Б.Ф., Шматко Б.А. Физико-химические свойства расплавов свинец–висмут // Известия вузов. Ядерная энергетика. 1996. № 4. С. 35–41.
10. Orlov V.V. Evolution of the technical concept of fast reactors. The concept of BREST // Proc. Int. Sem. Cost Competitive, Proliferation Resistant, Inherently and Ecologically Safe Fast Reactor and Fuel Cycle for Large Scale Power. M.: MRFAE. 2000. P. 25–31.
11. Слесарев И.С., Адамов Е.О., Леонов В.Н., Лопаткин А.В., Рачков В.И., Хомяков Ю.С. К вопросу о достижимости естественной безопасности ЯЭУ пятого поколения // Известия РАН. Энергетика. 2020. № 3. С. 15–32.
12. Eric P.L., Tokuhiko A.T. Status of research and development of the lead-alloy-cooled fast reactor // Journal of Nuclear Science and Technology. 2003. V. 40. No 8. P. 614–627.
13. Легких А.Ю., Асхадуллин Р.Ш., Садовничий Р.П. Обеспечение коррозионной стойкости сталей в тяжелых жидкометаллических теплоносителях // Известия вузов. Ядерная энергетика. 2016. № 1. С. 138–148.
14. Шелеметьев В.М., Мартынов П.Н., Стороженко А.Н., Чернов М.Е., Ульянов В.В. Контроль примесей кислорода и водорода в защитном газе установок с ТЖМТ // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Ядерно-реакторные константы. 2015. № 3. С. 142–162.
15. Асхадуллин Р.Ш., Мартынов П.Н., Рачков В.И., Легких А.Ю., Стороженко А.Н., Ульянов В.В., Гулевский В.А. Контроль и регулирование кислорода в тяжелых жидкометаллических теплоносителях для противокоррозионной защиты сталей // Теплофизика высоких температур. 2016. Т. 54, № 4. С. 595–604.
16. Iredale T. Adsorption from the gas phase at a liquid-gas interface. Part I–III. Phil. Mag. V. 45–49. 1923–1925. 1100 p.
17. Унежев Б.Х., Задумкин С.Н., Карашаев А.А. Влияние газовой среды на поверхностное натяжение жидких металлов // Электрохимия и расплавы. 1974. С. 111–118.
18. Ricci E., Novacovich R., Ratto M., Arato E. Surface properties of molten metal – oxygen systems: theoretical tools // Transactions of JWRI, Osaka: Osaka University. 2001. V. 30. Special Is. P. 179–188.
19. Arato E., Bernardib M., Giurannoc D., Ricci E. Surface oxidability of pure liquid metals and alloys // Applied Surface Science. 2012. V. 258. P. 2686–2690.
20. Лепинских Б.М., Киселев В.И. Об окислении металлов и сплавов кислородом из газовой фазы // Металлы. 1974. № 5. С. 51–54.
21. Белоусов А.А., Пастухов Э.А., Алешина С.Н. Кинетика окисления жидких оловянных бронз кислородом воздуха // Расплавы. 2000. № 4. С. 25–26.
22. Созаев В.А., Сергеев И.Н., Кумыков В.К., Манукянц А.Р. Влияние малых примесей кислорода в инертном газе и его давления на поверхностное натяжение жидкого индия // Известия РАН. Сер. физическая. 2012. Т. 76, № 7. С. 891–894.
23. Русанов А.И. Лекции по термодинамике поверхностей: учебное пособие. СПб.: Лань, 2013. 240 с.

24. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б., Карамурзов Б.С., Алчагиров Б.Б., Таова Т.М. Физика межфазных явлений в конденсированных средах. Нальчик: КБГУ, 2014. 246 с.
25. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 302 с.
26. Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Анализ смачивания как эффективный метод изучения характеристик покрытий, поверхностей и происходящих на них процессов // Заводская лаборатория. (Диагностика материалов). 2010. Т. 76, № 9. С. 27–36.
27. Алчагиров Б.Б., Дышекова Ф.Ф., Карамурзов Б.С., Таова Т.М., Хоконов Х.Б. Смачиваемость реакторных сталей 12X18H10T и ЭК-173 эвтектическим расплавом PbBi и его сплавами с литием // Известия РАН. Серия физическая. 2016. Т. 80, № 11. С. 1570–1575.
28. Алчагиров Б.Б., Мозговой А.Г., Куршев О.А. Поверхностное натяжение жидкой свинец-висмутовой эвтектики при технически важных температурах // Перспективные материалы. 2003. № 6. С. 50–54.
29. Алчагиров Б.Б., Чочаева А.М., Мозговой А.Г., Арнольд М.Н., Хоконов Х.Б. Поверхностное натяжение жидких околоэвтектических сплавов системы свинец–висмут // ТВТ. 2003. Т. 41, № 6. С. 852–859.
30. Novacovic R., Ricci E., Gnecco F., Donatella G. Surface properties of Bi–Pb liquid alloys // Surface of Science. 2002. V. 515. P. 377–389.
31. Кириллов П.Л., Денискина Н.Б. Теплофизические свойства жидкометаллических теплоносителей (справочные таблицы и соотношения). М.: ЦНИИ Атоминформ, 2000. 42 с.
32. Алчагиров Б.Б., Кясова О.Х., Коков З.А. Экспериментальная установка для определения быстрых изменений поверхностного натяжения жидкометаллических теплоносителей в условиях адсорбции из газовой среды // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. 2018. Вып. 5. С. 25–34.
33. Коков З.А., Дышекова Ф.Ф., Коков А.А., Алчагиров Б.Б., Архестов Р.Х., Кегадуева З.А. Программа автоматизации физического эксперимента по измерению поверхностного натяжения жидкостей методом лежащей капли. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. № 2015614191 от 08.04.2015.
34. Алчагиров Б.Б., Альбердиева Д.Х., Дадашев Р.Х., Хибиев А.Х., Элимханов Д.З. Прибор для изучения влияния газовой атмосферы на поверхностное натяжение металлов и сплавов // Вестник АН ЧР. 2016. № 4 (33). С. 5–13.
35. Чусов И.А., Проняев В.Г., Новиков Г.Е., Обысов Н.А. Соотношения для расчета транспортных и термодинамических свойств эвтектики свинец–висмут // Известия вузов. Серия: Ядерная энергетика. 2020. № 1. С. 107–120.
36. Plevachuk Yu., Sklarchuk V., Eckert S., Gerbeth G. Some physical data of the near eutectic liquid lead-bismuth // Journal of Nuclear Materials. 2008. V. 373. Is. 1. P. 335–342.
37. Кириллов П.Л., Терентьева М.И., Денискина Н.Б. Теплофизические свойства материалов ядерной техники: учебное справочное пособие / под общей ред. П.Л. Кириллова. М.: Атомиздат, 2008. 200 с.
38. Miller R.R. Physical properties of liquid metals / Liquid Metals Handbook, Report NAVEXOS, R.N. Lyon (ed.), US Gov. Pt. Office, Washington DC, 2nd edition (rev.), ORNL, Tennessee, 1951.
39. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гостехтеориздат, 1957. 491 с.
40. Kazakova N.V., Lyamkin S.A., Lepinskikh B.M. Density and surface tension of Pb–Bi system melts // Zhurnal Fizicheskoy Khimii. 1984. V. 58. Is. 6. P. 1534–1538.
41. Pastor Torres F.C. Surface tension measurement of heavy liquid metals related to accelerator driven systems (ADS) / Diploma Thesis, FZK (IKET), KALLA, 2003.
42. Miller R.R. Physical properties of liquid metals//Liquid Metals Handbook, R.N. Lyon (ed.), 2nd edition, Report NAVEXOS P-733. Atomic Energy Commission and Dept. of the Navy, Washington, USA, 1954, June 1952 (rev. 1954).

43. Pokrovsky N.L., Pugachevich P.P., Golubev P.A. Study of the Surface Tension of lead-bismuth solutions // *Zhurnal Fizicheskoy Khimii*. 1969. V. 43. Is. 8. P. 2158–2159.
44. Risold D., Hallstedt B., Gaukler L.J., Lukas H.L., Fries S. The bismuth–oxygen system // *Journal of Phase Equilibria*. 1995. V. 16. P. 223.
45. Risold D., Nagata J.I., Suzuki R.O. Thermodynamic description of the Pb–O system // *Journal of Phase Equilibria*. 1998. V. 19, N 3. P. 213–233.
46. Громов Б.Ф., Орлов Ю.И., Мартынов П.Н., Гулевский В.А. Проблемы технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей (свинец-висмут, свинец) // Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях: сб. докл. конф. Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 1999. Т. 1. С. 92–106.
47. Асхадуллин Р.Ш. Сорбционная очистка жидкометаллических теплоносителей ядерных энергетических установок (галлий, свинец–висмут, свинец): автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1997. 29 с.
48. Wriedt H.A. The O–Pb (oxygen-lead) system // *JPE*. 1988. V. 9, N 2. P. 106–127.
49. Rajesh G., Gnanasekaran T., Srinivasa S. Raman standard molar Gibbs energy of formation of $\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}$ and $\text{PbBi}_{12}\text{O}_{19}$ and phase diagram of the Pb–Bi–O system // *Journal of Nuclear Materials*. 2008. V. 375, N 2. P. 229–242.
50. Gladinez K., Rosseel K., Lim J., Marino A., Heynderickx G., Aerts A. Formation and transport of lead oxide in a non-isothermal lead-bismuth eutectic loop // *Nuclear Engineering and Design*. 2019. V. 349. P. 78–85.
51. Dongdong Li., Song Chi, He H.Y., Liu C.S., Pan B.C., Wu Y.C. The behavior of oxygen in liquid lead–bismuth eutectic // *Journal of Nuclear Materials*. 2013. V. 437. Is. 1–3. P. 62–65.
52. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. СПб.: Химия, 1994. 400 с.
53. Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х. Метод большой капли для определения плотности и поверхностного натяжения металлов и сплавов. Нальчик: КБГУ, 2000. 94 с.

**КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ
РАСПЛАВОВ ТАЛЛИЙ–СВИНЕЦ–ВИСМУТ ПО ЛУЧЕВЫМ СЕЧЕНИЯМ (TL:PB=1:3, 3:1)**

^{1,2}Дадашев Р.Х., ²Элимханов Д.З.*

¹Чеченский государственный университет

²Академия наук Чеченской Республики

*edzhabrail@mail.ru

Методом максимального давления в капле измерена температурная и концентрационная зависимость поверхностного натяжения расплавов таллий–свинец–висмут по лучевым сечениям $X_{Tl}:X_{Pb}=1:3, 3:1$. Измерения проведены в интервале от температуры ликвидус до 773K. Показано, что с увеличением концентрации висмута в расплаве значение поверхностного натяжения расплавов таллий–свинец уменьшается. Проведен сравнительный анализ результатов расчетов поверхностного натяжения по различным уравнениям изотерм поверхностного натяжения с экспериментальными данными. Рассчитана адсорбция висмута N-вариант адсорбции по Гуггенгейму – Адаму. Выявлено, что изотермы адсорбции висмута по лучевым сечениям концентрационного треугольника занимают промежуточное положение между изотермами висмута в боковых двойных системах таллий–висмут и свинец–висмут.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, метод максимального давления в капле, плотность, ареометр, изотермы адсорбции, расплавы.

**CONCENTRATION DEPENDENCES OF THE SURFACE TENSION
OF THALLIUM–LEAD–BISMUTH MELTS ON THE RADIAL SECTIONS (TL:PB=1:3, 3:1)**

^{1,2}Dadashev R.Kh., ²Elimhanov D.Z.

¹Chechen State University

²Academy of Sciences of the Chechen Republic

The temperature and concentration dependences of the surface tension of thallium–lead–bismuth melts were measured using the maximum pressure in a droplet using the $X_{Tl}: X_{Pb} = 1: 3, 3: 1$ radial sections. The measurements were carried out in the range from liquidus temperature to 773K. It is shown that with an increase in the concentration of bismuth in the melt, the surface tension of thallium–lead melts decreases. A comparative analysis of the results of calculating surface tension using various equations of surface tension isotherms with experimental data is carried out. The adsorption of bismuth in the N-variant of adsorption according to Guggenheim – Adam is calculated. It was revealed that the adsorption isotherms of bismuth along the radial sections of the concentration triangle occupy an intermediate position between the isotherms of bismuth in the lateral double systems thallium-bismuth and lead-bismuth.

Keywords: surface tension, method of maximum pressure in a drop, density, hydrometer, adsorption isotherms, melts.

Разработка новых высокотехнологических материалов с заданными свойствами невозможно без знания структуры, свойств и состава межфазного слоя, который образуется на границах сосуществующих фаз и обладает уникальными физико-химическими и физико-механическими свойст-

вами. Исследованиям свойств поверхностного слоя в последнее время уделяется большое внимание. Развитие современных методов исследований структуры на микро- и наноуровне и наличие экспериментального оборудования высокой точности позволяют изучить незначительные изменения, которые происходят на границе раздела металлический расплав–пар. Одним из методов получения информации о составе и термодинамических свойствах поверхностного слоя является анализ экспериментальной зависимости поверхностного натяжения, молярных объемов и термодинамических активностей компонентов от состава объемной фазы [1].

Метод максимального давления в капле является одним из точных методов измерения поверхностного натяжения легкоплавких металлов и их расплавов, следовательно, и изучения термодинамических свойств поверхностного слоя этих систем. Эти исследования представляют как теоретический, так и практический интерес.

В настоящее время измерено поверхностное натяжение большинства чистых металлов, многих бинарных расплавов [1–2]. Большое количество данных для легкоплавких металлов и сплавов получено либо методом максимального давления в капле с использованием гравитационных приборов Пугачевича, которые значительно повышают точность экспериментальных данных, либо усовершенствованным методом лежащей капли.

Основным фактором, ограничивающим использование метода лежащей капли [3], является необходимость применения подложки (или чашки в случае метода «большой» капли), материал которых должен быть инертным к взаимодействию и не смачиваемым изучаемым расплавом ($\theta > 90$ град). Этот метод можно использовать для измерения поверхностного натяжения в случае, когда краевой угол смачивания меньше 90 град, но точность измерения при этом значительно снижается. Поэтому для легкоплавких металлов нами был выбран метод максимального давления в капле [3].

В литературе практически отсутствуют экспериментальные данные по поверхностному натяжению и плотности тройных расплавов таллий–свинец–висмут.

Ранее нами были опубликованы экспериментальные данные по изотермам ПН расплавов таллий–свинец–висмут при изменении состава по одному лучевому разрезу $X_{\text{Tl}}:X_{\text{Pb}}=1:1$ [4]. Однако этих данных было недостаточно для определения концентрационной зависимости во всей области концентрации. Для решения этой проблемы нами изучена концентрационная зависимость ПН при изменении состава по разрезам $X_{\text{Tl}}:X_{\text{Pb}}=1:3$ и $3:1$. Исследования проведены в широкой области концентраций висмута, что позволяет сделать выводы об особенностях концентрационной зависимости поверхностного натяжения в этой системе в широкой области составов. Для приготовления расплавов использовались образцы металлов высокой чистоты свинец Pb-0000; таллий Tl-000; висмут Bi-000. Максимально возможная ошибка измерения поверхностного натяжения составляет 0,2 %.

Полученные результаты, дополненные экспериментальными данными по ПН двойных систем, позволяют определить концентрационную зависимость ПН тройной системы Tl–Pb–Bi во всей области составов и тем самым решить вопрос о влиянии третьего компонента (висмута в нашем случае) на особенность (минимум) изотерм ПН боковой двойной системы Tl–Pb.

Следует отметить, что при исследовании особенностей концентрационной зависимости ПН тройных систем необходимо подвергнуть подробному анализу имеющиеся данные по ПН боковых двойных систем и при необходимости провести дополнительные экспериментальные исследования этих бинарных систем. Без достоверных данных по ПН боковых двойных систем невозможно с достаточной достоверностью определить концентрационную зависимость ПН тройных и многокомпонентных систем. Поэтому остановимся подробно на экспериментальных данных по ПН и плотности расплавов Pb–Bi, Tl–Bi, Tl–Pb. Расплавы Pb–Bi широко используются в разных отраслях современной техники. В частности, эвтектические расплавы находят широкое применение в качестве теплоносителей в атомных реакторах, поэтому изучению ПН и плотности этих систем уделяется большое внимание.

Поверхностное натяжение Pb-Bi было изучено авторами в комбинированном приборе [7], где ПН измеряется методом максимального давления в капле, а плотность – ареометром. Полученные данные свидетельствуют о том, что изотермы ПН имеют классический вид. Это гладкие кривые, вогнутые к оси составов.

С увеличением температуры изотермы приближаются к значениям ПН, полученным для идеальных растворов.

Температурная зависимость ПН линейная с отрицательным температурным коэффициентом. Какие-либо закономерности изменения температурного коэффициента с концентрацией нами не обнаружены, что, по-видимому, связано с тем, что величина температурного коэффициента для чистых металлов незначительно отличается друг от друга.

Изотермы поверхностного натяжения по изученным лучевым сечениям характеризуются гладкими кривыми без особых точек. При увеличении в расплаве концентрации висмута поверхностное натяжение монотонно уменьшается (рис. 1). Висмут поверхностно активен как на таллии и свинце, так и на всех сплавах двойной системы таллий–свинец. Предельная поверхностная активность висмута на таллии намного больше, чем на свинце, и линейно увеличивается на сплавах при замене свинца таллием.

Изотермы поверхностного натяжения расплавов боковой двойной системы Pb-Bi характеризуются пологим минимумом в области средних составов. Этот минимум проявляется в виде «впадины» на изотермической поверхности ПН тройной системы, а на изотермах ПН разрезов с постоянным содержанием Bi эта «впадина» проявляется в виде минимума. В тройной системе с увеличением содержания третьего компонента (висмута) эта «впадина» сглаживается.

Расчеты поверхностного натяжения тройной системы по теоретическим уравнениям показали, что уравнение для идеальных растворов качественно описывает изотермы поверхностного натяжения тройной системы по изученным сечениям. При этом расчеты поверхностного натяжения расплавов системы таллий–свинец–висмут по уравнениям, изложенным в работах [5, 6], показали, что эти уравнения в пределах погрешности эксперимента описывают экспериментальные изотермы.

