

ISSN 2308-1139

Том 65, Номер 5

Сентябрь - Октябрь 2023



Высокомолекулярные СОЕДИНЕНИЯ

Серия Б

Химия полимеров

www.sciencejournals.ru

Журнал теоретической и экспериментальной
химии и физики высокомолекулярных соединений



СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, номер 5, серия Б, 2023

ОБЗОРЫ

Силиконы в косметике

*Е. В. Иванова, Е. О. Миняйло, М. Н. Темников, Л. Г. Мухторов,
Ю. М. Атрощенко*

323

КОМПОЗИТЫ

Влияние кристаллической структуры на комплекс физико-механических характеристик композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена

*А. С. Заболотнов, С. С. Гостев, И. А. Маклакова, А. В. Бакиров,
Л. А. Новокшинова, А. А. Киясов*

341

Композитные волокна на основе гидратцеллюлозы, содержащие бор (III) как прекурсоры углеродных материалов

Ю. А. Егоров, Г. Н. Бондаренко, М. И. Виноградов, В. Г. Куличихин

347

Повышение трещиностойкости углепластиков на основе фталонитрилов введением нетканых полиамидных материалов

*И. В. Кутовая, Д. И. Полякова, Э. М. Эрдни-Горяев, Я. В. Липатов,
Е. С. Афанасьева, О. С. Морозов, А. В. Бабкин, А. В. Кепман*

363

Возможности применения гуанидинсодержащих органоминеральных комплексов в качестве биоцидных функциональных добавок для водно-дисперсионных полимерных материалов

*В. А. Герасин, М. В. Журина, В. В. Куренков, Д. И. Менделеев,
Д. Е. Оченков, К. К. Нтоо Муат*

372

Композиты на основе биоразлагаемых полимеров и слоистых структур

*А. В. Агафонов, В. А. Титов, А. В. Евдокимова, В. Д. Шibaева, А. С. Краев,
Н. А. Сироткин, А. В. Хлюстова*

384

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Исследование механизмов деградации полиэтилена при продолжительном воздействии естественных климатических факторов

Е. С. Петухова, А. Л. Федоров, А. Г. Аргунова

392

НЕКРОЛОГ

Тигер Роальд Павлович

3 марта 1937 г. — 8 ноября 2023 г.

403

УДК 541.64:547.1'128

СИЛИКОНЫ В КОСМЕТИКЕ¹

© 2023 г. Е. В. Иванова^a, Е. О. Миняйло^{a,b}, М. Н. Темников^{a,b,*},
Л. Г. Мухторов^a, Ю. М. Атрощенко^a

^aТулский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого
300026 Тула, пр. Ленина, 125, Россия

^bИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

*e-mail: temnikov88@gmail.com

Поступила в редакцию 17.03.2023 г.

После доработки 03.11.2023 г.

Принята к публикации 17.11.2023 г.

Исследовано структурное разнообразие кремнийорганических соединений, используемых в составах продуктов декоративных и уходовых косметических средств. Описаны уникальные физико-химические свойства силиконов, позволяющие задействовать их в качестве смягчающих и увлажняющих средств, эмульгаторов, пленкообразователей и регуляторов вязкости, антистатических и связующих веществ. Показаны механизмы действия силиконов различного строения, благодаря которым кремнийорганические соединения успешно применяют для придания косметике определенных свойств. Проведен сравнительный анализ эффективности силиконов в сравнении с природными соединениями, выполняющими аналогичные функции в составах косметических средств. Рассмотрен вопрос безопасности применения силиконов для здоровья человека.

DOI: 10.31857/S2308113923600077, EDN: CCDNYL

ВВЕДЕНИЕ

Силиконы представляют собой полимеры, содержащие повторяющиеся звенья, состоящие из атомов кремния и кислорода (Si–O–Si) в основной полимерной цепи и органических радикалов (Me, Et, Ph и другие) в боковой цепи. Силиконовые соединения были синтезированы еще в 60-х годах XIX века, однако, в серьезных промышленных масштабах их синтез начинается с 1940 года во многом благодаря работам E.G. Rochow [1, 2]. В нашей стране основной вклад в промышленное производство и применение силиконов внес К.А. Андрианов [3]. В настоящее время годовое мировое производство силиконов, в частности метилсилоксанов, уже превысило 10 млн тонн [4]. Силиконы обладают исключительными физико-химическими свойствами, такими как высокая термическая, химическая стабильность, биоинертность, малая зависимость физико-механических свойств от температуры. Это обуславливает их широкое применение в самых различных областях промышленности, например в строительстве, медицине, пищевой промышленности, автомобилестроении и других отраслях.

В последнее десятилетие силиконовые полимеры приобретают все большее значение в качестве ингредиентов косметических средств. Хотя история их применения ведет свое начало еще с

1960-х годов, когда были опубликованы первые патенты по использованию кремнийорганических соединений в составе губных помад [5–7]. Также в тот период времени активно изучается вопрос токсикологического воздействия силиконов на живые организмы. Многочисленные работы, обобщенные в книге М.Г. Воронкова “Кремний и жизнь” [8], продемонстрировали биологическую инертность большинства силиконов, что и послужило основой для их применения в косметической индустрии. В нашей стране, например, широко применяли силоксановые жидкости различных марок, хорошо совместимые с витаминами, эфирными маслами и другими видами косметического сырья [9, 10]. Эти соединения входили в состав губных помад, увлажняющих и защитных кремов. Так, например, защитный крем для ухода за кожей рук “Силиконовый”, представленный отечественной фабрикой “Свобода”, и сегодня выпускается и пользуется спросом [11].

В настоящее время мировой рынок косметики увеличивается с каждым годом и по данным “AdIndex Market” составляет уже более 450 млрд долларов. Растущая популярность силиконов в косметической продукции в последние годы во многом связана с продолжающимися исследованиями их уникальных функций. Глубокое понимание свойств силиконов в сочетании с возросшей способностью специалистов модифицировать соединения, а также получать силиконы самых разнообразных архитектурных форм [12–14]

¹ Примечание. Статья подготовлена для номера, посвященного 100-летию А.А. Жданова.

Таблица 1. Типы силиконов в зависимости от структуры звеньев

Обозначение звена	Особенности строения	Структурная формула
M	Монозамещенные (один атом кислорода на атом кремния)	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-Si-O\sim \\ \\ R \end{array}$
D	Дизамещенные (два атома кислорода на атом кремния)	$\begin{array}{c} R \\ \\ \sim O-Si-O\sim \\ \\ R \end{array}$
T	Тризамещенные (три атома кислорода на атом кремния)	$\begin{array}{c} R \\ \\ \sim O-Si-O\sim \\ \\ O \\ \\ \sim O-Si-O\sim \\ \\ O \\ \\ \sim O-Si-O\sim \\ \\ O \end{array}$
Q	Тетразамещенные (четыре атома кислорода на атом кремния)	$\begin{array}{c} R \\ \\ \sim O-Si-O\sim \\ \\ O \end{array}$

Примечание. R = H, Me, Ph, Vin, Allyl и т.д.

приводит к более эффективному использованию данных соединений в различных косметических средствах. В частности, силиконы и их производные применяют в качестве смягчающих, увлажняющих, поверхностно-активных (эмульгаторы), антистатических и связующих веществ, как пленкообразователи, пеногасители и регуляторы вязкости [15]. Особенно благоприятной, с точки зрения косметического применения и химической совместимости с кожей, является их физиологическая инертность. Силиконы также используют в средствах по уходу за волосами, гелях для душа, антиперспирантах и дезодорантах, средствах для бритья, декоративной косметике и т.д.