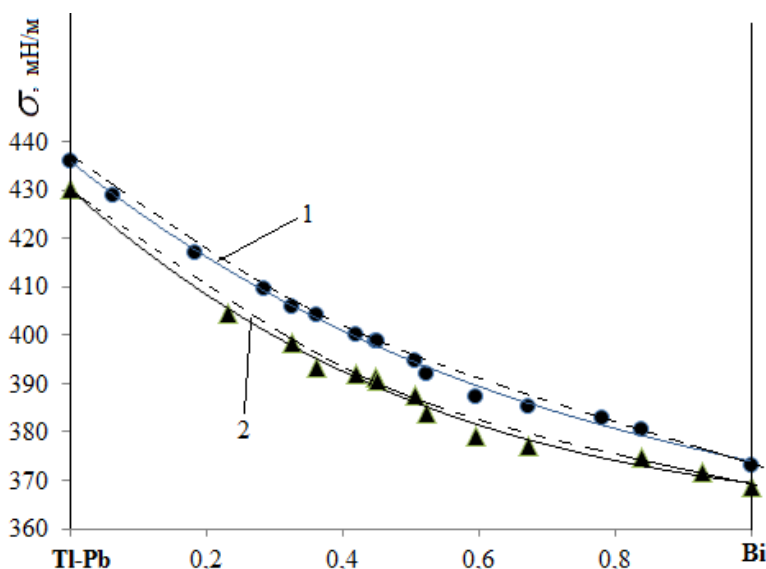


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения 1 – $T=573\text{ К}$, 2 – $T=673\text{ К}$.

Сплошная линия – экспериментальные данные, штрихованная – расчетные данные [1]

Обычно экспериментальные данные по температурной зависимости поверхностного натяжения и плотности в научных статьях представляют в виде коэффициентов уравнения, полученных методом наименьших квадратов. На наш взгляд, более информативными являются первичные данные, полученные в результате проведенных экспериментальных исследований. Поэтому в табл. 1 нами представлены экспериментальные данные по поверхностному натяжению и плотности изученных нами расплавов.

Нами проведены расчеты адсорбции N варианта Гуггенгейма – Адама. Полученные изотермы представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что адсорбция таллия в системе Tl–Pb–Bi по мере замены таллия свинцом, от положительных значений переходит в отрицательные. Так, в двойной системе висмут–таллий во всей области составов таллий адсорбируется отрицательно. Однако в тройной системе при изменении концентрации висмута по разрезам с постоянным отношением свинца к таллию 1:3 адсорбция таллия во всей области изменения концентрации висмута положительна.

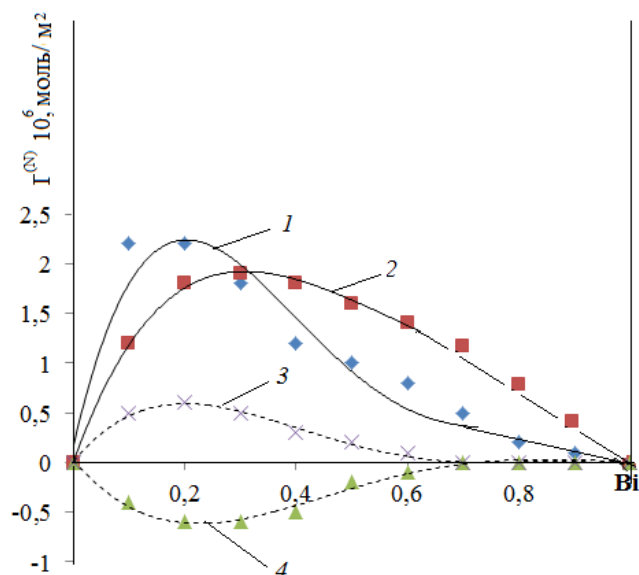


Рис. 2. Изотермы адсорбции висмута – сплошная линия, таллия – пунктирная линия в системе таллий–свинец–висмут 1) $Pb - Bi$; 2) $x_{Tl} : x_{Pb} = 1:3$; 3) $x_{Tl} : x_{Pb} = 3:1$; 4) $Tl - Bi$

Особенности адсорбционного поведения компонентов тройной системы становятся очевидными, если сопоставить их с изотермами адсорбции этих компонентов в соответствующих двойных системах. Действительно, изотермы адсорбции инактивного или активного компонента по разрезам, соответствующим постоянному отношению молярных долей остальных компонентов, занимают промежуточное положение между изотермами адсорбции компонента в соответствующих двойных системах.

Таким образом, висмут в тройной системе таллий–свинец–висмут положительно адсорбируется как на чистых металлах таллия и свинца, так и на всех сплавах таллий–свинец. Изотермы адсорбции висмута по разрезам с постоянным отношением таллия к свинцу по форме близки к изотермам в двойных системах индий–свинец и олово–свинец.

Выводы. Экспериментальные исследования и проведенные расчеты показали, что:

- во всей области составов висмут является поверхностно-активным компонентом. Об этом свидетельствуют как изотермы поверхностного натяжения по сечениям концентрационного треугольника с постоянным соотношением концентрации таллия и свинца, так и результаты вычисления адсорбции;

- минимум на изотермах поверхностного натяжения в боковой двойной системе таллий–свинец проявляется на изотермической поверхности ПН тройной системы в виде «впадины». Однако с увеличением содержания третьего компонента (висмута) «впадина» сглаживается, перемещаясь к стороне концентрационного треугольника таллий–висмут. Такое поведение «впадины», образующей минимума на изотермах ПН при изменении состава по разрезам с постоянным содержанием висмута, обусловлено различной поверхностной активностью висмута на чистых металлах таллия и свинца;

- изотермы адсорбции висмута по разрезам с постоянным отношением таллия к свинцу по форме близки к изотермам в двойных системах индий–свинец и олово–свинец, что подтверждает вывод [8] о том, что адсорбционные процессы в многокомпонентных системах можно предсказать по данным о боковых двойных системах.

Таблица

Плотность ($\text{кг} / \text{м}^3$) и поверхностное натяжение ($\text{мН} / \text{м}$) расплавов таллий–свинец–висмут

Тl–Pb	Мол.доли висмута	523 К		533 К		573 К		583 К		623К		633 К	
		σ	$\rho \cdot 10^{-3}$	σ	$\rho \cdot 10^{-3}$	σ	$\rho \cdot 10^{-3}$	σ	$\rho \cdot 10^{-3}$	σ	$\rho \cdot 10^{-3}$	σ	$\rho \cdot 10^{-3}$
1:3	0												
	0,063					429				425,3	10,583		
	0,116									420	10,563		
	0,183					417		416,4	10,535	411,6	10,478		
	0,233							411,4	10,481	408		408,9	10,433
	0,285					409,6	10,479			404	10,389		
	0,326					406	10,427			402	10,369		
	0,363					404		401	10,354	399,2	10,328		
	0,419					400	10,328			395,4	10,299		
	0,449	399,4	10,373			398,7	10,317			393,7	10,253		
	0,451			401,4	10,362	398,6	10,310			393,2	10,251		
	0,507	395,1	10,292			394,6	10,278			390	10,188		
	0,523			397	10,343	392				388	10,199		
	0,595	391,8	10,259			387,2	10,178			384	10,120		
	0,672	388,1	10,160			385,2	10,121			382		381,5	10,062
	0,782			385,2	10,117	382,7	10,075			380			
	0,84	387,1	10,130			380,5	10,026			378,1	9,98		
	0,929									373,8	9,920		
	1						9,978			371	9,863		

Продолжение таблицы

Ti-Pb	Мол.доли висмута	663 К		673К		713 К		723 К		743 К		753 К	
		σ	$\rho \cdot 10^{-3}$	σ	$\rho \cdot 10^{-3}$	σ	$\rho \cdot 10^{-3}$	σ	$\rho \cdot 10^{-3}$	σ	$\rho \cdot 10^{-3}$	σ	$\rho \cdot 10^{-3}$
1:3	0	434,8	10,649	434,2	10,633	430,8	10,592			428,8	10,543		
	0,063	423,5	10,560			422	10,517			417,5	10,476		
	0,116	408,9	10,508			412,6	10,455					408,9	10,395
	0,183	408,2	10,420			405,5	10,385					402	10,334
	0,233			406,6	10,404	401,1	10,343						
	0,285	402	10,362			398	10,298			395,4	10,273		
	0,326			398,3	10,292			392,6	10,226			392,1	10,219
	0,363			393,4	10,260	391,5	10,245					389,6	10,176
	0,419			393	10,235					388,5	10,150		
	0,449			392,2	10,220	388,3	10,153						
	0,451			390,5	10,219			386,6	10,146				
	0,507			388,6	10,170			382,9	10,079				
	0,523	385,6	10,161	384	10,092								
	0,595			379,2	10,067								
	0,672			379,7	10,027	380	10,003			372,4	9,959		
	0,782					372,9	9,924			372	9,891		
	0,84			374,6	9,928			372,9	9,920	369,5	9,834		
	0,929			371,6	9,880			367	9,779	368,8	9,837		
	1			368,5	9,835	365,5	9,781			364,1	9,768		

Продолжение таблицы

[illegible]

Продолжение таблицы

[illegible]

Библиография

1. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
2. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: Наука, 2007. 181 с.
3. Alchagirov B.B., Dysheko F.F., Dadashev R.K., Elimkhanov D.Z. The surface tension of indium: methods and results of investigations // High Temperature. 2014. V. 52, N 6. P. 920–938.
4. Дадашев Р.Х., Элимханов Д.З., Кутуев Р.А. Поверхностное натяжение и плотность системы таллий–свинец–висмут // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2012. Т. 17, № 2. С. 712–713.
5. Dadashev R.Kh., Elimkhanov D.Z., Bichueva Z.I., Khokonov Kh.B. Concentration dependence of the surface tension of ternary systems // Russian journal of physical chemistry. V. 81, N 7. 2007. P. 1181–1183.
6. Dadashev R.Kh., Kutuev R.A., Elimkhanov D.Z. Analytical description of concentration dependence of surface tension multicomponent systems // Journal of Physics: Conference Series. 2008. V. 98. Art. Num. 062029.
7. Дадашев Р.Х., Ибрагимов Х.И., Юшаев С.-Э.С.-М. Поверхностные свойства расплавов индий–олово и таллий–висмут // Известия вузов СССР. Цветная металлургия. 1984. № 1. С. 121–122.
8. Дадашев Р.Х. Прогнозирование физико-химических свойств многокомпонентных металлических расплавов // Расплавы. 1994. № 6. С. 72–84.

ДВИЖУЩИЕ СИЛЫ РАСТЕКАНИЯ. ВЛИЯНИЕ ИНЕРЦИОННЫХ СИЛ, ВЯЗКОСТИ И ВЕРТИКАЛЬНЫХ СИЛ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА

Новосадов В.С.

Московский государственный университет пищевых производств

novosadov@list.ru

Установлено, что на стадии быстрого растекания ($\tau \leq 0,02$ с) при постоянной движущей силе на периметре смачивания основное влияние на кинетику процесса оказывают: инерционные силы, препятствующие растеканию и изменяющие свой знак при замедлении скорости; силы вязкого сопротивления, влияние которых возрастает пропорционально росту толщины пограничного слоя; вертикальные силы, которые начинают проявляться при замедлении скорости растекания.

Ключевые слова: растекание, вязкость, инерционные силы, кинетика процесса.

MOVING FORCES OF SPREADING. INFLUENCE OF INERTIAL FORCES, VISCOSITY AND VERTICAL FORCES ON THE KINETICS OF THE PROCESS

Novosadov V.S.

Moscow State University of Food Production

It was established that at the stage of fast spreading ($\tau \leq 0.02$ s) with constant driving force at the wetting perimeter, the main influence on the kinetics of the process is exerted by: inertial forces preventing spreading and changing their sign during slowing down the speed, and also: viscous resistance forces, the influence of which increases in proportion to the increase in the thickness of the boundary layer and vertical forces that begin to appear when the spreading speed is slowed down.

Keywords: spreading, viscosity, inertial forces, kinetics of the process.

Проблемам смачивания и растекания посвящено большое число работ. Особенности механизма и кинетики процесса рассматриваются в [1–20] и других изданиях. Следует различать два основных случая: 1) *отсутствие смачивания и растекания*, или обратимое (ограниченное [1]) смачивание и растекание, при котором капля жидкости может быть легко удалена с поверхности (краевой угол смачивания $\theta > 90^\circ$). При обратимых процессах адгезия жидкости к твердой фазе является результатом межмолекулярного взаимодействия (например, силы Ван-дер-Ваальса); 2) *смачивание и растекание жидкости с различной интенсивностью* по твердой и жидкой поверхности, или необратимое растекание при $\theta < 90^\circ$.

При необратимом растекании адгезия является результатом образования химических связей. Энергия взаимодействия при необратимой адгезии на два порядка больше и составляет $\sim 10^2$ кДж/моль. Капля может быть частично удалена с поверхности только в процессе ее когезионного разрушения в области межфазной границы. При этом на поверхности остается тонкий слой жидкой фазы. В этом случае в результате хемосорбции кластеров жидкости атомами твердой фазы элементарный акт смачивания заканчивается формированием общей межфазной границы. Из этого определения следует важный вывод.

В системах, далеких от химического равновесия, будут происходить процессы массопереноса через общую межфазную границу (растворение и диффузия атомов жидкости в твердую фазу). В первом случае отсутствие смачивания и, соответственно, растворения обеспечивает возможность эффективного подбора материалов для хранения и транспортировки химически активных веществ и пищевых сред, причем, чем меньше адгезия, тем меньше сопротивление течению жидкости по каналам и капиллярам. Во втором случае смачивание обеспечивает возможность протекания процессов растворения и насыщения поверхности твердой фазы атомами жидкости.

Процессы массопереноса в области межфазной границы существенно меняют реологические и физико-химические свойства контактирующих твердой и жидкой фаз и их соединений. Движущей силой смачивания и растекания является уменьшение свободной энергии системы в основном за счет уменьшения свободной поверхностной энергии в процессе замены двух твердой и жидкой поверхностей общей межфазной границей. На *рис. 1* представлено равновесие сил на краю лежащей капли.

При анализе смачивания и растекания обычно применяют уравнения Юнга: $\cos \theta = (\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}}) / \sigma_{\text{ЖГ}}$ и $\cos \theta = 2 W_A / W_K - 1$ (где W_A и W_K – работа адгезии и когезии соответственно). В [5–9] показано, что уравнение Юнга, полученное в рамках молекулярной теории капиллярности, может быть корректно использовано только в условиях равновесия на *недеформируемой* поверхности при отсутствии смачивания [3]: $\theta > 90^\circ$ и $W_A < W_K$. При необратимых условиях смачивания и растекания, когда $\theta < 90^\circ$ и $W_A > W_K$, уравнение Юнга не работает, т.к. $\cos \theta$ не может быть больше 1. В случае самопроизвольного растекания в уравнении Юнга величина $\cos \theta > 1$. Уравнение не учитывает вертикальную составляющую суммарного вектора, приводящую к деформированию подложки, особенности структуры твердой фазы и жидкости в области межфазной границы.

Предлагается новая запись уравнения Юнга: $\cos \theta = N^d (\sigma'_{\text{ТГ}} - \sigma'_{\text{ТЖ}}) / \sigma'_{\text{ЖГ}}$, где $N^d \leq 1$; σ'_{ij} – динамические натяжения на межфазных границах; N^d – функция, включающая неизвестное скалярное уравнение, учитывающее особенности неравновесного растекания. При $N^d = 1$ получаем известное уравнение Юнга [5].

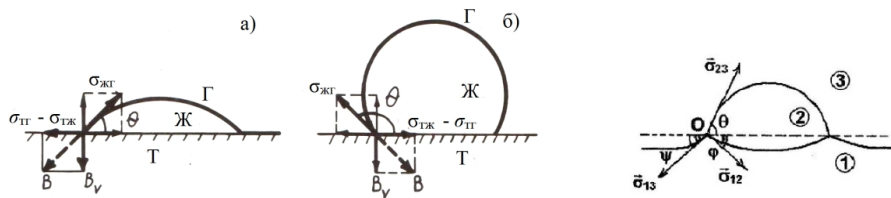


Рис. 1. Равновесие сил на краю лежащей капли на твердой недеформированной (а, б)

и деформируемой (в) подложке: а, в) при $\theta < 90^\circ$; б) при 90° ;

в) профили равновесия твердое тело, капля–пар [10];

$\sigma_{\text{ТГ}}$ – поверхностное натяжение на границе твердое тело–газ,

$\sigma_{\text{ТЖ}}$ – поверхностное натяжение на границе твердое тело–жидкость,

$\sigma_{\text{ЖГ}}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость–газ

О роли вертикальных сил в процессе растекания. Формулы Юнга получены как проекция на ось ОХ общего суммарного вектора поверхностных натяжений σ_{ij} в равновесных условиях и не отражают вертикальную составляющую (*рис. 1*) этого вектора. Наличие вертикальной составляющей твердого тела (упругая и пластическая деформация) вызывает искривление контактных поверхностей тонких подложек. Бейли [11] обнаружила, что тонкий слой слюды (2–3 мкм) с каплей ртути испытывает характерный изгиб. Я.Е. Гегузиным [12] показано, что при смачивании водой тонкой (до 5 мкм) полимерной пленки капля на завершающей стадии растекания начинает изгибать пленку и заворачиваться в нее под действием вертикальной силы.

Из *рис. 1а* следует, что три поверхностных натяжения ни при какой форме капли не могут прийти в равновесие, так как $\sigma_{\text{ТГ}}$ и $\sigma_{\text{ТЖ}}$ лежат в одной плоскости и направлены одна против другой, а $\sigma_{\text{ЖГ}}$ расположена под углом. Поэтому имеется нескомпенсированная сила, приложенная к конту-

ру капли и направленная вертикально вверх. Выпуклая поверхность капли создает капиллярное давление Лапласа, которое прижимает ее к плоской поверхности. На плоской поверхности это давление равно нулю ($R \rightarrow \infty$), а на выпуклой равно $2\sigma_{жг}/R_{жг}$. Для того чтобы капиллярное давление было уравновешено по всей поверхности, ограничивающей каплю, необходимо формирование лунки под ней таким образом, чтобы все три силы вдоль контура были скомпенсированы, т.е. $2\sigma_{тг}/R_{тг} = 2\sigma_{тж}/R_{тж}$. Таким образом, строго говоря, уравнение Юнга относится к неравновесному случаю.