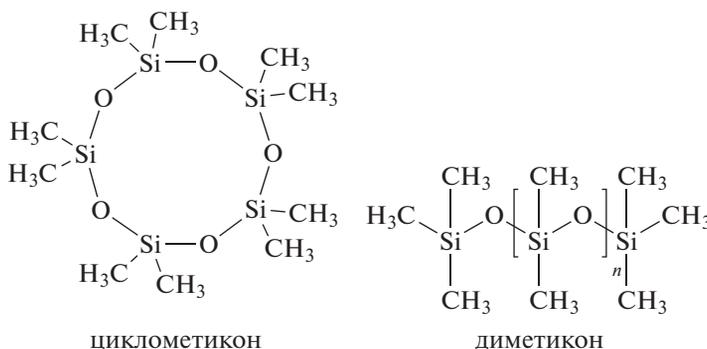
КЛАССИФИКАЦИЯ И СТРОЕНИЕ СИЛИКОНОВ

Термин “силикон” в косметической промышленности часто применяют по отношению к разнообразным ингредиентам, обладающим различной растворимостью и отличительными свой-

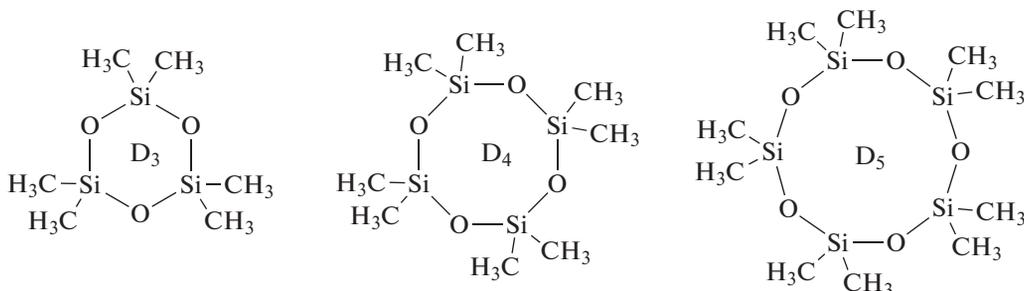
ствами. Их можно классифицировать следующим образом: силаны; гидроксилсодержащие соединения (силанолы); циклические диорганосилоксаны; линейные полиорганосилоксаны; сополимеры и силсесквиоксаны [16].

Для удобства в химии силиконов существует собственный “язык”, разработанный Альфредом Стоком в 1964 году. Данная номенклатура построена с использованием букв M, D, T, Q и основана на типе групп, составляющих остов молекулы. В табл. 1 приведена расшифровка упомянутых обозначений.

Наибольшее распространение в косметической продукции получили метилзамещенные силоксаны, известные как полидиметилсилоксаны. Они имеют два основных типа структур: линейную и циклическую [17, 18]. В качестве примера приведены структурные формулы двух самых известных силиконов – “циклометикон” и “диметикон” с циклическим и линейным строением соответственно:



Видно, что данные соединения образованы из звеньев типа D. При этом циклические соединения, как правило, так и называют D₃, D₄, D₅ и т.д., где индекс означает число D-звеньев в цикле.

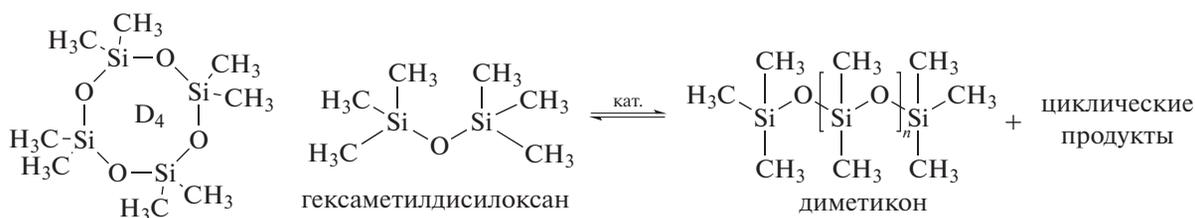


“Циклометикон” выделяют из смеси продуктов гидролиза диметилхлорсилана. Преобладающим продуктом является октаметилциклотетрасилоксан (D₄), в меньших количествах получают гексаметилциклотрисилоксан (D₃) и декаметилциклопентасилоксан (D₅). “Циклометикон” доступен в виде различных составов: либо чистые D₃, D₄ и D₅, либо более распространенная и дешевая смесь, содержащая 85% D₄ и 15% D₅. Однако в

Термин “циклометикон” относится к ряду циклических силиконовых соединений:

косметической индустрии наибольшее распространение получил именно “циклометикон” D₅, поскольку он обладает рядом преимущественных свойств для использования в косметике по сравнению с другими циклами [19, 20].

“Диметикон” представляет собой олигодиметилсилоксан, получаемый по реакции равновесной ионной полимеризации с раскрытием цикла D₄:



В качестве ограничителя роста цепи, как правило, применяют кремнийорганическое соединение гексаметилдисилоксан (ГМДС). Варьируя соотношение D₄ и ГМДС, можно получать “диметиконы” различной вязкости, что позволяет задействовать их в косметических средствах различного назначения.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ В КОСМЕТИЧЕСКОЙ ИНДУСТРИИ

Состав и структура кремнийорганических соединений весьма многообразны, что влечет за собой и огромное разнообразие физико-химических свойств этих соединений. Благодаря этому, их широко используют в различных областях человеческой деятельности. Косметическая индустрия не является исключением. Помимо “циклометикона” и “диметикона”, в косметических средствах применяют производные полидиметилсилоксана, содержащие при атоме кремния в основной цепи различные органические заместители и концевые функциональные группы, а также силиконы нелинейного строения. Одним из таких соединений является “фенилтриметикон”.

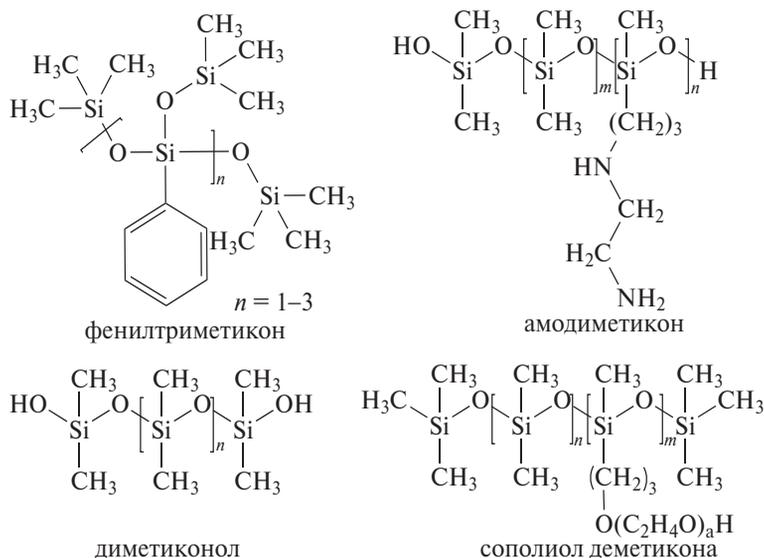
С химической точки зрения, “фенилтриметикон” представляет собой олигомерный фенилсилесквиоксан (Т-звено) с концевыми триметилсилильными (М-звено) группами. Его можно найти в составе кондиционеров для волос, солнцезащитных средств, декоративной косметики. Наличие в его структуре фенильных групп обеспечивает высокие значения показателя преломления [19], что придает волосам дополнительный блеск. Также фенильные группы обуславливают эффективность применения “фенилтриметикона” в составе санскринов [21]. Этот компонент обладает и термозащитными свойствами, т.е. защищает волосы при тепловом воздействии, таком как сушка феном, выпрямление волос и завивка. “Фенилтриметикон” уменьшает излишнее пенообразование в продукции для ухода за кожей и волосами, хорошо себя зарекомендовал в антиперспирантах в качестве агента, не допускающего образование белых пятен и разводов на одежде. Он входит в состав уходовых и декоративных средств всемирно известных компаний (“L’Oreal”, “Schwarzkopf” и других).

Еще один распространенный компонент косметических средств, в частности кондиционеров для волос, — “амодиметикон”. Он представляет

собой ПДМС, содержащий в своей структуре звенья с аминогруппами [19]. Их наличие способствует предотвращению деградации цвета волос, которое может возникнуть из-за воздействия УФ-излучения или частого мытья головы, а также обеспечению кондиционирующих свойств, сокращению времени высыхания без негативного воздействия на структуру и объем волос [22]. Средства, содержащие “амодиметикон” обладают еще и антистатическим эффектом. “Амодиметикон” входит в состав уходовых средств различных брендов компаний “Unilever”, “Астория Косметик”, “L’Oreal” и т.д.

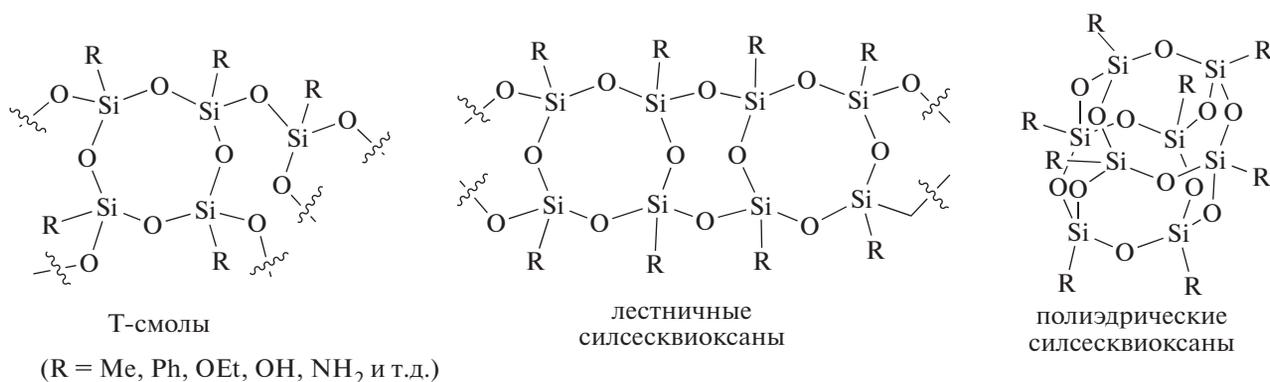
Также с точки зрения применения значимыми силиконами можно назвать “диметиконол”, который представляет собой полидиметилсилоксан

с концевыми гидроксильными группами, и “сополиол диметикона” — полидиметилсилоксан, содержащий полиоксиэтиленовые и (или) полиоксипропиленовые фрагменты в боковой цепи [23]. Данные соединения используют для улучшения смазывающего эффекта в более насыщенных и питательных продуктах для ухода за кожей, среди них ночные кремы или продукты после загара [24]. “Диметиконолы” образуют водостойкие пленки, которые могут продлевать действие средств по уходу за кожей, солнцезащитных или декоративных средств. Их можно встретить в продуктах компаний “Roche Holding”, “Natura Siberica”, “Payot”, “Clarins Fragrance Group”, “L’Oreal” и других:



В контексте данного обзора нельзя не упомянуть еще об одном уникальном классе кремний-органических соединений — полиэдрических олигосилсескквиоксанах (POSS/SSQs). Органосилсескквиоксаны (ОССВ) по определению являются соединениями общей формулы $[RSiO_{3/2}]_n$. Однако, эта формула не отображает большого разнообразия структур, которые могут образоваться при их синтезе в различных условиях реакции. Сил-

сесквиоксаны могут представлять собой неупорядоченные полимерные сетки, обычно называемые полиорганосилсескквиоксанами, также известными под названием “Т-смолы” [25]. В некоторых случаях формируются упорядоченные лестничные структуры. В контролируемых условиях могут быть получены четко определенные молекулярные олигомерные полиэдрические силсескквиоксаны (ПОСС):



Следует отметить, что простейшая форма ПОСС с атомом водорода при кремнии имеет ограниченное применение в косметике из-за ее низкой стабильности и растворимости [26]. Присоединение органических групп к ядру повышает растворимость ПОСС [27] и химическую стабильность, делая их более подходящими в качестве добавок к продуктам по уходу за кожей. Введение либо гидрофильных, либо гидрофобных групп может способствовать изменению липофильного баланса. Группы “R”, используемые как заместители при атоме кремния в ПОСС, могут включать четвертичный атом азота, цвиттерионные соединения и различные функциональные органические группы [28]. Таким образом, может быть получено большое количество соединений с различными свойствами [29], которые потенциально могут быть использованы в составах средств личной гигиены.

На данный момент нет статей, описывающих применение производных ПОСС в косметических средствах. Однако количество патентов косметических продуктов, содержащих производные ПОСС, в последние годы интенсивно растет. Самые ранние представленные патенты относятся к концу 60-х—началу 70-х годов XX века. В те годы лидерами по использованию кремнийорганических соединений были компании “General Electric (GE)” и “Dow Corning (DOW)” [30]. Уже тогда было понятно, что ПОСС в составе косметических продуктов способствует улучшению их качества, например в твердой декоративной косметике [31]. В начале 1990-х годов появились первые патентные заявки французской компании L’oreal [32]. Таким образом, производные ПОСС нашли применение в различных косметических продуктах — декоративная косметика, крема, лосьоны, солнцезащитные средства, уходовые средства для волос и ногтей [33].

Неупорядоченные структуры ОССВ типа “Т-смолы” также активно применяются в косметической индустрии, например пропилсилесквиоксан (ПССВ). Такое соединение является коммерчески доступным и производится компанией “Dow Corning” в виде дисперсии в силиконе или углеводородном растворителе под торговыми марками “DC670” (50% ПССВ/D₂) или “DC680” ID (72% ПССВ/изододекан) [34]. Впервые полипропилсилесквиоксановую смолу использовала компания “L’Oreal” в составах стойких тональных кремов [35]. Благодаря своей рыхлой сетчатой структуре и низкому значению температуры размягчения и стеклования [36–39], Т-смола липкая и образует когезивную клейкую пленку после высыхания. Кроме того, ПССВ диспергирована в растворителе, поэтому она действует как жидкое связующее вещество для пигментов и наполнителей в составе косметических средств, обеспечивая хорошую адгезию к коже. Таким образом, после испарения растворителя продукт об-

разуется на коже гладкую, гибкую и стойкую пленку. Т-смолы используют в декоративной косметике в таких продуктах, как губные помады, тени для век, подводки для глаз.

Еще одним классом кремнийорганических соединений, получившим признание в сфере производства декоративной косметики, выступают MQ-сополимеры, более известные как MQ-смолы. Название “MQ” происходит от его структуры, состоящей из моно- (M) и тетра- (Q) функциональных силоксановых фрагментов [40–46]. Смола MQ сама по себе является хрупкой и не может образовывать самостоятельную пленку, поэтому в составах, содержащих MQ, необходим пластификатор. Смолы MQ обеспечивают косметике исключительную износостойкость и адгезию благодаря их низкой свободной поверхностной энергии, аналогичной свободной поверхностной энергии кожи человека. Применение MQ-смол в косметике впервые было предложено компанией “Shiseido” [47], и в течение последних трех десятилетий это нашло отражение во многих цветных косметических продуктах, таких как стойкие губные помады и тональные крема. Взаимодействие MQ с растворителями (ПДМС или углеводородные масла с низкой вязкостью), пигментами и наполнителями обеспечивает хорошую адгезию к коже, т.е. косметическое средство формирует на поверхности кожи гибкую пленку, которая обладает высокой гидрофобностью, устойчивостью к маслам, поту и кожному салу. MQ-смолы обеспечивают не только превосходную стойкость косметического средства, но и матовую текстуру, поэтому они идеально подходят для использования в составах тональных кремов для достижения стойкого цвета и матового внешнего вида. Сегодня, MQ-смолы входят в состав средств компаний “L’Oreal”, “Estée Lauder Companies Inc” и других.

Конечно, упомянутыми выше структурами применение силиконов в косметических средствах не ограничивается. Также в их составах можно найти силиконы, содержащие широкий спектр функциональных групп: алкильные заместители с различной длиной углеводородной цепи, эфирные группы, в том числе и производные триглицеридов, фторсодержащие и полиэтиленгликолевые (полипропиленгликолевые) фрагменты, карбоксильные группы, заряженные фрагменты, содержащиеся в своей структуре, например, кватернизованный атом азота, и многие другие заместители [16, 48], сополимеры “диметикона” различной структуры.