Лунка обнаруживается при отсутствии смачивания, а также на опытах по взаимодействию взаимонерастворимых металлов (Fe+Pb, Mo+Sn и др.) и малорастворимых, а также при смачивании железом оксидных материалов и боросиликатными расплавами вольфрама и рения [4, 12–16]. Обнаружено, что поверхность твердой фазы деформируется при высоких температурах и выдержках более 2–10 часов под действием неуровновешенных поверхностных сил. При этом образуется манжета реброобразной формы (рис. 1в), высота которой возрастает со временем и может при высоких температурах достигать 10 мкм при ширине до 5 мкм [15].

Вертикальные силы возрастают при приближении величины θ к 90° . Вдоль периметра смачивания возникает область растянутого состояния. В эту область будет осуществляться транспорт вещества (механизмами вязкого течения, поверхностной диффузии, испарения, конденсации), приводя к образованию манжеты. Лунка возникает и в процессе растворения атомов твердой фазы в расплаве [16]. Таким образом, измеряемая величина θ зависит не только от характера межфазного взаимодействия (соотношения величин $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тж}$ и $\sigma_{жг}$), но и от интенсивности процессов растворения. В этом случае при формировании лунки (рис. 1в) измеряемая величина меньше истинного краевого угла $\theta' = \theta + \varphi$.

На рис. 1в изображен профиль равновесного состояния системы в соответствии со вторым уравнением капиллярности Неймана – Гиббса $\sum \sigma_j \bar{l}_j = 0$ (σ_j – межфазные натяжения; $\bar{l}_j$ – единичные векторы, касательные к границам фаз), что в проекции на вертикальную и горизонтальную оси дает: $\sigma_{тг} \cos \psi = \sigma_{тж} \cos \varphi$ и $\theta = \sigma_{тг} + \sigma_{тж} \sin \varphi$.

Если положить величину угла равной нулю [4, 13–14] в силу его малости или трудности определения, то появляется возможность, измерив отдельно величину $\sigma_{жг}$, определить $\sigma_{тг}$ и $\sigma_{тж}$ в одном эксперименте, используя уравнения: $\sigma_{тг} = +\sigma_{тж}$ и $\cos \varphi \theta = \sigma_{тж} \sin \varphi$. Возможность использования уравнений при $\psi = 0$ требует специального анализа. В [13] при равновесии капли Pb на поверхности Fe при 920°C была определена достаточно разумная величина $\sigma_{тг}$ для Fe, равная 1645 мДж/м^2 .

С другой стороны, из экспериментальных данных, приведенных в [14], следует, что величины $\sigma_{тг}$ и $\sigma_{тж}$ в системе Cd+капля расплава (Cd–Sn) уменьшаются в течение 8 часов в аргоне и 2 часа в глицерине, что противоречит физике процесса. Очевидно, что после достижения химического равновесия стремление системы к достижению механического равновесия, приводящее к искривлению поверхности, не может приводить к уменьшению значений $\sigma_{тг}$ и $\sigma_{тж}$ [7–9].

В общем виде сила, приводящая к неравновесному растеканию, имеет вид:

$$F_p (-\sigma_{тж}^d) - 1/N^d \cdot \sigma_{жг}^d \cdot \cos \theta \mp F_i(\tau) - F_v(\tau) - P_\lambda(\tau) - P_B(\tau) + P_g \geq 0,$$

где $(-\sigma_{тж}^d)$ – истинная движущая сила, определяемая уменьшением свободной поверхностной энергии в процессе растекания при замене твердой и жидкой поверхностей общей межфазной границей;

$1/N^d \cdot \sigma_{жг}^d \cdot \cos \theta$ – вклад этой составляющей, замедляющей растекание, определяемые величиной, которая изменяется от исходной до равновесных значений и возрастанием величины $\cos \theta$ при уменьшении θ ;

$F_i(\tau)$ – инерционная сила, препятствующая растеканию, которая имеет максимальное значение в начале растекания и действует до начала второго этапа растекания. При замедлении скорости движения сила инерции меняет свой знак, облегчая перемещение жидкости;

$F_v(\tau)$ — сила вязкого сопротивления, которая возрастает пропорционально росту толщины пограничного слоя $\delta = \sqrt{\nu\tau}$. Процесс растворения на периметре смачивания также будет увеличивать силу сопротивления растеканию при увеличении вязкости жидкости пограничного слоя ν .

$P_L(\tau)$ — капиллярное давление Лапласа, которое прижимает каплю, имеющую выпуклую поверхность с радиусом $R_{жг} \cdot \sigma_{жг} / R_{жг}(\tau)$; давление препятствует растеканию, и его вклад уменьшается со временем;

$P_B(\tau)$ — вертикальная сила, деформирующая поверхность твердой фазы, действие которой начинает проявляться при уменьшении вклада сил инерции $F_i(\tau)$.

P_g — поле тяготения, которое способствует растеканию.

В соответствии с экспериментальными данными принято различать: 1) стадию быстрого растекания (до 0,02 с) и 2) стадию медленного растекания (от 0,03 с до 10 и более минут).

Стадия *медленного растекания* характерна для систем с сильным химическим взаимодействием, приводящим к образованию химических соединений в поверхностном слое твердой фазы. Эта стадия определяется кинетикой диффузионных процессов, и жидкость растекается по слою химических соединений (интерметаллидов), а также в случае наличия на поверхности оксидных пленок и органических загрязнений. В подавляющем большинстве случаев при контакте чистых поверхностей первая стадия завершается за $\tau \sim 0,02$ с. При дальнейшей выдержке 10 и более минут значения краевого угла не изменяются [8, 17–20].

Кинетические закономерности стадии быстрого растекания и роль сил вязкого сопротивления

Рассмотрим стадию *быстрого растекания*, которая характерна для всех систем и не зависит от химической активности взаимодействующих фаз. На этой стадии капля растекается по поверхности, занимая ее основную площадь. Скорость растекания, как и скорость любого процесса, определяются соотношением движущей силы и сил сопротивления в основном инерционных и вязких сил.

На основании анализа многочисленных экспериментальных исследований [3–9, 15–20] установлено, что на *первой стадии* быстрого растекания (t_1 — до $5 \cdot 10^{-3}$ с) радиус капли r увеличивается от времени по линейному закону $r = K_1 \tau$.

На *второй стадии* ($t_2 = 5 \cdot 10^{-3} - 1,4 \cdot 10^{-2}$ с) имеет место параболическая зависимость растекания $r^2 = K_2 \tau$. Скорость растекания уменьшается в среднем от 1,8 до 0,4–0,6 м/с (рис. 2 и 3). Линейная зависимость r^2 от τ на этом этапе свидетельствует о постоянстве радиального расхода и, соответственно, постоянстве движущей силы. Движущая сила на периферии капли имеет максимальное значение $F_{дв}^d = \sigma_{тг} - \sigma_{тж}(\tau) = \text{const}$ и определяется в основном величиной динамических значений межфазного натяжения $\sigma'_{тж}(\tau)$. На этой стадии величина $\sigma_{тж}(\tau)$ имеет минимальное значение и может быть $\sigma'_{тж}(\tau) < 0$ [5–9].

При существенном замедлении движения капли и достижения на ее периферии равновесных значений концентраций в процессе массопереноса движущая сила растекания существенно уменьшается [5–8]. По мере уменьшения толщины растекающегося слоя жидкости его толщина h становится соизмерима с толщиной δ пограничного слоя, который у поверхности имеет максимальный градиент вязкости.

Скорость движения капли замедляется (т.к. движущей силы становится недостаточно для преодоления вязкого сопротивления и трения у твердой поверхности), и наступает *третья стадия* ($t_3 = 1,4 \cdot 10^{-2} - (2-9) \cdot 10^{-2}$ с), при которой $r^n = K \tau$. Скорость растекания и движущая сила уменьшаются на 1–2 порядка, а n возрастает до 3–4. В конце этого периода в процессе взаимного растворения диффузионная зона достигает тройной точки на периферии капли.

Межфазные натяжения $\sigma_{тж}$ и $\sigma_{жг}$ достигают равновесных значений, и наступает *четвертая стадия* медленного растекания ($t_4 = (2-9) \cdot 10^{-2}$ с – 10 мин), при которой $r^n = K_3 \tau$, $n = 8$. Таким

образом, в тех случаях, когда у поверхности твердой фазы формируется пограничный слой с переменной вязкостью, жидкая капля не может растекаться в пленку жидкой фазы минимальной толщины в 3–4 молекулярных слоя (6–12Å), и обычно $\theta_{min} \geq 3 - 4^\circ$. Для подтверждения этого положения в работах [5–8] были выполнены оценки по определению толщины пограничного слоя.

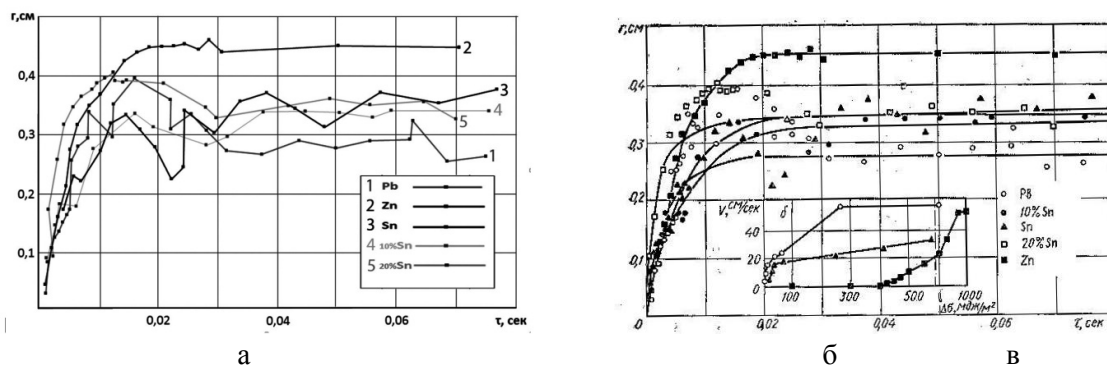


Рис. 2. Растекание Zn, Pb, Sn и сплавов Pb–Sn по поверхности железа [17]. Зависимость радиуса основания капли r от времени τ и скорости v от величины $\Delta\sigma$ (б) (а – аппроксимация данных; б и в – экспериментальные точки, соединенные линиями)

О роли инерционных сил при неравновесном растекании

В начальный момент контакта скорость растекания $v = 0$, а затем под действием, имеющей на этой стадии максимальное значение, капля начинает стремительно растекаться. Высокие значения числа Рейнольдса ~ 4500 при начальных скоростях растекания и колебания капли после перетекания на подложку свидетельствуют о том, что растекание протекает в режиме инерционного сопротивления. Это подтверждается еще тем, что влияние температуры уменьшается с ростом скорости растекания. Кроме того, расчет констант скоростей-коэффициентов K в уравнениях $r^n = K\tau$ на начальной стадии по уравнению Я.И. Френкеля для вязкого течения дает величины скорости, отличающиеся больше чем на порядок от экспериментальных [16–20].

Подтверждением смены знака действий инерционных сил являются экспериментальные данные [17–18], приведенные на рис. 2 и 3. При внимательном рассмотрении экспериментальных точек можно видеть сравнительно большие отклонения от серединных кривых. Если соединить экспериментальные точки линиями (рис. 2в и 3), то становится очевидным волнообразное движение фронта капли, обусловленное периодической сменой знака инерционных сил. При торможении движения капли вязкими силами инерционные силы начинают действовать в противоположном направлении, приводя, как следствие, к вибрации капли.

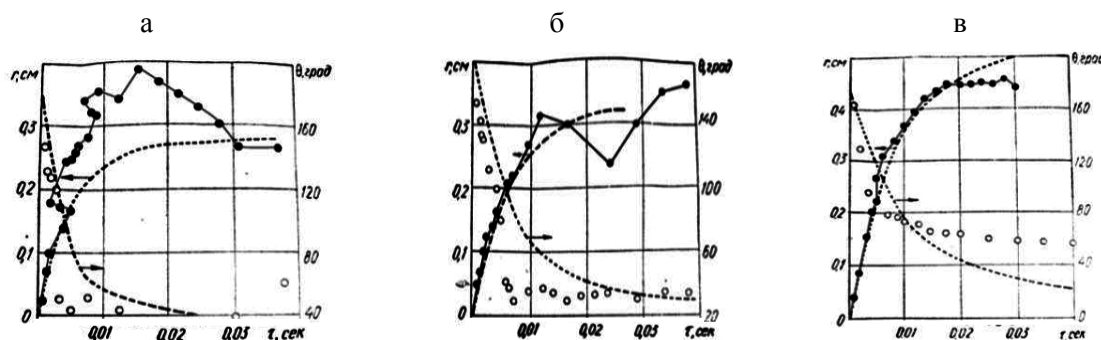


Рис. 3. Изменения радиуса основания капли r , контактного угла и скорости растекания $v = K\Delta\sigma$: а – свинец по железу при 350 °С; б – олова по железу при 235 °С; в – цинка по железу при 450 °С.

Точки – опытные величины, соединенные линиями;
пунктирные линии – расчетные величины [18]

Таким образом, кинетику растекания капли определяют целый ряд факторов. Анализ движущих сил показывает, что при наличии постоянной движущей силы на периферии капли на нее действует возрастающая сила вязкого сопротивления. Рост толщины пограничного слоя по закону $\delta = \sqrt{\nu t}$ приводит к снижению скорости растекания и прекращению движения.

В тех случаях, когда возможно растворение твердой фазы в жидкости, будет происходить увеличение вязкости пограничного слоя. При достижении на периферии капли равновесных концентраций в процессе массопереноса движущая сила растекания существенно уменьшается. При больших скоростях растекания на первой и второй стадиях, кроме сил вязкого сопротивления, определяющую роль играют инерционные силы, которые со временем меняют свой знак.

Критические значения краевых углов смачивания рассмотрены в [5, 8]. Краевые углы не могут быть равны 0, 90 и 180°. Величина не может быть равна нулю, так как угол на краю *равновесной* пленки жидкой фазы минимальной толщины в 3–4 молекулярных слоя (6–12Å) не равен нулю, и минимальные значения $\theta_{min} \geq 3 \dots 4^\circ$. Значения θ на твердой и жидкой поверхности всегда меньше 180°, так как равенство $\theta = 180^\circ$ предполагает наличие прослойки пара, отделяющей каплю от поверхности. Капля, или мягкая частица сферической формы, приближаясь к поверхности твердого тела, попадает под воздействие дальнедействующих сил притяжения, а затем и короткодействующих броуновских сил отталкивания, что приводит к возникновению в ней напряжений.

Расчеты молекулярных сил, действующих на расстоянии 0,1 мкм, показывают, что эти напряжения являются причиной локальной деформации относительно мягких тел до их соприкосновения, то есть до момента действия броуновских сил отталкивания. Таким образом, мягкая частица теряет исходную сферическую форму, и точечный Гуковский контакт исключен. Величина θ также не может быть равна 90°. При $\theta < 90^\circ$ смачивание отсутствует, действуют дисперсионные силы, и каплю можно отделить от поверхности. При $\theta < 90^\circ$ происходит процесс образования химических связей в зоне контакта, который сопровождается необратимым растеканием капли.

Заключение

1. Проанализированы движущие силы растекания и рассмотрены кинетические закономерности стадии быстрого растекания капли по твердой поверхности.

2. Установлено, что замедление скорости растекания при постоянной движущей силе обусловлено ростом толщины вязкого пограничного слоя по закону $\delta = \sqrt{\nu t}$, что приводит к снижению скорости и прекращению движения. При больших скоростях растекания на первой и второй стадии быстрого растекания, кроме сил вязкого сопротивления, определяющую роль играют инерционные силы, которые со временем меняют свой знак при уменьшении скорости движения капли. Выполнен анализ влияния вертикальных сил на кинетику растекания и определены критические значения краевых углов.

Библиография

1. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 379 с.
2. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б. Общие условия равновесия межфазных границ и уравнения капиллярности // Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. Киев, 1977. С. 163–175.
3. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наукова Думка, 1972. 196 с.
4. Быховский А.И. Растекание. Киев: Наукова Думка, 1983. 191 с.
5. Новосадов В.С. Физико-химические особенности смачивания поверхности малоразмерной каплей в металлических системах // Физика межфазных границ и фазовые переходы: тр. Межд. симп. Ростов-на-Дону: СКНЦВШОФУ АПСН, 2017. Т. 1. С. 100–105.
6. Новосадов В.С., Хоконов Х.Б. О корректности использования уравнений молекулярной капиллярности при необратимых процессах взаимодействия твердых и жидких фаз // Физика

межфазных границ и фазовые переходы: тр. Межд. симп. Ростов-на-Дону: СКНЦВШЮФУ АПСН, 2011. С. 115–120.

7. Новосадов В.С. Движущие силы растекания. Изменение динамических значений межфазного натяжения // Пайка в различных отраслях промышленности: мат. сем. М.: ЦРДЗ, 2012. Т. 2. С. 41–56.

8. Новосадов В.С. Физико-химические и реологические закономерности смачивания и растекания в металлических системах // Пайка 2018: тр. Межд. конф. Тольятти: ТолГУ, 2018. С. 101–120.

9. Новосадов В.С. Смачивание в неравновесных условиях. Прохождение через минимум динамических значений // Физика межфазных границ и фазовые переходы: тр. Межд. симп. Ростов-на-Дону: СКНЦВШЮФУ АПСН, 2012. С. 92–95.

10. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М., 1994. С. 250–254.

11. Baily J. II Intern. Congress Surface activity, III, London, Butter worths scient. publ., 1957, Discussion, 189 p.

12. Гегузин Я.Е. Капля. М.: Наука, 1977. 175 с.

13. Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н. Поверхностная энергия и процессы на поверхности твердых тел // УФН. 1962. Т. 76, № 2. С. 283–328.

14. Хоконов Х.Б., Шебзухов А.А., Савинцев П.А. Измерение межфазных характеристик в эвтектических системах // Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Мецниераба, 1977. С. 267–272.

15. Хлынов В.В., Ишимов В.И., Кутын А.Б. Особенности смачивания железом твердых и жидких оксидов // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев: Наукова Думка, 1972. С. 88–91.

16. Боксер Э.Л., Хлынов В.В. и др. // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев: Наукова Думка, 1972. С. 304–306.