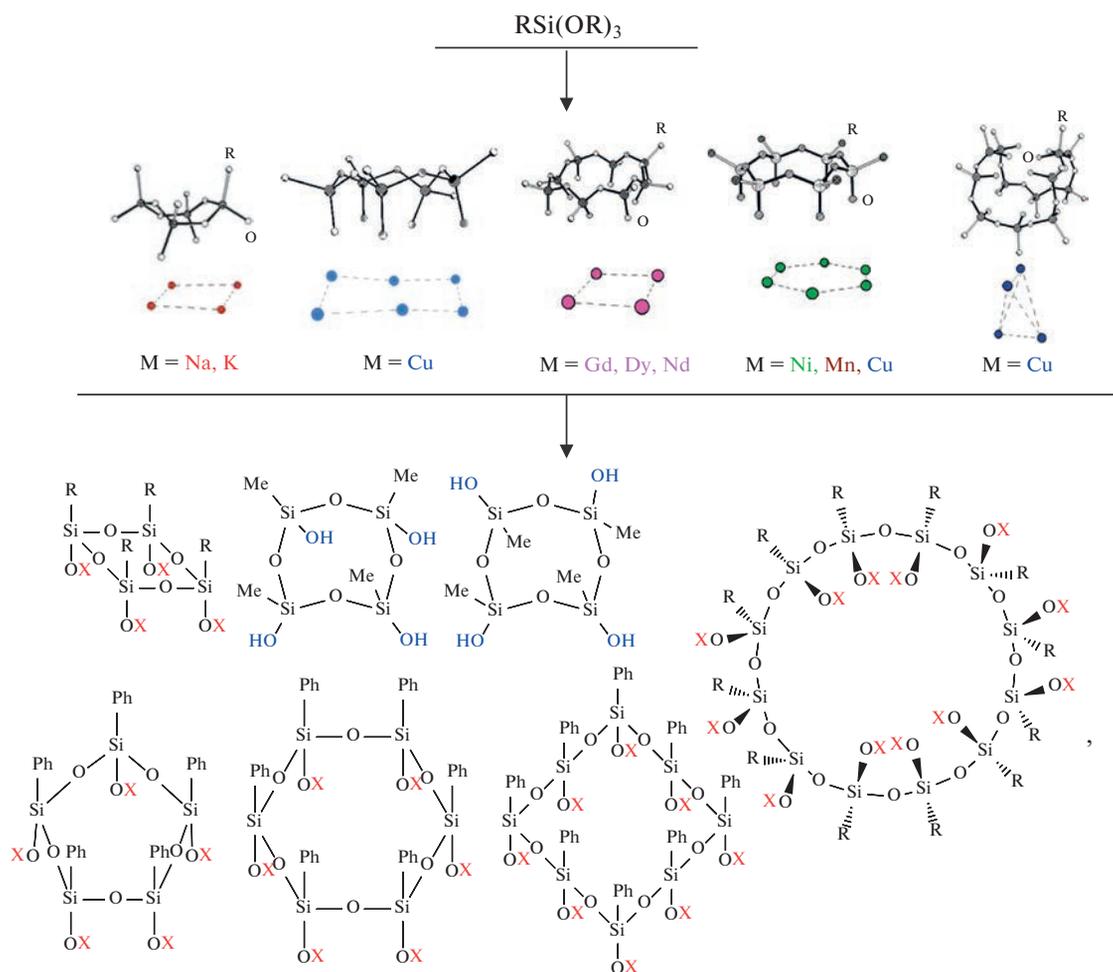
НОВЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ФОРМЫ СИЛИКОНОВ

Как уже было изложено выше, одной из основных особенностей силиконов является возмож-

ность образования определенной структуры в зависимости от условий синтеза. При этом конечная структура определяет свойства целевого полимера. В данном разделе будут рассмотрены примеры синтеза принципиально новых структурных форм органосилоксанов, которые могут оказаться перспективными для применения в косметике.

Среди всех органосилоксанов наиболее структурно разнообразными выглядят органосилесквioxаны. Выше уже были описаны полиэдрические, лестничные и статистические ОССВ. Дан-

ные структурные формы ОССВ известны давно. Им присуще полициклическое строение макромолекул. Еще одним ярким представителем циклических ОССВ можно назвать стереорегулярные макроциклы. Разработанный авторами работы [49] подход позволяет получать данные соединения с различным размером циклического ядра и разноименными заместителями [50–54]. Ниже представлена общая схема получения стереорегулярных органоциклосилесквioxанов:

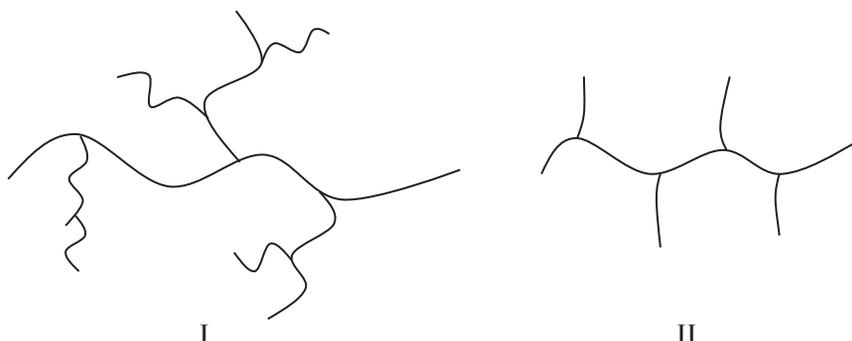


Структурные особенности приведенных макроциклов могут позволить их производным во много раз превзойти свои нерегулярные и линейные аналоги по таким характеристикам, как возможность регулирования термических свойств и вязкости растворов и расплавов в широких пределах. На примере звездообразных силиконовых полимеров, центром ветвления которых являются стереорегулярные органосилесквioxаны,

было показано, что для этих соединений возможно подавление кристаллизации силиконовой цепи у полимеров с молекулярной массой $M > 20 \times 10^3$. При этом значения характеристических вязкостей звездообразных силиконов могут быть на порядок меньше, чем для их линейных аналогов [52–56]. Еще одной особенностью производных стереорегулярных органоциклосилесквioxанов является то, что их структура дает возмож-

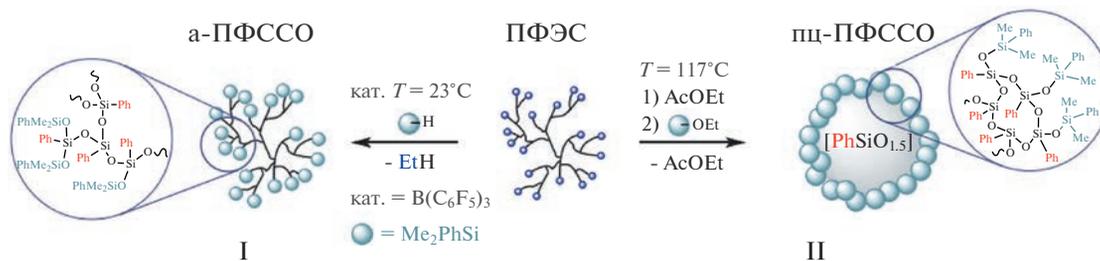
ность вводить гидрофильные и гидрофобные заместители в одну молекулу, позволяя получать уникальные поверхностно-активные вещества [57].

В отличие от всех упомянутых выше ОССВ, сверхразветвленные (I) и гребнеобразные (II) полимеры имеют полностью ациклическую структуру:



В ряде работ [58–66] показано, что данные соединения обладают уникальными свойствами, среди которых низкая вязкость расплавов и растворов, малая зависимость гидродинамического радиуса от молекулярной массы, способность инкапсулировать низкомолекулярные соединения. Кроме того, новые структурные формы органосилесквиоксанов легко могут быть модифицированы, что позволяет придать конечному поли-

меру практически любые желаемые свойства. Модификация возможна как по концевым функциональным группам с сохранением ациклической структуры полимера, так и посредством внутримолекулярной циклизации. Показана схема получения ациклической (I) и полициклической (II) форм полифенилсилесквиоксана (ПФССО) на основе полифенилэтоксисилоксана (ПФЭС) [62]:

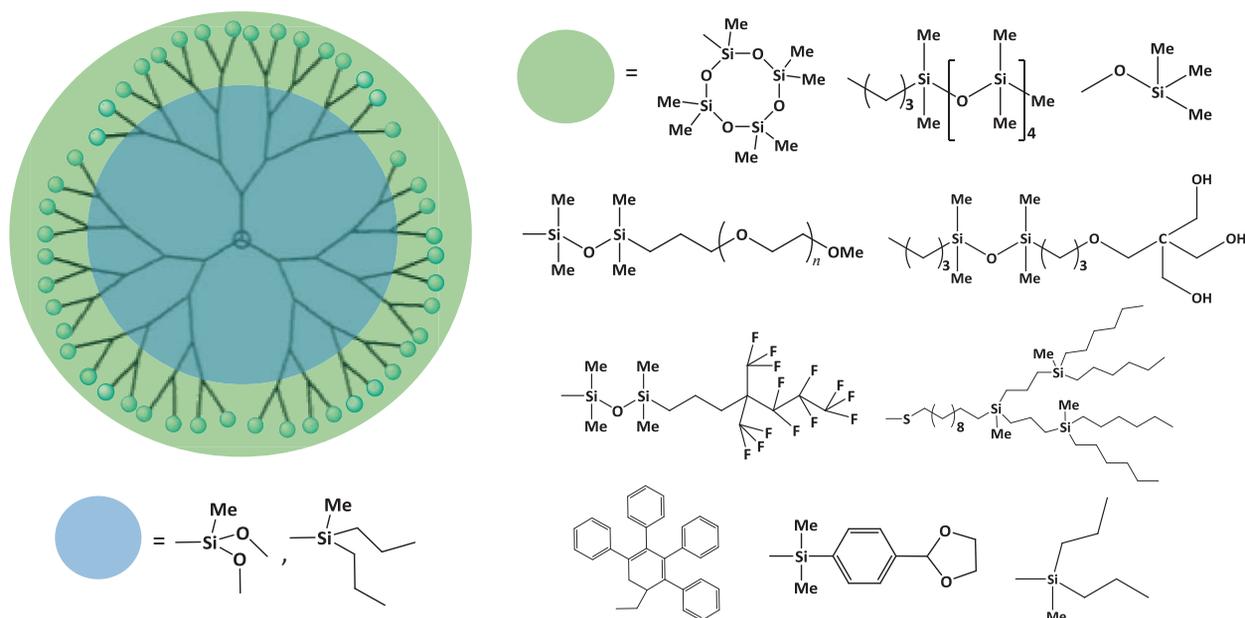


Последний способ позволяет получать макромолекулы-частицы (наногели) со структурой “core-shell”. Такие наногели качественно отличаются по свойствам от своих ациклических аналогов [62, 67, 68]. В частности, динамическая вязкость сопоставимых по молекулярной массе сверхразветвленного ($M = 2.15 \times 10^3$) и наногелевого ($M = 2.86 \times 10^3$) ПФССВ различается на пять порядков – $(0.38 \text{ и } 0.15) \times 10^5$ Па с соответственно [62]. Это свидетельствует о том, что представители данного класса ОССВ выглядят крайне перспективными кандидатами для применения их в косметике, так как обладают уникальными свойствами, которые можно варьировать под необходимые задачи.

Представляя макромолекулы-частицы, нельзя не выделить такие уникальные разветвленные соединения, как дендримеры. Они имеют регулярную структуру, характеризующуюся близкой к идеальной монодисперсностью, и широкий спектр возможных функциональных групп, что делает их предметом постоянных исследований в последние несколько десятилетий. Структурное разнообразие дендримерных макромолекул позволяет использовать их в качестве фоточувствительных сенсоров, катализаторов в энантиоселективном синтезе, молекулярных нанореакторов, систем доставки лекарств [69]. В контексте данного обзора, особое внимание стоит уделить именно кремнийорганическим дендримерам. Такие соединения представляют собой структуры,

сформированные силоксановым или карбосилоновым ядром и внешней элементоорганической оболочкой. Разнообразие синтетических подходов к модификации кремнийорганических дендримеров дает возможность получать гибридные соединения, содержащие широкий спектр струк-

турных фрагментов на внешнем слое —циклосилоксановые, триметилсилильные, линейные силоксановые, гидроксидные, алкильные, фенильные, эфирные и т.д. Ниже приведены структуры кремнийорганических дендримеров с различным группами на внешней оболочке:



В ряде работ было четко показано, что свойства кремнийорганических дендримеров определяет именно строение оболочки [70–78]. Таким образом, изменяя природу внешнего слоя, можно придавать дендримерам пленкообразующие свойства, регулировать их гидрофильность и гидрофобность, реологическое поведение [79–83], что делает их весьма привлекательными объектами для применения в косметических средствах.

СВОЙСТВА, МЕХАНИЗМЫ ДЕЙСТВИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ СИЛИКОНОВ

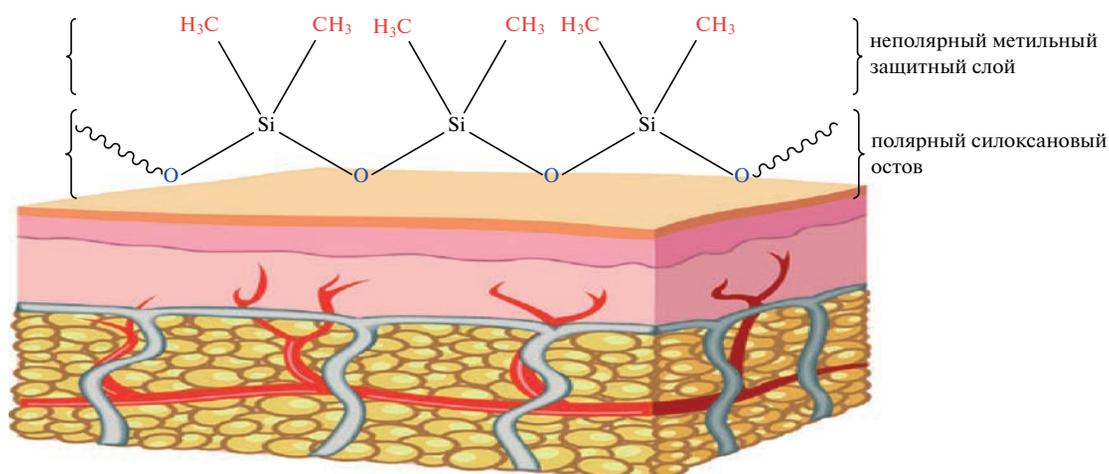
Популярностью применения в косметических средствах силиконы обязаны своим уникальным физико-химическим свойствам. Так, например, “циклометикон” имеет крайне низкое значение теплоты парообразования ($\Delta H = 31$ кал/г) по сравнению с водой ($\Delta H = 539$ кал/г) и даже со спиртом ($\Delta H = 210$ кал/г) [16]. Благодаря этому свойству, “циклометикон” быстро и легко испаряется с поверхности кожи, что обуславливает его применение в составе дезодорантов и антиперспирантов, лаков для волос, солнцеза-

щитных лосьонов, спреев и т.д. Низкое значение вязкости “циклометикона” ($\nu = 4.2$ сСт) также обеспечивает легкое и равномерное распыление составов на его основе, отсутствие маслянистых пятен на одежде и коже.

Еще одним ценным свойством силиконов является способность снижать поверхностное натяжение косметических продуктов на их основе. Это свойство особенно важно для облегчения намазывания составов, предназначенных как для волос, так и для кожи. В работах F. Lardy с соавторами [84] и S. Budiasih с соавторами [85] показано, что чем ниже поверхностное натяжение, тем выше текучесть состава, нанесенного на кожу. Поверхностное натяжение как линейных, так и циклических низкомолекулярных силиконов лежит в диапазоне 17–22 дин/см², что значительно отличается от поверхностного натяжения воды (76 дин/см²) и минеральных масел (32 дин/см²) [16]. Способность снижать поверхностное натяжение служит необходимым условием для обеспечения других важнейших поверхностно-активных свойств (пенообразование, эмульгирование и смачивание). Это также означает то, что

при контакте с полярной поверхностью, в частности кожи или волос, полярный силоксановый остов смещается к ней, тогда как метиль-

ные неполярные группы направлены наружу, создавая защитный слой и формируя общую гидрофобную поверхность [20]:



Такое двойное гидрофильно-гидрофобное поведение придает силиконовым маслам их высокую растекаемость и отличные пленкообразующие свойства, улучшая увлажнение кожи и волос. Низкое поверхностное натяжение силиконов также способствует хорошему распределению средств на их основе и на поврежденных поверхностях. Так, “диметикон” и его производные в составе кондиционеров и масел для волос заполняют микротрещинки волосяной кутикулы поврежденных волос (рис. 1), способствуют здоровому и аккуратному виду, делают их зрительно толще и гуще, придают им гладкость и блеск, облегчают расчесывание.

Это же свойство обуславливает широкое применение силиконов в омолаживающих кремах для лица. Силиконовые компоненты заполняют складки кожи и визуально выравнивают их. Таким образом, они успешно маскируют морщинки и создают эффект лифтинга, кожа выглядит подтянутой и помолодевшей.

Силиконовые соединения не растворяются ни в масле, ни в воде. Они формируют в составе косметического средства третью фазу, которая является одновременно гидрофобным и олеофобным компонентом системы. Это ключевое свойство делает косметические средства на основе силиконов устойчивыми и к действию масел, и к воде, т.е. они образуют барьер для кожных выделений и

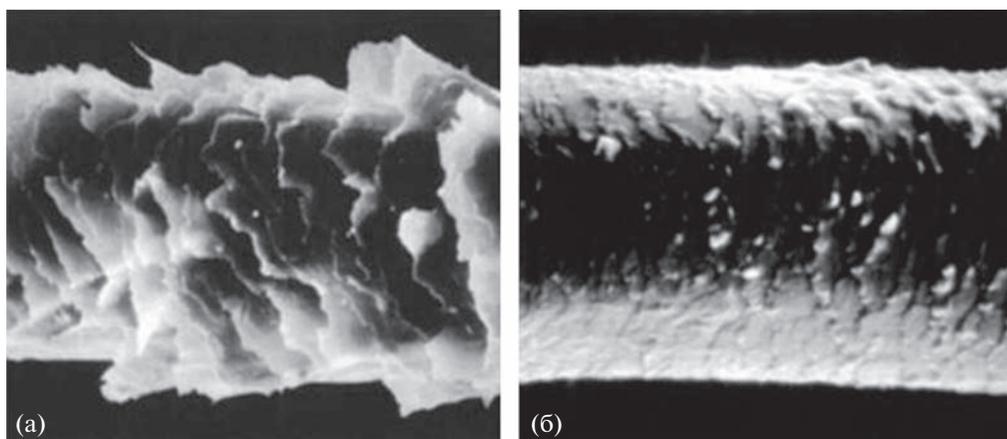


Рис. 1. Микрофотографии поврежденного (а) и обработанного (б) силоксансодержащим средством волоса [16].

в то же время отталкивают воду и грязь из внешних источников, благодаря чему волосы, например, остаются чистыми дольше.

В средствах личной гигиены часто используется силифильное свойство силиконовых соединений для улучшения эмульгирования, имеющее большое значение в производстве декоративной косметики (тени для век, губная помада и т.д.). Почти все пигменты в упомянутых средствах обладают каким-то покрытием (масляным или силиконовым). Покрытия обычно применяются на пигментах для изменения их свойств как с эстетической точки зрения, так и с точки зрения растворимости. Способность эффективно диспергировать пигмент в косметическом продукте достигается за счет использования фазы, с которой покрытие наиболее совместимо. Например, пигмент с силиконовым покрытием хорошо диспергируется в силиконовой фазе. Благодаря этому пигмент распределяется более равномерно, легко наносится и хорошо ложится на кожу.

Практически все тональные крема содержат в своем составе силиконы. Это предохраняет их от пересыхания, а также делает тональный крем более пластичным и легко наносимым на кожу. Например, упомянутые выше Т- и MQ-смолы из-за низких значений поверхностной свободной энергии образуют пленки с хорошей адгезией к коже. Стойкость MQ-смол объясняется тем, что они образуют липкую пасту, состоящую из частиц MQ с наполнителями, и заполняют неровности на поверхности кожи. Т-смолы, напротив, обра-

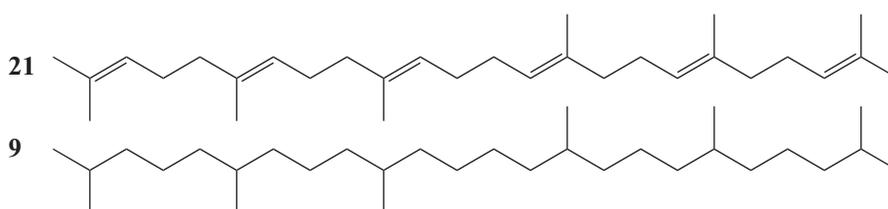
зуют жидкую связующую систему, между которой могут смешиваться наполнители и пигменты, что приводит к формированию более гладкой пленки на шероховатой поверхности кожи [34]. Таким образом, силиконы, присутствующие в тональном креме, сглаживают неровности, заполняют мелкие морщинки, отчего кожа смотрится более гладкой и молодой. Также они придают устойчивость макияжу.

Все перечисленные выше особенности делают силиконы, в частности “циклометикон” и “диметикон”, эффективными и очень популярными компонентами косметических средств. Силиконы входят в состав огромного количества уходовых и декоративных средств.

СИЛИКОНЫ vs. СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

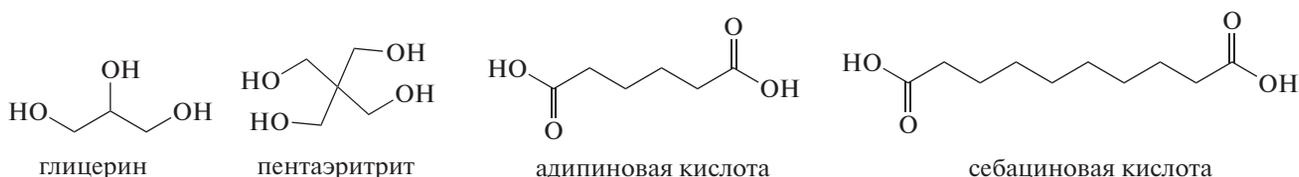
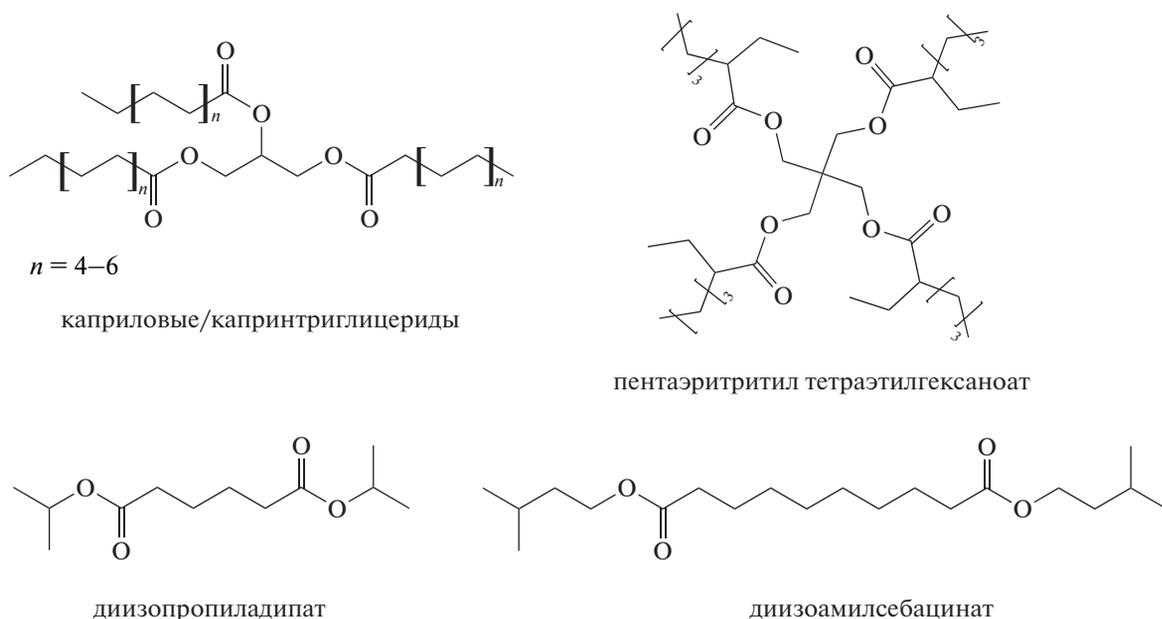
Уникальные свойства силиконов делают их практически универсальными компонентами для создания косметических средств. Но можно ли обойтись без них? Рассмотрим наиболее распространенные аналоги силиконов, которые могут также выступать в качестве смягчающих ингредиентов в косметических средствах, и их физико-химические свойства.