17. Попель С.И., Захарова Т.В., Павлов В.В. Растекание свинцово-оловянистых расплавов по поверхности железа // Адгезия расплавов. Киев: Наукова думка, 1974. С. 53–58.

18. Попель С.И., Павлов В.В., Захарова Т.В. Кинетические особенности растекания жидких металлов по поверхности твердых // Адгезия расплавов. Киев: Наукова думка, 1974. С. 7–11.

19. Сорокин Ю.В., Хлынов В.В., Есин О.А. Скорость растекания шлака по оксидным материалам // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: КБГУ, 1965. С. 558–562.

20. Еременко В.Н., Лесник Н.Д., Иванова Т.С. Кинетика растекания и контактные взаимодействия в металлических системах с промежуточными фазами // Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова думка, 1977. С. 51–70.

ХИМИЯ

УДК 541.64: 546.26-162

ЗАВИСИМОСТЬ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ ЭПОКСИПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ СШИВАНИЯ

¹Долбин И.В.*, ²Дубовицкая И.А., ³Дубовицкая Л.Л., ¹Козлов Г.В.

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

²*Российский государственный университет физической культуры, спорта, молодежи и туризма*

³*Российский государственный университет туризма и сервиса*

*i_dolbin@mail.ru

Исследовано изменение характеристик новолачного эпоксиполимера при сшивании в присутствии углеродных нанотрубок как функции температуры сшивания. Для теоретического анализа этого эффекта использована кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров. Показано, что снижение модуля упругости нанокмпозитов новолачный эпоксиполимер/многослойные углеродные нанотрубки обусловлено уменьшением уровня локального порядка полимерной матрицы в силу ограничений, налагаемых химическими связями при сшивке. Эта трактовка является общей для всех классов полимеров.

Ключевые слова: эпоксиполимер, углеродные нанотрубки, структура, локальный порядок, модуль упругости, температура сшивания.

THE DEPENDENCE OF ELASTIC MODULUS OF NANOCOMPOSITES EPOXY POLYMER/CARBON NANOTUBE ON CURING TEMPERATURE

¹Dolbin I.V., ²Dubovitskaya I.A., Dubovitskaya ³L.L., ¹Kozlov G.V.

¹*Kabardino-Balkarian State University*

²*Russian State University of Physical Education, Sport, Youth and Tourism*

³*Russian State University of Tourism and Service*

The change of characteristics of novolac epoxy polymer at curing in the presence of carbon nanotubes as a function of curing temperature was studied. The cluster model of structure of polymer amorphous state was used for theoretical description of this effect. It has been shown that reduction of elastic modulus nanocomposites novolac epoxy polymer/multi-walled carbon nanotube is due to decreasing of local order level of polymer matrix in virtue of confinements, imposed by chemical bonds at curing. This treatment is common one for all classes of polymers.

Keywords: epoxy polymer, carbon nanotube, structure, local order, elastic modulus, curing temperature.

Введение. Авторы [1] исследовали сшивание новолачной смолы в присутствии углеродных нанотрубок и обнаружили так называемый эффект псевдоусиления, который заключается в следующем. Предполагается, что введение углеродных нанотрубок в силу стерических эффектов снижает температуру отверждения $T_{от}$, что приводит к повышению механических характеристик получаемого нанокомпозита. Кроме того, было обнаружено снижение механических характеристик (модуля упругости и прочности) по мере роста температуры отверждения в интервале $T_{от}=353\text{--}453\text{ К}$. Авторы [1] полагают это наблюдение аномальным, поскольку рост $T_{от}$ увеличивает плотность сетки узлов химической сшивки ν_c . Однако в работе [2] было показано, что рост ν_c не увеличивает, а снижает модуль упругости. В рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров [3] было показано, что увеличение модуля упругости определяется повышением относительной доли областей локального порядка (нанокластеров) в структуре полимеров. Исходя из сказанного выше, целью настоящей работы является теоретическое описание зависимости модуля упругости нанокомпозитов новолачный эпоксиполимер/углеродные нанотрубки от температуры их отверждения в рамках кластерной модели [3].

Эксперимент. В качестве матричного полимера использован новолачный эпоксиполимер промышленного производства марки F-51 (НЛЭП), метилгексагидрофталевый ангидрид (МГФА) использован как отвердитель и 2,4,6-трис(диметиламинометил) (ДМР-30) – как ускоритель. Соотношение F-51, МГФА и ДМР-30 составляло 100, 80 и 1 весовых частей, соответственно. Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), полученные ростом на катализаторе, использованы в качестве нанонаполнителя. Их средний диаметр составлял 80 нм, длина – 20 мкм [1].

Для приготовления нанокомпозитов НЛЭП/МУНТ углеродные нанотрубки диспергировались в ацетоне под действием ультразвука в течение 10 мин. Затем эта смесь смешивалась с НЛЭП и обрабатывалась ультразвуком в течение 2 час. Образцы, содержащие 1 масс. % МУНТ, сшивались при пяти разных температурах: 353, 373, 393, 423 и 453 К [1].

Испытания на изгиб выполнены согласно ISO 178 на образцах размером 80×10×4 мм. Указанные испытания проводили на универсальной испытательной машине при температуре 293 К и скорости ползуна 2,0 мм/мин [1].

Результаты и обсуждение. В рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров [3] было показано [4], что свойства сетчатых полимеров определяются не плотностью сшивки ν_c , а относительной долей областей локального порядка (нанокластеров) $\phi_{кл}$, причем увеличение ν_c может приводить к снижению $\phi_{кл}$ и, соответственно, к ухудшению механических характеристик сетчатых полимеров. Величина $\phi_{кл}$ определяется температурой, при которой формируется кластерная структура, т.е. для сетчатых полимеров температурой отверждения $T_{от}$. Соотношение между $\phi_{кл}$ и $T_{от}$ имеет следующий вид [3]:

$$\phi_{кл} = 0,03(T_c - T_{от})^{0,55}, \quad (1)$$

где T_c – температура стеклования, принятая для НЛЭП равной $\sim 523\text{ К}$ [1].

Соотношение (1) по существу дает структурное описание термического кластера, который формируется под действием геометрических и термических взаимодействий. Для термического кластера можно записать более строго [5]:

$$\varepsilon = \left(\frac{T_c - T_{от}}{T_c} \right)^{\beta_T}, \quad (2)$$

где ε – параметр порядка; β_T – индекс параметра порядка, который не обязательно равен соответствующему критическому индексу для перколяционного (формируемого только геометрическими взаимодействиями) кластера.

Как показано в работах [6–8], $\phi_{кл}$ является параметром порядка в строго физическом смысле этого термина, что дает основание записать $\phi_{кл}=\epsilon$, и при $T_c=523$ К уравнение (2) можно переписать следующим образом:

$$\phi_{кл} = 0,0319(T_c - T_{от})^{\beta_T}, \quad (3)$$

где $\beta_T=0,55$, что достаточно близко к критическому индексу параметра порядка перколяционного кластера $\beta=0,40$ [9].

На *рис. 1* приведена зависимость $\phi_{кл}(T_{от})$ для нанокомпозитов НЛЭП/МУНТ. Как и следовало ожидать, наблюдается линейное снижение $\phi_{кл}$ по мере роста $T_{от}$. Однако при T_c получена конечная ненулевая величина $\phi_{кл}$. Это объясняется наличием остаточного локального порядка в полимерах при температурах выше T_c [10]. Полностью бесструктурный полимер может быть получен при температуре так называемого перехода «жидкость 1 – жидкость 2» T_{II} ($\phi_{кл}=0$), которую можно оценить согласно следующему уравнению [10]:

$$T_{II} = (1,20 \pm 0,05)T_c. \quad (4)$$

Оценка согласно уравнению (4) дает интервал значений $T_{II}=601–654$ К. Из данных *рис. 1* следует, что зависимость $\phi_{кл}(T_{от})$ экстраполируется к $\phi_{кл}=0$, т.е. бесструктурному состоянию, при $T_{от}=623$ К, что хорошо согласуется с указанным выше интервалом температур T_{II} .

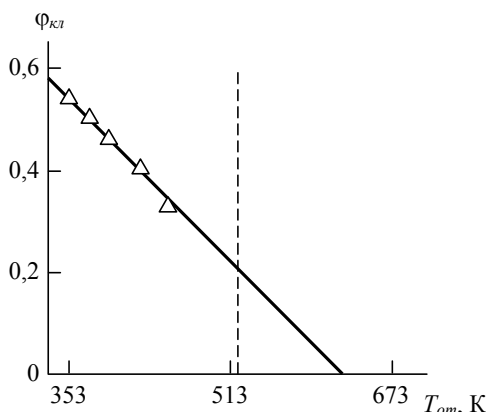


Рис. 1. Зависимость относительной доли нанокластеров $\phi_{кл}$ от температуры отверждения $T_{от}$ для нанокомпозитов НЛЭП/МУНТ. Вертикальная штриховая линия показывает температуру стеклования НЛЭП T_c

Поскольку в работе [1] приведены значения модуля упругости $E_n^{изг}$, полученные в испытаниях на изгиб, для нанокомпозитов НЛЭП/МУНТ, то для удобства сравнения с аналогичными данными для других эпоксиполимеров величину $E_n^{изг}$ следует пересчитать для случая испытаний на растяжение. Для этой цели используем следующую аппроксимацию [11]:

$$E_n^{изг} = \frac{E_n^p + E_n^{сж}}{2}, \quad (5)$$

где E_n^p и $E_n^{сж}$ – модули упругости нанокомпозита в испытаниях на растяжение и сжатие соответственно.

В свою очередь, соотношение между E_n^p и $E_n^{сж}$ дается следующим уравнением [11]:

$$\frac{E_n^p}{E_n^{сж}} = \frac{(v^2 + 1)^{1/2} - v}{(v^2 + 1)^{1/2} + v}, \quad (6)$$

где v – коэффициент Пуассона.

Приняв для ν его типичное значение для сетчатых полимеров равным $\sim 0,3$ [3], из сочетания уравнений (5) и (6) можно получить:

$$E_n^p = \frac{E_n^{изг}}{1,8}. \quad (7)$$

На рис. 2 приведена линейная зависимость $E_n^p(\varphi_{кл})$ для нанокомпозитов НЛЭП/МУНТ, которая показывает рост E_n^p по мере увеличения $\varphi_{кл}$. Аналитически зависимость может быть описана следующим эмпирическим уравнением:

$$E_n^p = 1,24 + 1,40\varphi_{кл}. \quad (8)$$

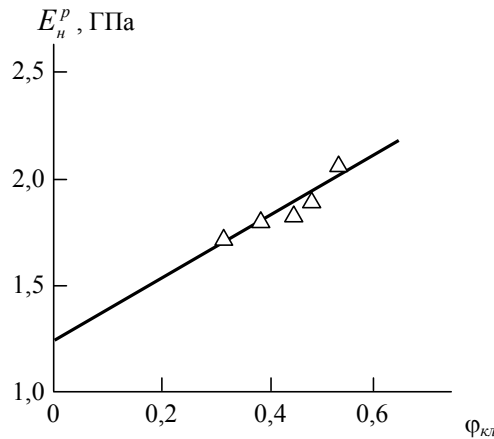


Рис. 2. Зависимость модуля упругости при растяжении E_n^p от относительной доли нанокластеров $\varphi_{кл}$ для нанокомпозитов НЛЭП/МУНТ

Такая зависимость типична для аморфных полимеров вообще (как сетчатых, так и линейных) [3]. Например, для эпоксиполимеров на основе эпоксидиановой смолы ЭД-22 (ЭП) авторы [4] получили следующее уравнение:

$$E^p = 0,55 + 1,88\varphi_{кл}, \quad (9)$$

где E^p – модуль упругости ЭП в испытаниях на растяжение.

Из уравнений (8) и (9) следует, что первая константа в указанных уравнениях представляет собой модуль упругости рыхлоупакованной матрицы, в которую погружены нанокластеры [3], полученные экстраполяцией зависимостей $E_n^p(\varphi_{кл})$ или $E^p(\varphi_{кл})$ к $\varphi_{кл}=0$, а вторая – модуль упругости собственно нанокластеров. Таким образом, эпоксиполимеры ЭП и НЛЭП различаются только абсолютными значениями модуля упругости структурных компонент, а общий вид зависимостей $E_n^p(\varphi_{кл})$ или $E^p(\varphi_{кл})$ для них одинаков. Не случайно зависимости модуля упругости от $T_{от}$ для НЛЭП и нанокомпозитов НЛЭП/МУНТ симбатны и различаются только абсолютными величинами модуля упругости, которые несколько выше для системы НЛЭП/МУНТ.

Выводы. Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что снижение модуля упругости нанокомпозитов НЛЭП/МУНТ по мере роста температуры отверждения является следствием изменения уровня локального порядка полимерной матрицы. Снижение указанного уровня определяет уменьшение модуля упругости нанокомпозита, что является общим эффектом для всех аморфных полимеров (как сетчатых, так и линейных).

Библиография

1. Zhuang G.S., Sui G.X., Sun Z.S., Yang R. Pseudoreinforcement effect of multiwalled carbon nanotubes in epoxy matrix composites // J. Appl. Polymer Sci. 2006. V. 102, № 4. P. 3664–3672.
2. Магомедов Г.М., Козлов Г.В. Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров и нанокомпозитов на их основе. М.: Академия Естествознания, 2010. 464 с.
3. Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. Структура аморфного состояния полимеров. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. 392 с.
4. Magomedov G.M., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure and properties of cross-linked polymers. Shawbury: A Smithers Group Company, 2011. 492 p.
5. Family F. Fractal dimension and grand universality of critical phenomena // J. Stat. Phys. – 1984. V. 36, № 5/6. P. 881–896.
6. Козлов Г.В., Газаев М.А., Новиков В.У., Микитаев А.К. Моделирование структуры аморфных полимеров как перколяционного кластера // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22, № 16. С. 31–38.
7. Козлов Г.В., Долбин И.В. Фрактальная модель структуры нанонаполнителя и ее влияние на степень усиления нанокомпозитов полиуретан/углеродные нанотрубки // Прикладная механика и техническая физика. 2018. Т. 59, № 3 (349). С. 141–144.
8. Козлов Г.В., Долбин И.В. Влияние реального уровня анизотропии углеродных нанотрубок на степень усиления полимерных нанокомпозитов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2017. Т. 60, № 6. С. 72–76.
9. Соколов И.М. Размерность и другие геометрические критические показатели в теории протекания // Успехи физических наук. 1986. Т. 150, № 2. С. 221–256.
10. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.
11. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994. 261 с.

СТРУКТУРА, СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОВ (ОБЗОР)

*Конгапшев А.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М.

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

*asker.kongapshev.93@bk.ru

В статье представлен обзор по ароматическим полиэфирсульфонам; рассмотрена структура, свойства, методы синтеза, статистика по производству полиэфирсульфонов.

Ключевые слова: полиэфирсульфон, поликонденсация, синтез, физико-механические свойства, олигосульфон.

STRUCTURE, SYNTHESIS, PROPERTIES, APPLICATION OF POLYETHERSULFONES (OVERVIEW)

Kongapshev A.A., Bazheva R.Ch., Kharaev A.M.

Kabardino-Balkarian State University

The article presents an overview of aromatic polyethersulfones; the structure, properties, methods of synthesis, statistics on the production of polyethersulfones are considered.

Keywords: polyether sulfones, polycondensation, synthesis, physico-mechanical properties, oligosaline.

В последнее время ароматические полиэфиры занимают важное место в современном производстве. Одним из главных представителей этого класса полиэфиров является полиэфирсульфоны. Они содержат сульфоновые группы ($-\text{SO}_2-$) и являются термопластами, которые нашли широкое применение конструкционного и электроизоляционного назначения. Структурное строение полиэфирсульфонов представлено на *рис. 1*.

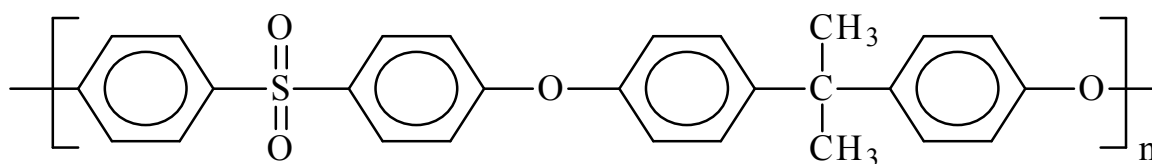


Рис. 1. Структурная формула полиэфирсульфонов

Причиной большого распространения полисульфонов, в частности полиэфирсульфонов, являются их физико-механические свойства, которые представлены в *табл. 1*.

Таблица 1

Физико-механические свойства сульфоновых полимеров [1]

Показатель	Полисульфон	Полиэфир-сульфон	Полифенилен-сульфон
Плотность, г/см ³	1,25	1,37	1,29
Температура стеклования, °C	190	230	220
Предел текучести при растяжении, МПа	75	84	82
Модуль упругости при растяжении, МПа	2480	2410	2140
Относительное удлинение, %	50–100	40–80	6,5
Ударная вязкость по Изоду (с надрезом), кДж/м ²	69	85	85
Деформационная теплостойкость, (напр. 1,85 МПа), °C	174	200	204
Удельное электр. сопротивление, Ом·см	5,0·10 ¹⁶	5,6·10 ¹⁶	7,7·10 ¹⁶
Коэффициент линейного расширения, °C ⁻¹	5,6·10 ⁻⁵	5,5·10 ⁻⁵	4,9·10 ⁻⁵
Кислородный индекс, %	30	38	34

Полиэфирсульфоны обладают высокой огнестойкостью, высокими термическими и механическими свойствами. Полимеры хорошо растворимы в хлорированных углеводородах и легко перерабатываются методом полива из раствора. Недостатком полиэфирсульфонов является высокая цена и низкая стойкость к фотодеструкции [2].

Основным методом синтеза полиэфирсульфонов является метод ароматической нуклеофильной поликонденсации в апротонных растворителях (диметилсульфоксид, диметилацетамид, N-метилпирролидон, диметилсульфон, дифенилсульфон). Щелочные соли бисфенола получают с помощью гидроксида натрия или карбоната калия. Процесс перевода бисфенолов в бисфеноляты проводят при высоких температурах взаимодействием щелочной соли бисфенола-А с мономером, содержащим сульфоновую группу.