Углеводороды составляют важный класс смягчающих ингредиентов, известных еще с начала XX века. Например, сквален 21 и сквалан 9 являются двумя примерами нелетучих углеводородов тритерпенового ряда:



Сквален, который долгое время добывали из печени короткошипой акулы, в настоящее время в основном получают из оливкового масла [86]. Продуктом его гидрирования является химически стабильный и инертный сквалан. Вследствие высокой вязкости ($\eta = 28.1$ мПа с) и нелетучести ($T_{\text{кип}} = 350^\circ\text{C}$) сквалан проявляет окклюзионные свойства, способствующие укреплению барьерных функций кожи.

Эфирные масла составляют наиболее важную группу химических веществ, используемых в качестве смягчающих средств [87–89]. Большое разнообразие исходных кислот и спиртов приводит к широкому разнообразию масел, что объясняет их распространение в косметических продуктах. Кроме того, применение полиолов (глицерина или пентаэритрита) и поликислот (адипиновой или себациновой кислоты) еще больше расширяет список возможных кандидатов:

спирты и кислотысмягчающие вещества на основе сложных эфиров

В зависимости от длины и функциональности углеродных цепей можно варьировать летучесть этих смягчающих средств. Например, диизопропиладипат дает эффект, похожий на действие “циклометикона”. Триглицериды представляют собой большой класс сложноэфирных смягчающих средств. Их можно использовать непосредственно в качестве косметических ингредиентов [90] или источников спиртов и жирных кислот. Дальнейшие реакции со спиртами, полиолами или глицерином позволяют синтезировать простые эфиры, полиэфиры и синтетические триглицериды соответственно. Комбинация жирных кислот и спиртов, образующая сложные эфиры с содержанием менее 18–20 атомов углерода, в общем востребована из-за их полунлетучего характера. Так, кокосовое и пальмовое масла являются основным источником жирных кислот со средней длиной цепи (8–14 атомов углерода). Пальмовое масло представляет собой основной источник пальмитиновых и олеиновых цепей. Тем не менее его интенсивное применение привело к вырубке лесов, особенно в Южной Америке и Юго-Восточной Азии. В настоящее время глобальные организации – Всемирный фонд дикой природы (WWF) или Круглый стол по устойчиво-

му производству пальмового масла (RSPO) – подтверждают необходимость в ограничении его использования. Другие распространенные масла, такие как соевое, рапсовое и подсолнечное, служат источниками более длинных цепей, т.е. олеиновой, линолевой, линоленовой и стеариновой кислот. Образующиеся из них эфиры нелетучи и по своим свойствам ближе к линейному ПДМС с вязкостью до нескольких десятков мПа с.

Получаемые из триглицеридов жирные спирты имеют, главным образом, линейные алкильные цепи. Как правило, их задействуют в качестве вспомогательных поверхностно-активных веществ в составах эмульсий. Также жирные спирты применяют в качестве реологических модификаторов и текстурирующих агентов [90]. Действительно, наличие свободной гидроксильной группы приводит к увеличению вязкости, а жирные спирты как вспомогательные поверхностно-активные вещества тоже обычно проявляют смягчающие свойства. Еще одной подгруппой жирных спиртов выступают спирты Гербета. Это первичные и β -разветвленные спирты, синтезированные путем окисления спиртов до альдегидов с последующей альдольной реакцией [91], в основ-

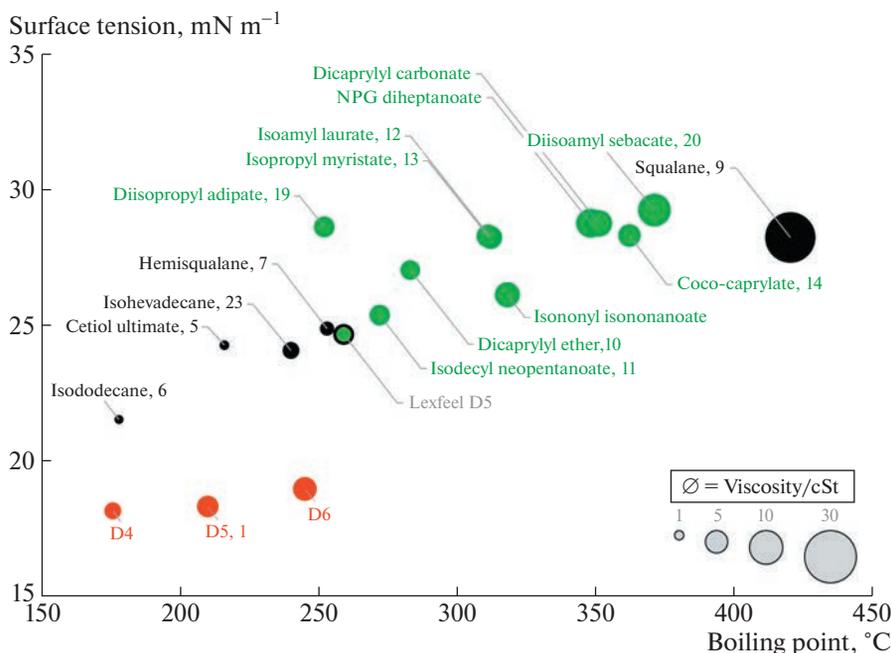


Рис. 2. Распределение некоторых типичных коммерческих смягчающих средств в соответствии с их химической природой (циклосилоксаны, алканы, кислородсодержащие смягчающие средства), температурой кипения, поверхностным натяжением и динамической вязкостью, выраженной размером точек [20]. (Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.)

ном используются для изменения консистенции конечных косметических продуктов.

В целом, все упомянутые соединения хорошо справляются со своей задачей в составе косметических средств. Однако сопоставим ли их эффект с эффектом, оказываемым силиконовыми соединениями? Ответ на это вопрос кроется в сравнении их физико-химических свойств [20].

На рис. 2 видно, что смягчающие средства расположены в соответствии со значениями их температуры кипения и поверхностного натяжения, которые примерно отражают летучесть и склонность к растеканию соответственно. Другое влияющее на растекание свойство, а именно динамическая вязкость, отображается как диаметр различных точек. Можно легко заметить, что сложно конкурировать с физико-химическими свойствами силиконовых масел, особенно с их очень низкими значениями поверхностного натяжения (17–22 дин/см²). Тем не менее сильно разветвленный летучий углеводород изододекан 6 (21.6 дин/см²) проявляет наиболее близкие физико-химические свойства по сравнению со всеми иными коммерчески доступными смягчающими средствами. Коммерческие смягчающие вещества с физико-химическими свойствами, наиболее близкими к свойствам летучих силиконовых масел, представляют собой алканы, простые эфиры и сложные эфиры с короткими цепями (с 18 или менее атомами углерода). Можно отметить, что смешение

алканов и сложного эфира (коммерческий продукт “Lexfeel D5”) выглядит эффективной стратегией приближения к свойствам “циклометиконов”.