Ненасыщенный блок-сополиэфирсульфон получают взаимодействием олигосульфонов различной степени конденсации на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и 4,4-дихлордифенилсульфона с эквимольной смесью дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот, дихлорангидридом 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена или 4,4'-дифторбензолфеноном [3–8, 9–11].

Олигосульфоны для поликонденсации получают взаимодействием 1,1-дихлор-2,2-ди-4[4' {1'1'-дихлор-2'-(4"-окси-3",5"-дибромфенил)этиленил} 2'6'-дибромфеноксифенил]этилена с 4,4'-дихлордифенилсульфоном в щелочной среде в апротонном диполярном растворе – диметилсульфоксиде при 150–155 °C в атмосфере инертного газа [12–14, 15–22].

Огнестойкий ароматический полиэфирсульфон синтезируется путем взаимодействия мономера 2,2-ди-4[4' {1'1'-дихлор-2'-(4"-окси-3",5"-дибромфенил)этиленил} 2'6'-дибромфеноксифенилкарбонат]пропана с 4,4'-дихлордифенилсульфоном или же смеси 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена (при мольном соотношении бисфенолов от 99:1 до 1:99) с 4,4'-дихлордифенилсульфоном в среде апротонного растворителя диметилсульфоксида или N,N-диметилацетамида, при 160–180 °C в присутствии щелочного агента [23–29].

Мировое производство сульфоновых полимеров на сегодняшний день составляет 55 тыс. тонн в год. Основными производителями полисульфонов являются Бельгия (Solway Advanced polymers), Германия (BASF), Япония (Sumitomo, Teijim), Китай (Jiangmen Youju, Sino Polimer) и Саудовская Аравия (Sabic).

Из отечественных фирм производством полисульфонов занимается Шевченковский завод пластмасс, г. Шевченко (разработчики ВНИИХ, НИИПМ). Марки и ТУ отечественных полисульфонов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Маркировка и ТУ отечественных полисульфонов [30]

Марка	ТУ
ПСН	ТУ 6-05-1969-84
ПС-ТН	ТУ 6-05-1969-84
ПСК-1	ТУ 6-05-211-1017-81
ПСА-Ф-1	ТУ 6-05-211-1454-88
ПСФ-ТП	–

Основную часть мирового производства составляют зарубежные марки полисульфонов. Имеется большой спектр марок от зарубежных производителей, который представлен в табл. 3.

Таблица 3

Полисульфоны и промышленные марки зарубежных производителей полисульфонов [30]

Полисульфоны	Промышленные марки
Полисульфоны Udel A, 1700, 1720, GF-110, 120, 130, LT6200	190
Полиэфирсульфоны Radel 100P, 200P, 300P, AG 320, 330, Victrex 200P	230
Полиэфирсульфон Radel 720P	290
Полиэфирсульфоны Astrel 300, 360, 380, Radel	275-285
Полисульфон Arylon	175
Полиэфирсульфон Ultrason E	180
Полиэфирсульфоны Radel R 5000, 5100	220
Полисульфоны Stabar, Ultrason S, S 2010 G6, E 2010	180

Общие объемы потребления сульфоновых полимеров в Западной Европе представлены на рис. 2 в виде диаграммы.

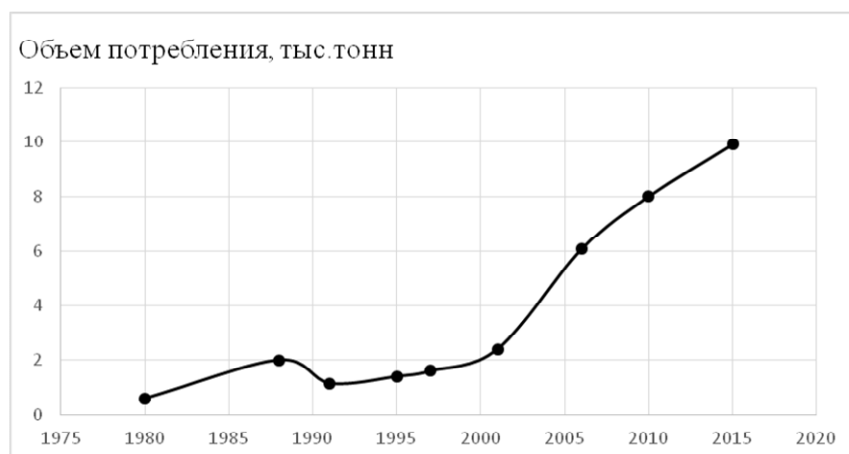


Рис. 2. Объем потребления сульфоновых полимеров в Западной Европе

Полисульфоны из-за своих физико-механических и химических свойств нашли широкое применение во всех областях жизнедеятельности человека. В электронике и электротехнике из полиэфирсульфонов производят катушки, изоляторы, платы печатные и др. Полисульфоны также применяются в пищевой промышленности в качестве деталей, которые непосредственно прибывают в контакте с пищевым продуктом. Также применяются в транспорте и механике, из них делают детали, которые требуют высокой эксплуатационной стойкости в условиях низких и высоких температур. В медицине из полимера делают разные детали искусственного сердца [14-31].

Изучив структуру, методы синтеза, применение полисульфонов, в частности полиэфирсульфонов, можно сделать вывод, что эти полимеры можно отнести к материалам будущего. Несмотря на высокую цену, объемы потребления данных полимеров с каждым годом становятся больше, из чего можно утверждать, что полимеры найдут еще большее применение во всех областях жизнедеятельности человека. Уникальные физико-механические и химические свойства делают полиэфирсульфоны уникальным материалом, с которым легко работать и на основе которых можно делать композиты.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18063

Библиография

1. Штейнберг Е.М., Зенитова А.А. Полисульфон как функциональный полимерный материал и его производство // Международный научно-исследовательский журнал. 2012. № 6. С. 23–28.
2. Цыриторов И.Б., Андреева Т.И., Пексимов О.Е., Кравченко Т.П., Пиминова К.С. Особенности получения высокопрочных полимеров // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, № 11. С. 137–139.
3. Патент № 2496202РФ. Способ получения полиэфиркетонов / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Микитаев А.К. Оpubл. 10.03.2010. Бюл. № 7.
4. Патент № 2477292 РФ. Ароматические блок-сополиэфиры / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Бесланеева З.Л., Хараева Р.А. Оpubл. 10.03.2010. Бюл. № 7.
5. Патент № 2497841 РФ. Ненасыщенные блок-сополиэфирсульфоны / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А. Оpubл. 06.04.2012. Бюл. № 31.
6. Патент № 2505559 РФ. Блок-сополиэфиры / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Шустов Г.Б. Оpubл. 27.01.2014. Бюл. № 3.
7. Патент № 2504558 РФ. Огнестойкие блок-сополиэфирсульфоны / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Шустов Г.Б., Дышекова Р.А., Лукожев Р.В. Оpubл. 20.09.2014. Бюл. № 26.
8. Патент № 2528400 РФ. Ароматические блок-сополиэфиры / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Микитаев А.К. Оpubл. 10.03.2010. Бюл. № 7.
9. Патент № 2621352 РФ. Блок-сополиэфирсульфоны с дихлорэтиленовыми группами / Бажева Р.Ч., Бажев А.З., Хараев А.М., Инаркиева З.И. Оpubл. 02.06.2017. Бюл. № 16.
10. Патент № 2629191 РФ. Огнестойкие блок-сополиэфирсульфонкарбонаты / Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Бажев А.З. Оpubл. 25.08.2017. Бюл. № 24.
11. Патент № 2643033 РФ. Галогенсодержащие блок-сополиэфиркетонсульфоны / Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Инаркиева З.И., Бесланеева З.Л. Оpubл. 30.01.2018. Бюл. № 4.
12. Патент № 2702104 РФ. Олигосульфоны для поликонденсации / Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Бесланеева З.Л., Инаркиева З.И., Тлупов А.Ф. Оpubл. 04.10.2019. Бюл. № 28.
13. Патент № 2702099 РФ. Галогенсодержащие олигосульфоны для поликонденсации / Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Барокова Е.Б., Паштова Л.Р., Бажев А.З. Оpubл. 04.10.2019. Бюл. № 28.
14. Штейнберг Е.М., Сергеева Е.А., Зенитова А.А., Абдуллин И.Ш. Применение и производство полисульфона. Обзор // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, № 20. С. 168–171.
15. Патент № 2550516 РФ. Ароматические полиэфирсульфонкетоны / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Бегиева М.Б. Оpubл. 10.05.2015. Бюл. № 13.
16. Патент № 2697085 РФ. Огнестойкие ароматические полиэфирсульфоны / Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Паштова Л.Р., Барокова Е.Б., Квашин В.А. Оpubл. 12.08.2019. Бюл. № 23.
17. Патент № 2706345 РФ. Полиэфиры для формирования препрегов и способ их получения / Нелюб В.А., Бородулин А.С., Калинин А.Н., Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А., Бештоев Б.З., Щербин С.Н. Оpubл. 18.11.2019. Бюл. № 32.
18. Патент № 2703555 РФ. Ароматические полиэфиры конструкционного назначения и способ их получения / Нелюб В.А., Бородулин А.С., Калинин А.Н., Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А., Бештоев Б.З., Щербин С.Н. Оpubл. 21.10.2019. Бюл. № 30.
19. Патент № 2610540 РФ. Блок-сополиэфирсульфоны с дихлорэтиленовыми группами в основной цепи / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Бажев А.З., Сахтуева Л.М. Оpubл. 13.02.2017. Бюл. № 5.
20. Патент № 2556233 РФ. Ароматические полиэфирсульфонкетоны / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Бегиева М.Б. Оpubл. 10.07.2015. Бюл. № 19.
21. Патент № 2549181 РФ. Ароматические полиэфиры / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А., Лукожев Р.В. Оpubл. 20.04.2015. Бюл. № 11.
22. Патент № 2556229 РФ. Ароматические полиэфирсульфонкетоны / Хараев А.М., Шаов А.Х., Бажева Р.Ч., Бегиева М.Б. Оpubл. 10.07.2015. Бюл. № 19. Патент № 2549180 РФ. Ароматические полиэфирсульфонкетоны / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Бегиева М.Б. Оpubл. 20.04.2015. Бюл. № 11.

23. Патент № 2556228 РФ. Ароматические полиэфирсульфонкетоны / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Бегиева М.Б. Оpubл. 10.07.2015. Бюл. № 19.
24. Патент № 2556230 РФ. Ароматические полиэфирсульфонкетоны / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Шаов А.Х., Казанчева Ф.К. Оpubл. 10.07.2015. Бюл. № 19.
25. Патент № 2556232 РФ. Ароматические полиэфирсульфонкетоны / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Бегиева М.Б., Хараева Р.А. Оpubл. 10.07.2015. Бюл. № 19.
26. Патент № 2653058 РФ. Огнестойкий ароматический полиэфирсульфон / Нелюб В.А., Бородулин А.С., Буянов И.А., Чуднов И.В., Малышева Г.В., Хараев А.М., Лучкина Л.В., Беданов А.Ю., Бажева Р.Ч., Бештоев Б.З., Калинин А.Н. Оpubл. 07.05.2018. Бюл. № 13.
27. Патент № 2659222 РФ. Ароматические полиэфирсульфоны / Султыгова З.Х., Инаркиева З.И., Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Оpubл. 29.06.2018. Бюл. № 19.
28. Патент № 2683268 РФ. Ароматические полиэфиры / Бородулин А.С., Калинин А.Н., Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А., Бештоев Б.З. Оpubл. 27.03.2019. Бюл. № 9.
29. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://otherreferats.allbest.ru/chemistry/00338450_0.html.
30. Лукожев Р.В. Ароматические сополиэфиры и блок-сополиэфиры с дихлорэтиленовой группой: дис. ... канд. хим. наук. Нальчик, 2016. 126 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОГИПСА В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИИ ОТ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ

¹Медведев Р.П. *, ²Скрылёв А.В., ³Клушин В.А., ⁴Данилова-Волковская Г.М.

¹ООО «Авангард», г. Шахты

²Институт высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета

³Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова

⁴Институт сервиса, туризма и дизайна (филиал) федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северо-Кавказский федеральный университет»

*roman.med1989@mail.ru

В статье рассмотрено применение промышленного отхода, получаемого при производстве фосфорной кислоты – фосфогипса, в качестве наполнителя и модификатора полимерных композиций; исследовано влияние размера частиц на механические свойства полимерной композиции; показано влияние 5-HMF в качестве модификатора наполнителя; определены абразивные свойства композиций с использованием фосфогипса.

Ключевые слова: фосфогипс, полимерные наполнители, полимерные композиции, механические свойства, абразивность, экструдер.

APPLICATION OF PHOSPHOGYPSUM AS A FILLER FOR POLYMERS. DEPENDENCE OF COMPOSITION PROPERTIES ON PARTICLE SIZE

¹Medvedev R.P., ²Skrylev A.V., ³Klushin V.A., ⁴Danilova-Volkovskaya G.M.

¹LLC «Avangard», Shakhty

²Institute of High Technologies and Piezotechnics, Southern Federal University

³South Russian State Polytechnic University (NPI) named after M.I. Platova

⁴Institute of Service, Tourism and Design (branch) of the Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «North Caucasus Federal University»

The article discusses the use of industrial waste obtained in the production of phosphoric acid – phosphogypsum, as a filler and modifier of polymer compositions, and the influence of particle size on the mechanical properties of the polymer composition. The influence of 5-HMF as a filler modifier is shown. The abrasive properties of compositions using phosphogypsum were determined.

Keywords: phosphogypsum, polymer fillers, polymer compositions. mechanical properties, abrasiveness, extruder.

Введение. Использование отходов производства для получения полезных продуктов является актуальной задачей [1, 2]. Так, при производстве фосфорных удобрений применяют минерал апатит, который обрабатывают серной кислотой с получением сульфата кальция [3, 4]:



В осадок выпадает мелкодисперсный порошок белого цвета, состоящий из сульфата кальция и 0,1–2 % соединений фосфора. Наличие в составе фосфора обуславливает название данного отхода, а именно фосфо (примесь фосфора) + гипс (сульфат кальция).

Фосфогипс (ФГ) является крупнотоннажным отходом производства, который складировать в терриконы и отвалы, занимая площади земель. В настоящее время предлагаются следующие варианты применения ФГ: в дорожном строительстве, в сельском хозяйстве, в строительной индустрии и др. Однако из-за большой влажности и наличия примесей, большой пористости применение ФГ ограничено. В связи с этим актуальной является проблема вовлечения фосфогипса в процессы вторичной переработки. Одним из направлений использования фосфогипса может быть применение его в качестве наполнителя полимерных изделий.

Известно [5], что в полимерные композиции для удешевления добавляют белые наполнители, такие как мел, каолин, тальк, белая сажа. Фосфогипс является белым, (степень белизны – 99 %). Это и обусловило его использование в качестве белого наполнителя. Сульфат кальция мягче (твёрдость по шкале Мооса 2 [5], чем мел (карбонат кальция – твёрдость по шкале Мооса 3), поэтому фосфогипс является перспективным материалом в качестве неорганического наполнителя полимерных материалов для замены мела. Использование более мягкого материала приведёт к меньшему износу оборудования (шнеков, гильз, фильер).

Ранее [5] были проведены исследования по применению гипса и технического сульфата кальция в полимерных композициях. Однако природный гипс и сульфат кальция являются сильными влагопоглотителями, образуют кристаллогидраты, вследствие чего не могут быть использованы в качестве добавки в композицию ПВХ. В [6] был разработан метод получения ФГ, который не кристаллизует воду и практически не впитывает ее. В связи с этим целью данной работы являлось изучение влияния размера частиц ФГ на свойства полимерного композита, а также влияние 5 НМФ как модификатора неорганического наполнителя.

Техника эксперимента и материалы. В качестве исходного материала использовался фосфогипс ТУ 113-08-418-94 с содержанием $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99 %. ФГ высушивали в сушильном шкафу при температуре 100 °С до постоянного веса. Далее пересыпали в алундовые тигли и помещали в муфельную печь. Обжиг проводили по режиму: нагрев до 850 °С с выдержкой заданной температуры в течение 60 минут. После охлаждения до температуры 25 °С, ФГ извлекали из печи и измельчали в роторном измельчителе в течение 1, 4 и 8 минут. Измельчённый в течение 4 минут ФГ обрабатывали раствором смолы 5-гидроксиметилфурфурол (5-НМФ). Данная смола – отход при синтезе 5-НМФ, который образуется на стадии экстракции 5-НМФ из 5-НМФ-сырца [7]. Полученный ФГ смешивали с полипропиленом в соотношении 5, 10, 15 % по массе. Полипропилен (ПП) использовался марки PP H030 GP, ТУ 2211-103-70353562-2013. Для сравнения: в качестве наполнителя использован гипс строительный ГОСТ 125-79, обожжённый при тех же режимах, что и ФГ. Обжиг ФГ и гипса необходим для того, чтобы отщепить связанную молекулу воды и перевести гипс и ФГ в «мёртвообожжённое» состояние, при котором он не связывает воду Состав полученных композиций приведён в табл. 1.

Таблица 1

Состав композиций на основе полипропилена и наполнителей

№ композиции	Тип наполнителя	Количество наполнителя, % по массе	Количество ПП, % по массе
1	–	0	100
2	ФГ измельчён 1 мин.	5	95
3	ФГ измельчён 1 мин.	10	90
4	ФГ измельчён 1 мин.	15	85
5	ФГ измельчён 4 мин.	5	95
6	ФГ измельчён 4 мин.	10	90
7	ФГ измельчён 4 мин.	15	85
8	ФГ измельчён 8 мин.	5	95
9	ФГ измельчён 8 мин.	10	90
10	ФГ измельчён 8 мин.	15	85
11	ФГ измельчён 4 мин + 5НМФ	5	95
12	ФГ измельчён 4 мин + 5НМФ	10	90
13	ФГ измельчён 4 мин + 5НМФ	15	85
14	Гипс строительный	5	95
15	Гипс строительный	10	90
16	Гипс строительный	15	85

Композиции готовили на лабораторном экструдере. Затем отливали в прессформу по ГОСТ 11262-80. Прочность образцов при разрыве и относительное удлинение при разрыве определяли по ГОСТ 11262-80 на разрывной машине РЭМ-2.

Также были оценены абразивные свойства композиций. Для этого из композиций 1–16 были отлиты квадраты размером 30 x 30 x 3 мм. Квадрат помещали на истирательную машину вертикально-торцевого трения с латунным контртелом. По мере истирания квадрата его заменяли другим. Для каждого образца было использовано 5 квадратов общей толщиной 15 мм. После каждого образца контртело взвешивали на весах Cubis 224S с точностью до 0,0001 г. Оценку абразивности композиции определяли по уменьшению массы контртела. Чем больше снижение массы, тем легче образуются композиты.

Морфологию частиц определяли на цветном 3D-сканирующем лазерном микроскопе KEYENCE VK-9700 в Объединенном центре научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация) (№ 501994). Размер частиц определяли на лазерном анализаторе размера частиц ANALYSETTE 22 NanoTec.

Результаты и обсуждение. После термообработки степень белизны составляла 99 %. Размер частиц неизмельченного высушенного фосфогипса составлял 0,001 мм–0,2 мм (рис. 1а). После обжига размер частичек уменьшается (рис. 1б). Это обусловлено тем, что при повышении температуры молекула воды отщепляется, и кристалл $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ разрушается. Внешний вид и распределение размера частиц приводятся на рис. 1 и 2.

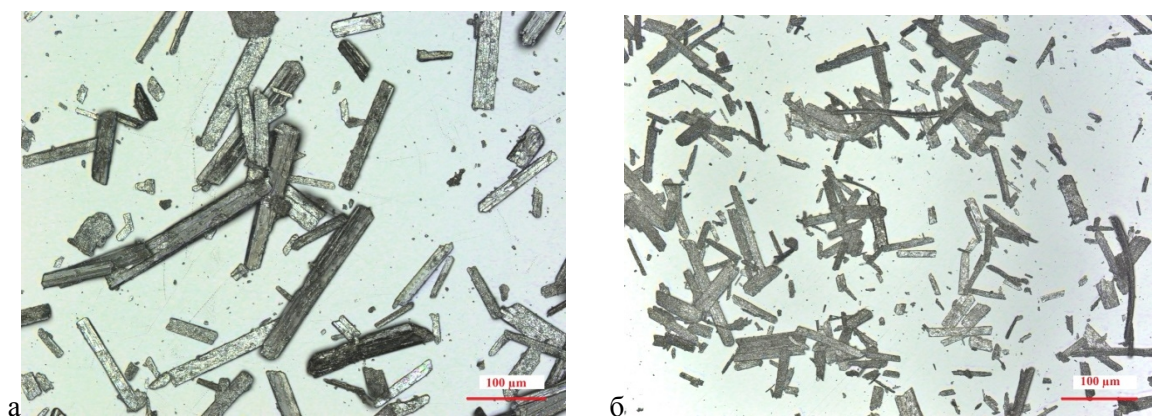


Рис. 1. Внешний вид частиц ФГ высушенного (а) и прокалённого (б)

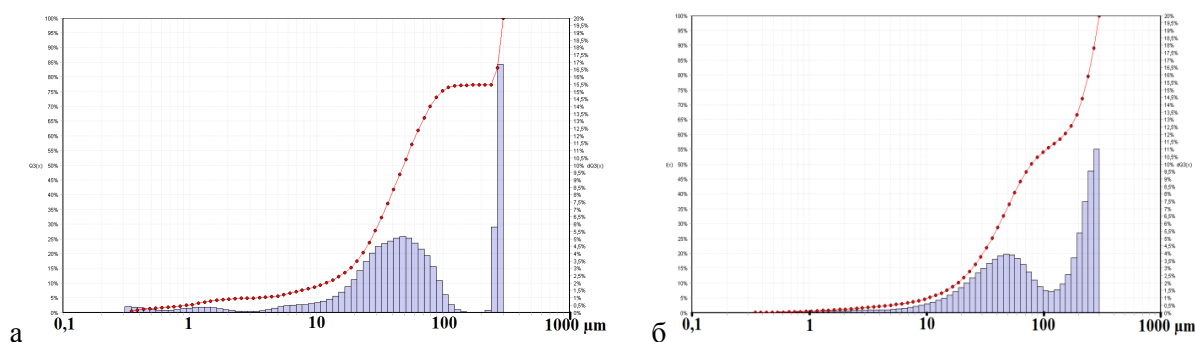


Рис. 2. Распределение размера частиц просушенного (а) и прокалённого ФГ (б)

Для оценки механических свойств композиций определялись: σ_{pp} – прочность при разрыве, МПа; ϵ_{pp} – относительное удлинение при разрыве, %. Разрывные данные представлены на диаграмме 1 и 2.

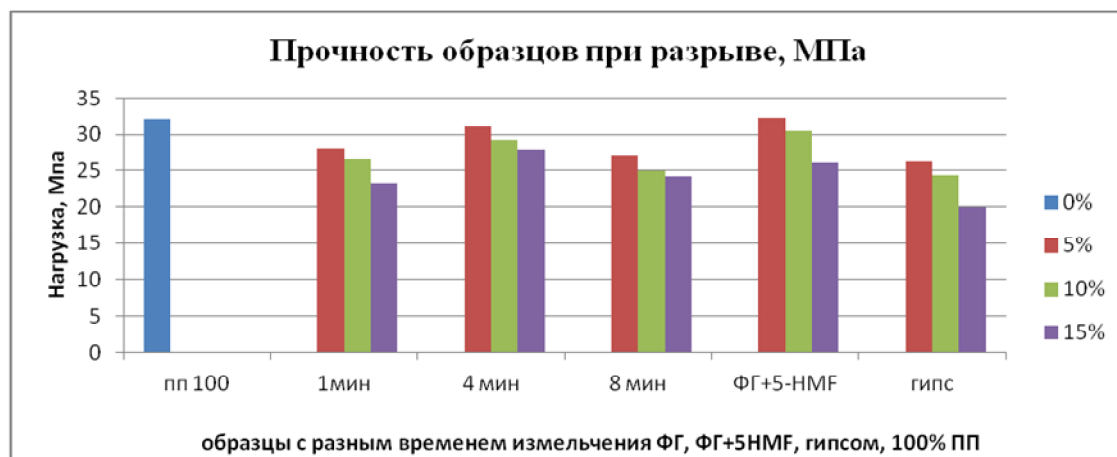


Диаграмма 1. σ_{pp} – прочность при разрыве, МПа.
Образцы композитов с содержанием наполнителя 5, 10, 15 %

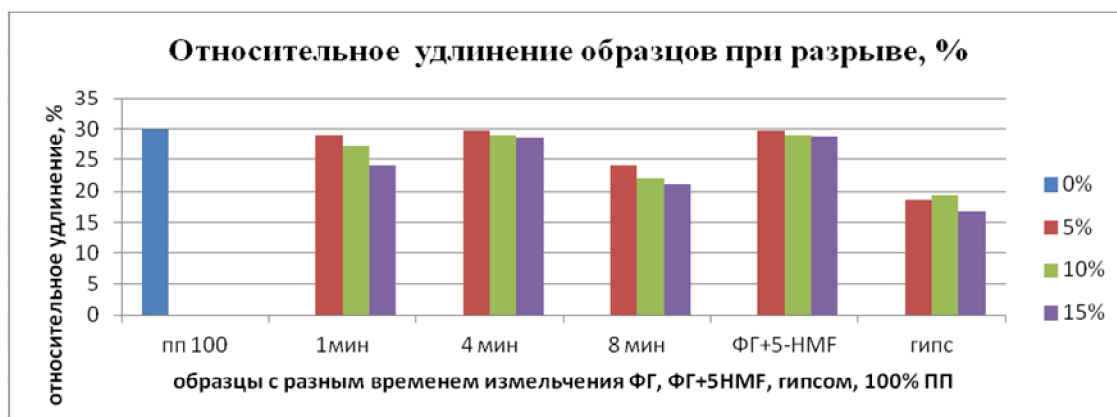


Диаграмма 2. ε_{pp} – относительное удлинение при разрыве, %.
Образцы композитов с содержанием наполнителя 5, 10, 15 %

Как видно, при добавке обработанного ФГ и строительного гипса с увеличением количества наполнителя разрывная нагрузка падает. Аналогичные данные при введении неорганического наполнителя авторы получили в работах [6, 8]. Это объясняется тем, что уменьшается количество макромолекул. А ведь именно они в нашем композите несут на себе нагрузку при разрыве. Однако при сравнении композиции с разной длительностью измельчения ФГ видно, что максимальные разрывные характеристики присутствуют у композиций с измельчённым в течение 4 минут ФГ. Это обусловлено тем фактом что в образце, измельченном в течение 1 минуты, ещё присутствуют агломераты, которые плохо смешиваются с полимером; а в образце, измененном в течение 8 минут, из-за длительного измельчения ФГ теряет игольчатую структуру, становится бесформенным. Средний размер частичек становится 1 микрометр, они теряют волокнистую структуру (см. рис. 3). На образцах, обработанных 5-НМФ, разрывная нагрузка выше, чем у 100 % ПП. Механизм действия данной добавки уточняется, но, вероятно, заключается в смачивании поверхности частиц ФГ, в результате которого проявляется компатибилизирующий эффект.

Далее рассмотрим влияние наполнителя на относительное удлинение композиций. При сравнении значений композиций, в которых не использовался 5-НМФ (образцы 1–10, 14–16), видно, что максимальное удлинение композиций достигается при измельчении наполнителя в течение 4 минут. Объясняется это тем, что очень большие частички, полученные через 1 минуту, имеют в своём составе не только частички, но и агломераты. Через 8 минут измельчения средний размер частичек становится 1 микрометр, они становятся бесформенными и теряют структуру иголки. На рис. 3 представлены микрофотографии и диаграмма распределения размера частиц.

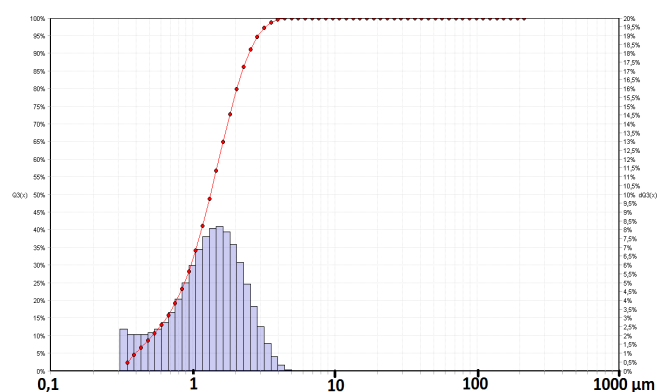
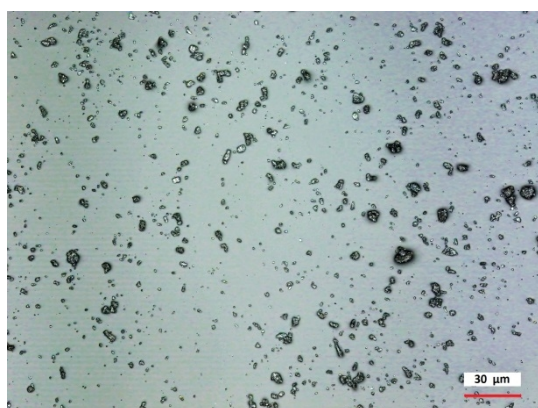


Рис. 3. Внешний вид и диаграмма распределения размера частиц ФГ обожжённого при 850 °С и измельченного в течение 8 минут

Обработка ФГ смолой 5-NMF (образцы 11, 12, 13) практически никак не повлияла на относительное удлинение.

Если сравнить σ_{pp} и ϵ_{pp} композитов с ФГ и гипсом, видно, что в композициях с ФГ σ_{pp} и ϵ_{pp} практически такое же как и с гипсом. А в некоторых случаях, как например в композитах № 5–7, удлинение даже выше, чем, в композитах с использованием гипса. Это даёт полное основание предполагать, что ФГ может успешно применяться в качестве полимерного наполнителя.

Теперь рассмотрим износ металлического контртела при его трении о композиции разных составов. В табл. 3 приведены эти данные.

Таблица 3

Износ контртела при трении о разные композиции на основе ПП, грамм

Тип наполнителя	% ввода наполнителя, по массе			
		5	10	15
	Износ контртела, грамм			
пп 100	0			
1 мин		0,0001	0,0009	0,0012
4 мин		0,0001	0,0008	0,0010
8 мин		0,0000	0,0003	0,0005
5 hmf		0,0000	0,0003	0,0003
гипс		0,0023	0,0031	0,0040

Видно, что при введении 5 % ФГ, измельченного в течение 8 минут и обработанного 5-NMF, уменьшения массы не произошло, уменьшение массы контртела незначительно и не превышает погрешности измерения. Введение ФГ до 5 % практически не сказывается на износе контртела. При этом в композициях с гипсом при одинаковом процентном составе износ происходит значительно сильнее. Это объясняется тем, что в строительном гипсе присутствуют силикаты, окислы железа которых являются абразивными материалами [6]. Также надо заметить, что твёрдость ФГ по шкале Мооса 2, а силикатов, карбонатов 3–7. В ФГ данных соединений нет, т.к. сам процесс получения ФГ позволяет получать продукт без посторонних примесей. С увеличением времени измельчения происходит меньший износ. Это объясняется тем, что размер частичек становится меньше (рис. 3). Также интересно влияние смолы 5-NMF. Как видно, при вводе ФГ, обработанного 5-NMF, износ при одном и том же процентном соотношении ФГ/полимер и ФГ+5-NMF/полимер – меньше. Механизм этого явления заключается в выполнении 5-NMF роли внешней смазки, которая, как и любая смазка, уменьшает трение и износ контактирующих тел.

Поэтому износ шнековой пары экструдера будет минимальным, что является значительным положительным фактором.

Выводы

1. Поскольку ФГ является белым порошкообразным веществом, его можно применять в качестве наполнителя для полимерных изделий.
2. Поскольку это отход производства, то цена на ФГ будет всегда невысокая.
3. Разрывные нагрузки композитов при использовании ФГ больше, чем при использовании гипса.
4. Использование ФГ будет приводить к незначительному износу оборудования, что является хорошим экономическим и технологическим фактором.
5. Для применения ФГ в промышленных масштабах не требуется его значительного измельчения. Достаточно быстрого, мало затратного измельчения, т.к. дальнейшее измельчение не приводит к увеличению разрывных характеристик.
6. Обработка ФГ 5-NMF позволяет увеличить разрывную характеристику, что очень важно при производстве изделий, эксплуатирующихся в условиях нагрузки (стропы, канаты, верёвки и др.).

Библиография

1. Борукаев Э.Т., Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Кушхов Э.М. Полимерные композитные материалы на основе вторичного ПММА для ортопедической стоматологии // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2018. Т. 8, № 4. С. 19–23.
2. Жирикова З.М., Алоев В.З., Гавашели Г.Ш. Экологические проблемы применения полимерных материалов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2018. Т. 8, № 2. С. 65–69.
3. Дормешкин О.Б., Гаврилюк А.Н., Черчес Г.Х. Влияние видов фосфатного сырья на технологический процесс производства экстракционной фосфорной кислоты и комплексных удобрений // Труды БГТУ. 2013. № 3. С. 71–76.
4. Гурбанова З.Р., Гумбатов М.О., Гурбанов Э.А. Получение гранулированного фосфорного удобрения, обогащенного микроэлементами // Проблемы современной науки и образования. 2017. № 6. С. 17–19.
5. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / под ред. Р.Ф. Гроссмана // Санкт-Петербург: НОТ. 2009. С. 195–2014.
6. Медведев Р.П., Шабельская Н.П., Егорова М.А., Салиев А.Н., Клушин В.А. Применение фосфогипса в качестве наполнителя для полимерных композиций // Вестник Казанского Технологического университета. 2020. Т. 23, № 1. С. 68–73.
7. Клушин В.А., Галкин КИ., Кашпарова В.П., Криводаева Е.А., Кравченко О.А., Смирнова Н.В., Чернышев В.М., Анаников В.П. Технологические основы переработки фруктозы в соединение-платформу-5-гидроксиметилфурфурол высокой чистоты // Журнал органической химии. 2016. Т. 52, № 6. С. 783–787.
8. Медведев Р.П., Шабельская Н.П. Влияние мелового концентрата на физико-механические свойства полипропиленовой нити // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: сборник материалов XV Сеждународной научно-практической конференции. 3–7 июля 2019. П. Эльбрус. С. 280–281.

УДК 678.674(043)

ДДТ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭФИРКЕТОНОВ

¹Чуков Н.А.*, ¹Бородулин А.С., ²Козлова Е.Е., ³Васильева С.В., ³Беданокров А.Ю.

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

²АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»

³АО «ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований»

*chucov83@mail.ru

Рассмотрены возможности использования производных ДДТ в качестве мономеров при синтезе полиэфиркетонов. Покупены новые полиэфиркетоны, и изучены некоторые их свойства.

Ключевые слова: полиэфиркетон, теплостойкость, термостойкость, акцепторно-каталитическая поликонденсация, высокотемпературная поликонденсация.

DDT AND ITS DERIVATIVES AS PROSPECTIVE MONOMERS FOR THE PRODUCTION OF POLYESTER KETONES AND POLYETHER KETONES

¹Chukov N.A., ¹Borodulin A.S., ²Kozlova E.E., ³Vasilieva S.V., ³Bedanokov A.Yu.

¹Moscow State Technical University

²JSC «VNIKhT»

³SSC RF TRINITY

The possibilities of using DDT derivatives as monomers in the synthesis of polyether ketones are considered. New polyether ketones have been studied, and some of their properties have been studied.

Keywords: polyether ketone, heat resistance, thermal resistance, acceptor-catalytic polycondensation, high-temperature polycondensation.

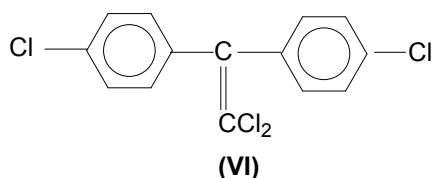
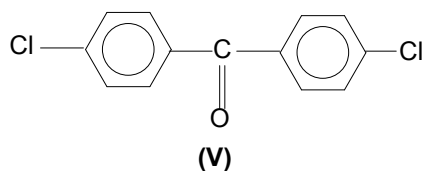
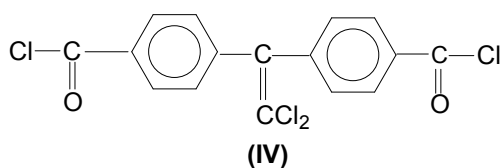
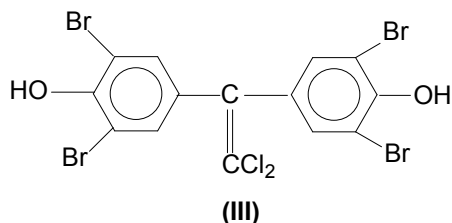
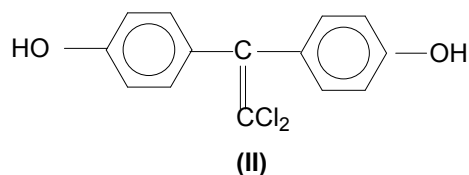
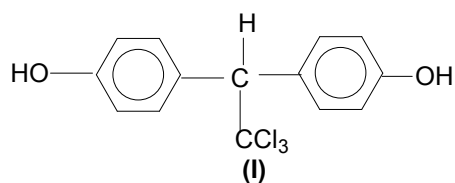
Количество новых полимеров в мире с каждым годом увеличивается. Успех химии полимеров во многом зависит от сырьевой базы, в частности от используемых мономеров. При синтезе поликонденсационных полимеров часто используют бисфенолы. Интерес к таким соединениям обусловлен тем, что многие бисфенолы легко образуются из недорогих исходных веществ. Такие соединения обладают высокой реакционной способностью, и на их основе простыми способами можно получить высокомолекулярные линейные и сшитые полимеры. Тем не менее ассортимент мономеров используемых при производстве, в частности простых и сложных полиэфиров, даже в развитых странах невелик.

Дихлордифенилтрихлорметилметан, известный под названием ДДТ, до недавнего времени находил применение в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями. Как известно, это очень стойкое соединение, способное накапливаться в жировых тканях человека и животных, в окружающей среде, загрязнять ее и нарушать биологическое равновесие в природе. В связи с чрезмерной устойчивостью к биоразложению в окружающей среде применение ДДТ в сельском хозяйстве наиболее развитых стран запрещено (в России с 1970 года). Запрет ДДТ в мировом масштабе в качестве инсектицида поставил человечество перед необходимостью поиска другого применения.

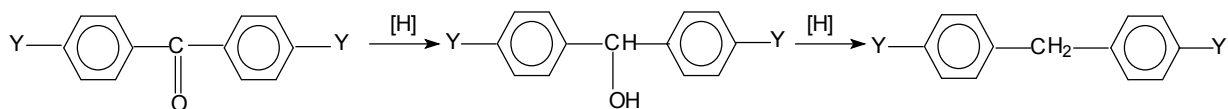
Поскольку до настоящего времени указанные вещества имеются на складах в огромных количествах и создают реальную экологическую угрозу окружающей среде, то любые варианты их утилизации заслуживают пристального внимания. Получение различных мономеров из дихлордифенилтрихлорметилметана с целью их дальнейшего использования в качестве мономеров при синтезе термо- и огнестойких полиэфиров является в этом плане весьма перспективным [1–7].

В работах [8, 9] представлены обзоры, посвященные основным способам получения конденсационных мономеров на основе хлораля с бензолом, толуолом, фенолом, анизолом и галогенбензолами, способам получения новых мономеров, пригодных для синтеза новых полиарилатов, поликарбонатов, полисульфонов, полиэфиркетонов и ряда других полиэфиров; предложены перспективные способы утилизации некоторых хлорорганических инсектицидов. Из хлораля и дихлордифенилтрихлорметилметана (ДДТ) получены различные соединения, являющиеся перспективными мономерами при синтезе различных полиэфиров.

Среди соединений, представляющих интерес в качестве мономеров для получения различных полиэфиркетонов, следует отметить 2,2-ди(4-оксифенил-1,1,1)-трихлорэтан (**I**), 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен (**II**) и его тетрабромированное производное 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен (**III**), дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксиифенил)этилена (**IV**), 4,4'-дихлордифенилкетон (**V**), 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этилен (**VI**) и другие.

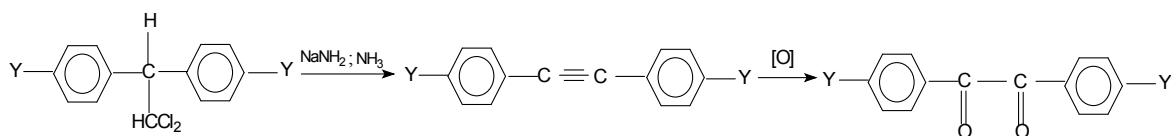


Полученные таким образом диарилкетоны могут быть восстановлены до соответствующих бензгидролов и диарилметанов:



В качестве восстановителей диарилкетонов в бензгидролы используются амальгама натрия и LiAlH_4 ; восстановление диарилкетонов в диарилметаны успешно осуществляется каталитическим гидрированием с использованием в качестве катализаторов Pd/C или никеля Ренея.

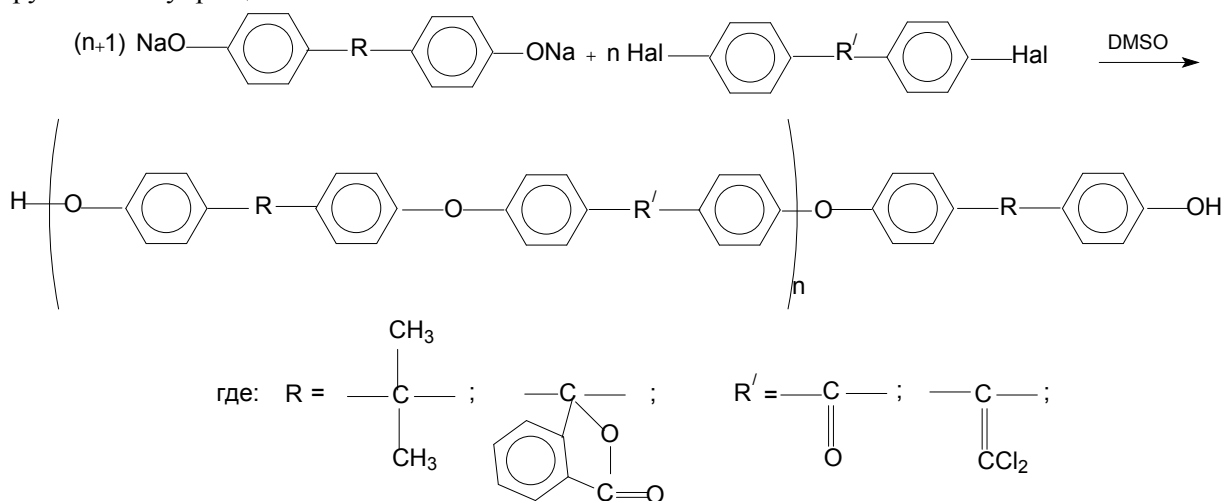
Определенный интерес представляют также бензилы:



На основе представленных мономеров, а также в сочетании этих мономеров с широко используемыми бисфенолами, диалогенидами и дихлорангидридами фталевых кислот методом акцепторно-каталитической поликонденсации в среде хлорированных органических растворителей получены различные полиэфирсульфоны, полиэфирарилаты, полиэфиркарбонаты и полиэфиркетоны [10–17].

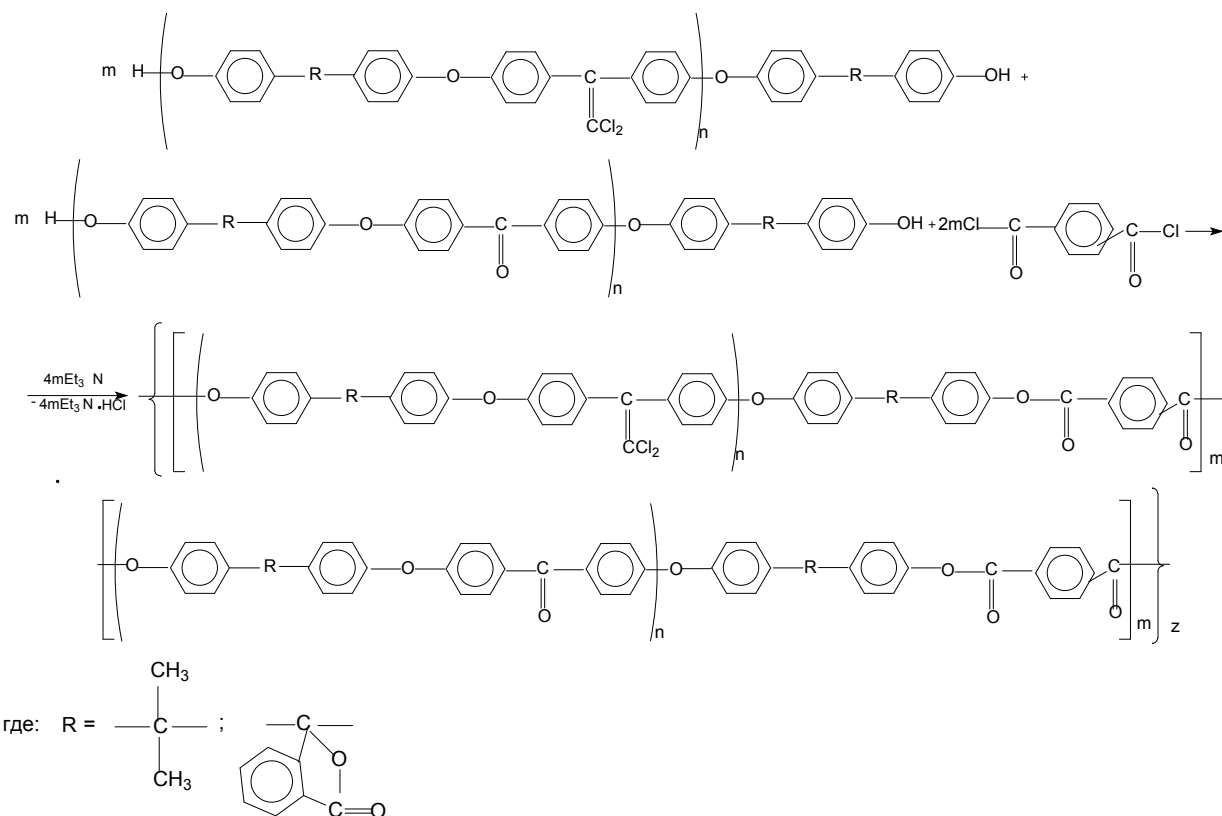
Учитывая перспективность данных мономеров для синтеза ароматических полиэфиркетонов, синтезированы новые ароматические полиэфиры, содержащие, кроме кето-групп, и другие группы.

С этой целью предварительно синтезированы различные олигокетоны и галогенсодержащие олигоэфиры на основе общих закономерностей реакции нуклеофильного замещения и определенных требований при получении форполимеров с определенными концевыми функциональными группами по упрощенным схемам:



Данные олигомеры в дальнейшем использованы при получении новых сополиэфиркетонов.

Синтез сополиэфиркетонов проводили методом акцепторно-каталитической поликонденсации при нижеследующих условиях: растворитель 1,2-дихлорэтан; катализатор триэтиламин; время 50–60 минут; температура 23–25 °С.



ПЭК хорошо растворимы в хлорированных органических растворителях, из которых методом полива образуют прозрачные, прочные и гибкие пленки.

Структуры синтезированных олиго- и полиэфиркетонов подтверждены соответствующими методами. Полиэфиркетоны получают с количественным выходом и высокими молекулярными массами (40–100 тыс.)

Некоторые свойства ПЭК представлены ниже в таблице.

Таблица

Термические свойства полиэфиркетонов

Полиэфиркетоны на основе:	ТГА, °С			Температура, °С	
	2 %	10 %	50 %	стеклования	текучести
ОЭ-1Д +ОК-1Д	365	430	555	195	245
ОЭ-10Д+ОК-10Д	380	465	570	180	220
ОЭ-20Д+ОК-20Д	390	510	585	175	210
ОЭ-1Ф + ОК-1Ф	395	425	575	220	280
ОЭ-10Ф+ ОК-10Ф	400	450	580	215	255
ОЭ-20Ф+ ОК-20Ф	410	460	590	210	250

Полученные полимеры характеризуются высокими показателями значений молекулярной массы, тепло-, огне- и термостойкости, разрывной прочности (более 100 МПа), ударной вязкости, работоспособности при высоких термических условиях эксплуатации (200 °С в течение 1000 и более часов). Полученные полиэфиркетоны и композиции на их основе могут найти широкое применение в различных отраслях техники, а методы утилизации ДДТ перспективны в направлении оздоровления окружающей среды.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18075 мк «Создание методов синтеза и исследование влияния структуры и соотношения компонентов на свойства термостойких не менее 200 °С термопластичных связующих классов полиарилэфиркетонов и полиэфиримидов, в том числе на основе дихлорбензофенона (при пониженных температурах) для создания связующих для пропитки стеклянных и углеродных армирующих наполнителей».

Библиография

1. Сибриков С.Г., Казин В.Н., Копейкин В.В. и др. Строение, анализ и применение производных ДДТ (Обзор). Ярославль: Яросл. ун-т, 1986. 23 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ. г. Черкассы 23.09.1986, № 1135-хп.
2. Кештов М.Л. Ароматические конденсационные мономеры и полимеры на основе производных хлораля: дисс. ... д-ра хим. наук. М., 2002. 361 с
3. Кумыков Р.М., Мирзова Ф.Б., Русанов А.Л. Полинафтоилбензимидазолы на основе ароматических тетраминнов – производных хлораля и ДДТ // Современные наукоемкие технологии. 2005. № 3. С. 35–36.
4. Rusanov A.L., Bulychева E.G., Kazakova G.V., Kopeikin V.V., Kazin V.V., Sibrikov S.G., Keshtov M.L., Mikitaev A.K. Synthesis of polyimides based on 3,3'-diamino-4,4'-bis(dimethylamino)benzophenone // Polymer Science. Series B. 1997. T. 39, N 1-2. С. 38–40.
5. Казин В.Н., Сибриков С.Г., Кузин М.Б. Кинетика реакции дегидрохлорирования 1,1,1-трихлор-2,2-дифенилэтана с нитритом натрия в апротонных диполярных растворителях // Башкирский химический журнал. 2013. Т. 20, № 1. С. 58–60.
6. Кумыкова З.З., Кумыков Б.А., Бабгоева А.Г., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. ДДТ и его производные. Перспективы использования в качестве мономеров для поликонденсации // Химия и экология-2015: мат. Междунар. научно-практ. конф. Уфа: УГНТУ, 2015. С. 340–342.
7. Промышленные хлорорганические продукты: справочник / под ред. Л.А. Ошина. М.: Химия, 1978. 656 с.

8. Мельников Н.Н. Набоков В.А., Покровский Е.Л. ДДТ – свойства и применение. М.: Химия, 1997. 206 с.
9. Инаркиева З.И., Султыгова З.Х., Саламов А.Х., Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Конденсационные мономеры на основе хлораля // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. Т. VIII, № 1, 2018. С. 39–42.
10. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Инаркиева З.И., Султыгова З.Х., Барокова Е.Б., Бесланеева З.Л. Конденсационные мономеры для синтеза простых и сложных полиэфиров // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2019. Т. 9, № 1. С. 52–58.
11. Сибриков С.Г. Синтез и реакционная способность производных 1,1,1-трихлор-2, 2-бис(4-хлорфенил)этана: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1991. 20 с.
12. Саркисян Г.Б. Простые ароматические полиэферы на основе дифторароматических производных хлораля, содержащих ацетиленовые, α -дикетонные и гетероциклические группы: дисс. ... канд. хим. наук. М. 2001. – 140 с.
13. Патент на изобретение RUS 2621351 31.08.2015. Мономер для получения поликонденсационных полимеров. Бажева Р.Ч., Бажев А.З., Хараев А.М., Инаркиева З.И.
14. Патент на изобретение RUS 2605554 28.07.2015. Мономер для поликонденсации. Бажева Р.Ч., Бажев А.З., Хараев А.М., Инаркиева З.И., Барокова Е.Б.
15. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Лукожев Р.В., Инаркиева З.И., Барокова Е.Б. Синтез и свойства полиарилэнэфиркетонов на основе некоторых производных хлораля // Пластические массы. 2014. № 5–6. С. 24–28.
16. Kalinnikov A.N., Borodulin A.S., Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Balkarova S.B., Kharaeva R.A. Polyetherketones based on 1,1-dichloro-2,2-di(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl) ethylene // Key Engineering Materials. 2019. Т. 816 KEM. С. 302–306.
17. Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Borodulin A.S., Salamov A.Kh. Synthesis and properties of soluble aromatic polyetheretherketones // Systematic Reviews in Pharmacy. 2020. Т. 11, № 6. С. 315–321.

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ КОЛЬЦЕОБРАЗНЫХ СТРУКТУР УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (НАНОВОЛОКОН) В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

¹Чуков Н.А., ²Дубовицкая Л.Л., ³Долбин И.В. *, ³Козлов Г.В., ³Башоров М.Т.

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

²Российский государственный университет туризма и сервиса

³Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*i_dolbin@mail.ru

Исследована кинетика формирования кольцеобразных структур углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерной матрице нанокмпозитов в рамках фрактального анализа. Показано, что этот процесс определяется степенью неоднородности среды формирования.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки (нановолокна), структура, кинетика формирования, неоднородность, переработка, фрактальный анализ.

A KINETICS OF FORMATION OF ANNULAR STRUCTURES OF CARBON NANOTUBES (NANOFILAMENTS) IN POLYMER NANOCOMPOSITES

¹Chukov N.A., ²Dubovitskaya L.L., ³Dolbin I.V., ³Kozlov G.V., ³Bashorov M.T.

¹Moscow State Technical University

²Russian State University of Tourism and Service

³Kabardino-Balkarian State University

A kinetics of formation of annular structures of carbon nanotubes (nanofilaments) in polymer matrix of nanocomposites was studies within the frameworks of fractal analysis. It has been shown that this process is defined by inhomogeneity degree of formation media.

Keywords: carbon nanotube (nanofilament), structure, formation kinetics, inhomogeneity, processing, fractal analysis.

Введение. Как известно [1], углеродные нанотрубки (нановолокна) обладают очень высоким продольным модулем упругости (1000–2000 ГПа) и низкой поперечной жесткостью. Эти факторы совместно с большим отношением длина/диаметр (высокой степенью анизотропии), характерным для указанных нанонаполнителей, приводят к формированию ими кольцеобразных структур, внешне похожих на макромолекулярные клубки [2, 3]. Это обстоятельство уже отмечалось в литературе. Так, авторы [2] предположили, что кольцеобразные структуры углеродных нанотрубок можно рассматривать как макромолекулярные клубки в полуразбавленных растворах. Авторы [4] использовали формулу Флори для стержнеобразных макромолекул в случае определения порога перколяции углеродных нанотрубок в полимерных нанокмпозитах. Тем не менее такие примеры являются достаточно редкими и не носят систематический характер.

Очевидно, что процесс формирования кольцеобразных структур углеродных нанотрубок (нановолокон) не может быть мгновенным хотя бы в силу достаточно высокой вязкости расплава полимера, в котором эти структуры формируются. Следовательно, указанный процесс занимает определенный промежуток времени, ввиду чего становится необходимым исследование его кинетики. Поэтому целью настоящей работы является исследование кинетики формирования кольцеобразных структур углеродных нанотрубок (нановолокон) в рамках фрактальной кинетики аналогичных процессов [5–7].

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 $\sim (2-3) \times 10^5$ 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 таунита 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 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 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 (Тайвань) 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 проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000 производства ФРГ при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Результаты и обсуждение. Радиус кольцеобразных структур УНТ (УНВ) $R_{\text{УНТ}}$ можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [8]:

$$\phi_n = \frac{\pi L_{\text{УНТ}} r_{\text{УНТ}}^2}{(2R_{\text{УНТ}})^3}, \quad (1)$$

где ϕ_n – объемное содержание нанонаполнителя; $L_{\text{УНТ}}$ и $r_{\text{УНТ}}$ – длина и радиус углеродной нанотрубки (нановолокна) соответственно.

Величина ϕ_n рассчитывалась согласно известной формуле [9]:

$$\phi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (2)$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя; ρ_n – его плотность, оцениваемая для наночастиц следующим образом [9]:

$$\rho_n = 188(D_{\text{УНТ}})^{1/3}, \text{ кг/м}^3, \quad (3)$$

где $D_{\text{УНТ}}$ – диаметр углеродной нанотрубки (нановолокна), который дается в нм.

Наиболее точно структуру кольцеобразных формирований УНТ (УНВ) можно охарактеризовать с помощью ее фрактальной размерности D_f , которая является истинной структурной характеристикой, поскольку она описывает распределение элементов кольцеобразных формирований УНТ (УНВ) в пространстве [9]. Расчет величины $R_{\text{УНТ}}$ согласно уравнению (1) показал ее снижение по мере роста ϕ_n . При наибольших из использованных значений ϕ_n , соответствующих $W_n=3,0$ масс. %, указанные зависимости имеют тенденцию выхода на асимптотическую ветвь, что предполагает достижение кольцеобразными структурами УНТ или УНВ своих минимальных значений $R_{\text{УНТ}}$. По аналогии с макромолекулярными клубками это означает достижение максимально плотной кольцеобразной структуры с максимальным предельным значением ее фрактальной размерности $D_f(D_f^{np})$, которая определяется согласно уравнению [10]:

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

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$). Для $d=3$ величина $D_f^{np}=2,286$.

Далее для оценки величины D_f можно использовать модель необратимой агрегации, которая описывает процессы полимеризации (формирование макромолекулярного клубка) и дает следующее соотношение для определения радиуса агрегата частиц R_{agp} [11]:

$$R_{aep} \sim c_0^{-1/(d-D_f)}, \quad (5)$$

где c_0 – исходная концентрация агрегирующихся частиц.

Коэффициент в соотношении (5) можно определить при следующих условиях: $R_{aep}=R_{УНТ}$, $c_0=\varphi_n$ и $D_f=D_f^{np}$. Значения $R_{УНТ}$ и φ_n приняты для $W_n=3,0$ масс. %. Согласно указанному соотношению, величина D_f растет по мере увеличения φ_n (снижения $R_{УНТ}$) от 1,91 до 2,29 для нанокмпозитов ПП/УНТ и от 1,76 до 2,21 для нанокмпозитов ПП/УНВ.

Как известно [5], скорость процесса во фракталоподобной среде ϑ описывается следующим уравнением:

$$\vartheta \sim t^{-h}, \quad (6)$$

где t – продолжительность процесса; h – показатель неоднородности среды ($0 < h < 1$), обращающийся в нуль только для однородных образцов [5].

Величина h рассчитывается согласно уравнению [12]:

$$h = \frac{D_f - 1}{2}. \quad (7)$$

На *рис. 1* приведены зависимости $R_{УНТ}$ от скорости процесса формирования кольцеобразных структур УНТ (УНВ) ϑ для рассматриваемых нанокмпозитов.

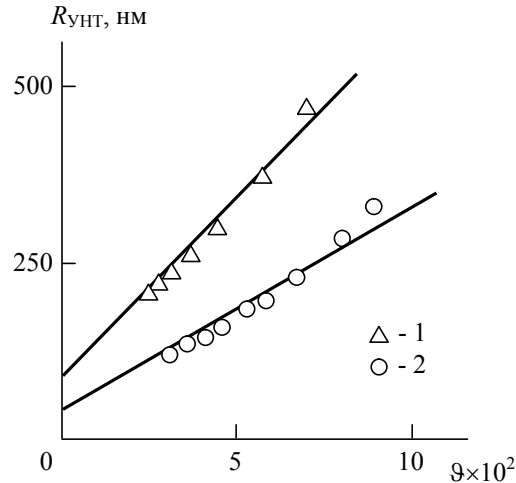


Рис. 1. Зависимости радиуса кольцеобразных структур УНТ (УНВ) $R_{УНТ}$ от скорости их развертывания ϑ для нанокмпозитов ПП/УНТ (1) и ПП/УНВ (2)

Как и следовало ожидать, увеличение скорости процесса ϑ приводит к росту $R_{УНТ}$, т.е. величина ϑ характеризует не сворачивание УНТ (УНВ) в кольцеобразные структуры, а их разворачивание. Зависимость $R_{УНТ}(\vartheta)$ можно аналитически выразить следующими эмпирическими уравнениями:

$$R_{УНТ} = 90 + 5,0 \times 10^3 \vartheta \quad (8)$$

для углеродных нанотрубок и

$$R_{УНТ} = 45 + 2,70 \times 10^3 \vartheta \quad (9)$$

для углеродных нановолокон. Параметры t в уравнении (6) и $R_{УНТ}$ в уравнениях (8) и (9) выражены в с и нм соответственно.

Отметим, что минимальная величина $R_{УНТ}$ согласно уравнениям (8) и (9), равна примерно $2D_{УНТ}$ при $\vartheta=0$, поскольку по очевидным причинам условие $R_{УНТ}=0$ невозможно. Максимальная величина $R_{УНТ}$ в случае однородных сред ($h=0$) равна 5090 нм для УНТ и 2745 нм для УНВ.

Поскольку показатель неоднородности среды h рассчитан по значениям размерности D_f (уравнение (7)), то следует ожидать, что изменение h обусловлено вариацией содержания нанонапол-

нителя, т.е. величиной ϕ_n . На рис. 2 приведены зависимости $h(\phi_n^{1/3})$ (такая форма указанных зависимостей выбрана с целью их линеаризации), которые подтверждают сделанное предположение.

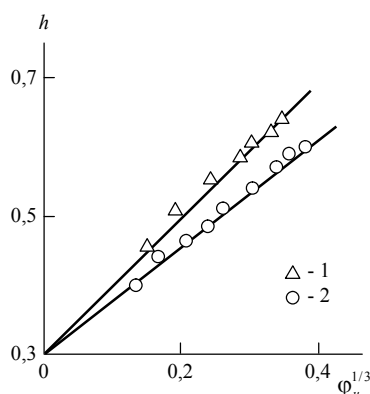


Рис. 2. Зависимости показателя неоднородности h от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокомпозитов ПП/УНТ (1) и ПП/УНВ (2)

Как следует из данных рис. 2, наблюдается рост неоднородности среды по мере увеличения содержания УНТ (УНВ), причем условие однородности ($h=0$) не достигается даже при $\phi_n=0$, т.е. для полимерного расплава. Зависимость h от ϕ_n аналитически описывается следующими эмпирическими уравнениями:

$$h = 0,325 + 0,9\phi_n^{1/3} \quad (10)$$

для углеродных нанотрубок и

$$h = 0,325 + 0,7\phi_n^{1/3} \quad (11)$$

для углеродных нановолокон.

Величина h для предельно неоднородной среды ($h=1,0$) достигается при $\phi_n=0,422$ ($W_n=28$ масс. %) для УНТ и при $\phi_n=0,897$ ($W_n=49$ масс. %) для УНВ.

На рис. 3 приведена кинетика изменения $R_{\text{УНТ}}$ со временем переработки t , рассчитанная согласно уравнениям (8) и (9) для нанокомпозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ соответственно, при $h=\text{const}=0,51$.

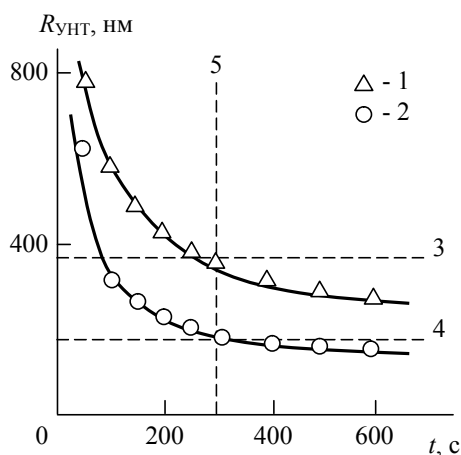


Рис. 3. Зависимости радиуса кольцеобразных структур $R_{\text{УНТ}}$ от времени переработки t при $h=\text{const}=0,51$ для нанокомпозитов ПП/УНТ (1) и ПП/УНВ (2); величины $R_{\text{УНТ}}$, рассчитанные согласно уравнению (1), для УНТ (3) и УНВ (4); 5 – реальное время переработки $t=300$ с

Как можно видеть, наблюдается существенное (примерно в 3 раза) снижение $R_{\text{УНТ}}$ по мере роста времени переработки от 50 до 600 с. В реальности это снижение будет еще больше, поскольку снижение $R_{\text{УНТ}}$ приводит к росту D_f и, как следствие, увеличению h . Так, при $t=600$ с это снижение по сравнению с данными рис. 3 будет составлять $\sim 10\%$. Отметим характерную особенность графиков рис. 3, где горизонтальными штриховыми линиями 3 и 4 указаны значения $R_{\text{УНТ}}$, расчи-

танные согласно уравнению (1) для $h=0,51$ для УНТ ($\varphi_n=0,0075$) и УНВ ($\varphi_n=0,0182$) соответственно, а вертикальная штриховая линия 5 указывает реальное время переработки $t=300$ с. Из сравнения этих данных следует, что, по существу, уравнение (1) дает асимптотические значения $R_{\text{УНТ}}$.

Сочетание уравнений (8) и (10), (9) и (11) попарно позволяет получить зависимости $R_{\text{УНТ}}$ только от объемного содержания нанонаполнителя φ_n :

$$R_{\text{УНТ}} = 90 + 5,0 \times 10^3 t^{-(0,325+0,9\varphi_n^{1/3})} \quad (12)$$

для углеродных нанотрубок и

$$R_{\text{УНТ}} = 45 + 2,7 \times 10^3 t^{-(0,325+0,7\varphi_n^{1/3})} \quad (13)$$

для углеродных нановолокон, где $R_{\text{УНТ}}$ дается в нм, t – в с.

На *рис. 4* приведено сравнение зависимостей $R_{\text{УНТ}}(\varphi_n)$, полученных экспериментально и рассчитанных согласно уравнениям (12) и (13) для нанокомпозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ соответственно.

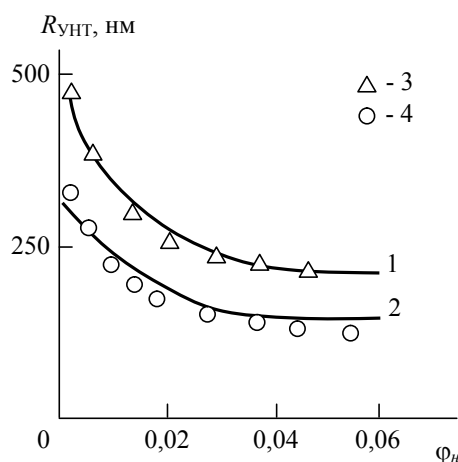


Рис. 4. Сравнение зависимостей радиуса кольцеобразных структур УНТ (УНВ) $R_{\text{УНТ}}$ от объемного содержания нанонаполнителя φ_n , рассчитанных согласно уравнениям (12) (1), (13) (2) и (1) (3, 4) для нанокомпозитов ПП/УНТ (1, 3) и ПП/УНВ (2, 4)

Как следует из данных *рис. 4*, получено достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет $\sim 8\%$).

Выводы. Результаты настоящей работы показали, что кинетика формирования кольцеобразных структур углеродных нанотрубок (нановолокон) определяется степенью неоднородности среды, в которой формируются структуры нанотрубок. В свою очередь, указанная степень неоднородности определяется содержанием нанонаполнителя. Увеличение времени переработки нанокомпозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ приводит к существенному снижению радиуса кольцеобразных структур нанонаполнителя и, следовательно, к ухудшению свойств нанокомпозитов.

Библиография

1. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных нанотрубок // Успехи физических наук. 2007. Т. 177, № 3. С. 223–274.
2. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // Macromolecules. 2007. V. 40, N 24. P. 8501–8517.
3. 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.

4. Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Иржак В.И., Рябенко А.Г., Лесничая В.А., Зверева Г.И., Крестинин А.В. Эпоксисаминные композиты со сверхмалыми концентрациями однослойных углеродных нанотрубок // *Высокомолек. соед. А.* 2011. Т. 53, № 6. С. 897–906.
5. Копельман Р. Динамика экситонов, напоминающая фрактальную: геометрический и энергетический беспорядок // *Фракталы в физике* / под ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти. М.: Мир, 1988. С. 524–527.
6. Козлов Г.В., Долбин И.В. Влияние реального уровня анизотропии углеродных нанотрубок на степень усиления полимерных нанокомпозитов // *Известия высших учебных заведений. Физика.* 2017. Т. 60, № 6. С. 72–76.
7. Козлов Г.В., Долбин И.В. Фрактальная модель структуры нанонаполнителя и ее влияние на степень усиления нанокомпозитов полиуретан/углеродные нанотрубки // *Прикладная механика и техническая физика.* 2018. Т. 59, № 3 (349). С. 141–144.
8. Bridge B. Theoretical modeling of the critical volume fraction for percolation conductivity of fibre-loaded conductive polymer composites // *J. Mater. Sci. Lett.* 1989. V. 8, N 2. P. 102–103.
9. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
10. Family F. Fractal dimension and grand universality of critical phenomena // *J. Stat. Phys.* 1984. V. 36, N 5/6. P. 881–896.
11. Шогенов В.Н., Козлов Г.В. Фрактальные кластеры в физико-химии полимеров. Нальчик: Полиграфсервис и Т, 2002. 268 с.
12. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E. Fractal physical chemistry of polymer solutions // *Polymer Research J.* 2007. V. 1, N 1/2. P. 167–210.

Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»

Для публикации в журнале «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» принимаются статьи на русском или английском языках, содержащие результаты актуальных фундаментальных и прикладных исследований, передовых наукоемких технологий, научных и научно-методических работ.

1. Основные документы, необходимые для публикации

1.1. Один экземпляр статьи в бумажном виде и на электронном носителе отдельным файлом (на диске); на наклейке диска (дискеты) (обязательно!) указываются фамилия автора (авторов) и название статьи.

1.2. Полные сведения об авторе (авторах) на русском и английском языках в бумажном виде и в электронном варианте, оформленном отдельным от статьи файлом, который включает в себя следующие данные:

- фамилия, имя, отчество (полностью) каждого автора;
- место работы (наименование организации), ученая степень, ученое звание, должность каждого автора;
- контактные телефоны, почтовый индекс и адрес, адрес электронной почты (e-mail) каждого автора.

1.3. Сопроводительное письмо на бланке учреждения, где выполнена работа.

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

1.5. Акт экспертизы о возможности опубликования в открытой печати – для физико-математических, химических, биологических, технических, экономических наук и науки о земле.

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

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

2. Правила оформления статьи

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

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

2.2. Статья должна включать:

- индекс УДК (универсальная десятичная классификация) в верхнем левом углу;
- название статьи (на русском и английском языках);
- фамилия, имя, отчество автора (авторов) (на русском и английском языках);
- реферат статьи (до 500 знаков) (на русском и английском языках);
- ключевые слова (5–7 слов на русском и английском языках);
- текст статьи, отражающий цель исследования, методы работы, собственно исследования, конкретные выводы;
- Литература (в библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте; номер источника в тексте указывается в квадратных скобках – автоматическая нумерация ссылок не допускается);
- подпись автора (авторов).

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

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

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

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

статья из книги, сборника, журнала

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

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

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

диссертации и авторефераты диссертаций

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

Вахромов Е.Е. Психологические особенности самоактуализации подростков с отклоняющимся поведением: автореф. дис... 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

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 83401000000

ОКЭВД 80.30.1

ОКОПФ 72

ОКФС 12

Банковские реквизиты:

Получатель:

ИНН 0711037537/ КПП 072501001

Отдел № 1 УФК по Кабардино-Балкарской Республике (0401 КБГУ л/с 20046X17540)

Банк получателя:

ГРКЦ НБ Кабардино-Балкарск. Респ. Банка России г. Нальчика

БИК 048327001

Р/с 40501810100272000002

КБК 00000000000000000130

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

Стоимость журнала по подписке, согласно Каталогу «Пресса России», с учетом расходов по доставке журнала по территории России, составляет 378 руб. (в т.ч. НДС).

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

ТОМ X, № 1, 2020

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

В печать 19.03.2020. Формат 60x84 ¹/₈.
Печать трафаретная. Бумага офсетная.
9,30 усл.п.л. 9,0 уч.-изд.л.
Тираж 1000 экз. Заказ № 8809.
Дата выхода в свет 25.03.2020.

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

Адрес типографии: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173,
Кабардино-Балкарский государственный университет.
Издательство КБГУ.