Большое разнообразие доступных смягчающих средств является прямым следствием разнообразия структурных особенностей, т.е. природы полярной группы, длины цепи и степени разветвления. Такие структурные модификации больше всего влияют на физико-химические свойства смягчающих средств. Анализ литературы позволяет установить некоторую взаимосвязь “структура—свойства”. Изменение значений поверхностного натяжения и вязкости масел в зависимости от числа атомов углерода и кремния показана на рис. 3 и 4 для соответствующих групп химических веществ — алканов, простых и сложных эфиров, кислот, спиртов и силоксанов. Как и ожидалось, значения обоих параметров повышаются с увеличением длины цепи и полярности молекул. Своеобразное поведение силоксанов является результатом создаваемого метильными группами неполярного “экрана”. Поскольку циклическая структура значительно понижает степень свободы, циклические силоксаны имеют более высокие показатели вязкости, чем линейные [92]. Также можно увидеть, что разветвление химической структуры значительно уменьшает поверхностное натяжение, в то время как вязкость понижается незначительно. Для алканов и эфирных соединений характерны исключитель-

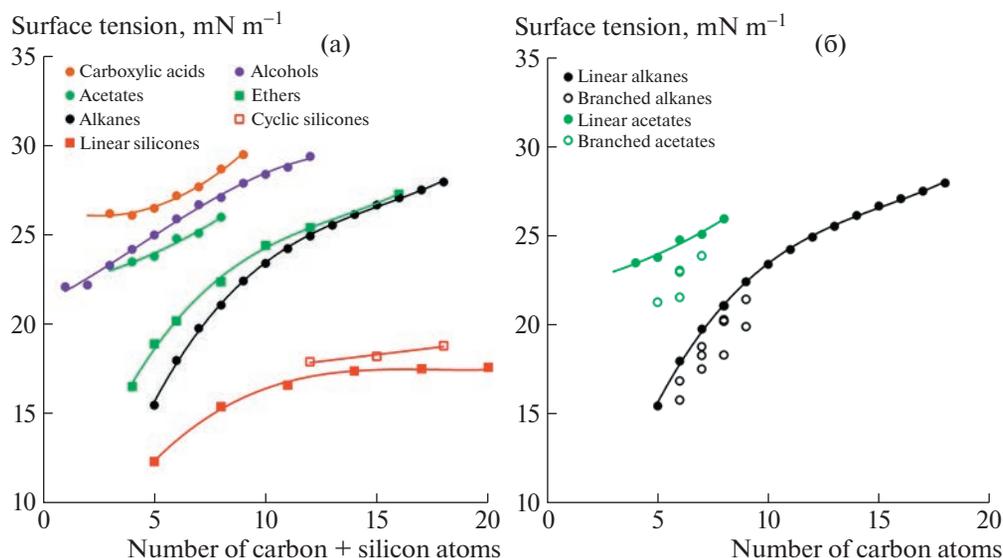


Рис. 3. Изменение поверхностного натяжения гомологичных (а) и изомерных (б) жидкостей в зависимости от характера полярной группы, длины цепи и степени разветвленности [20].

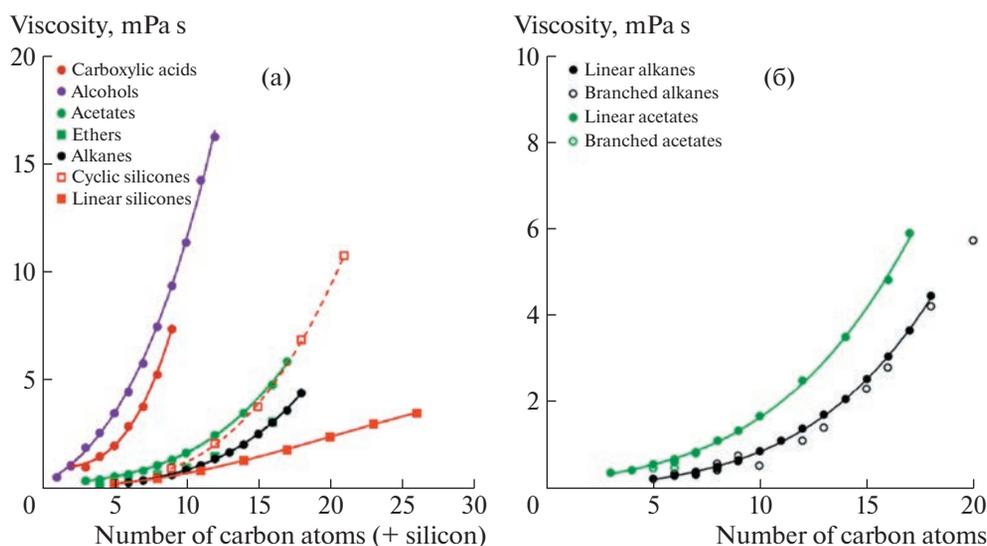


Рис. 4. Изменение вязкости гомологичных (а) и изомерных (б) жидкостей в зависимости от характера полярной группы, длины цепи и степени разветвленности [20].

но слабые дисперсионные взаимодействия, что объясняет низкие значения поверхностного натяжения и вязкости. При наличии полярных сложноэфирных групп имеют место дополнительные взаимодействия, которые приводят к увеличению значений обоих параметров. Наконец, свободные концевые гидроксильные группы спиртов и карбоновых кислот позволяют образовывать прочные водородные связи, повышающие поверхностное натяжение и вязкость.

Таким образом, можно заключить, что эффективное смягчающее средство, не содержащее си-

ликонов, должно иметь разветвленную углеводородную цепь, умеренную полярность и среднюю длину цепи.

Еще один параметр, изучение которого необходимо для оценки эффективности тех или иных соединений в составе косметических средств — это их летучесть/нелетучесть. Напомним, что “циклометикон” D₅ имеет крайне низкий показатель теплоты парообразования, что делает его эффективным компонентом различных спреев, антиперспирантов и т.д.

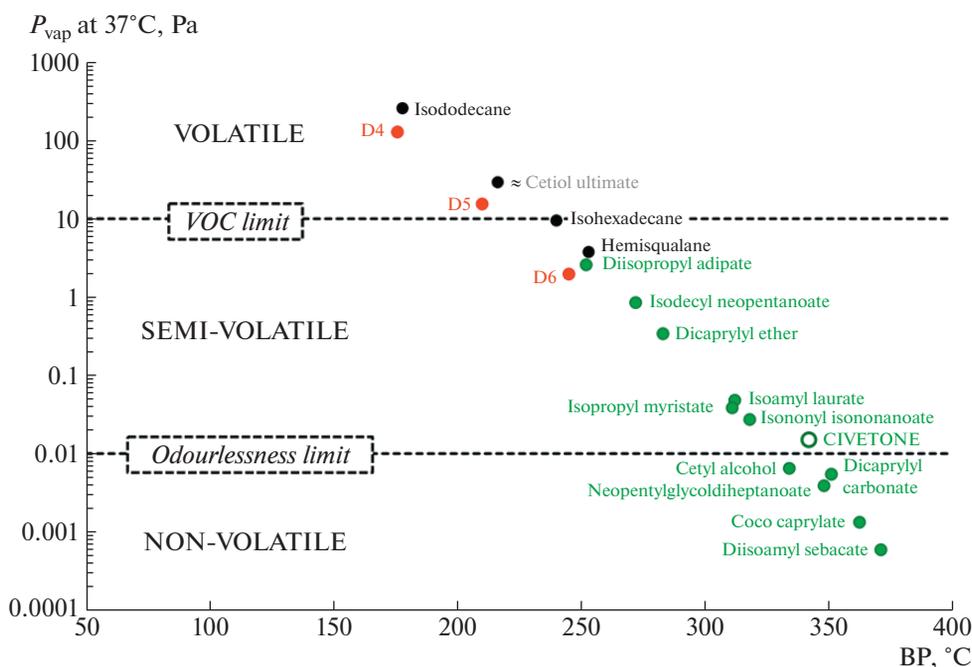


Рис. 5. Распределение некоторых типичных смягчающих средств по летучести [20].

На рис. 5 показано распределение по летучести конкурирующих с силиконами смягчающих соединений в зависимости от их температуры кипения. Область, включающая летучие соединения, соответствует европейским нормам, определяющим летучие органические соединения (точка кипения $\leq 250^\circ\text{C}$). На графике четко видно, что только два алкана — изододекан (C12) и “Cetiol Ultimate” (представляет собой смесь ундекана и тридекана C11–C13) демонстрируют летучесть, сравнимую с летучестью циклосилоксанов D₄ и D₅. Несмотря на высокую летучесть, эти гидрофобные масла не имеют запаха, поскольку очень плохо растворяются в носовой слизи. В отличие от алканов, эфиры, содержащие такое же количество атомов углерода, лучше растворимы в носовой слизи и поэтому могут взаимодействовать с рецепторами обоняния. Вследствие этого они обладают сильным запахом, что неприемлемо для смягчающих средств. По этой причине смягчающие средства, имеющие кислородсодержащую функциональную группу, должны иметь число атомов углерода от 17 до 20, быть разветвленными, чтобы практически не иметь запаха, и вместе с тем достаточно летучими, чтобы легко испаряться с поверхности кожи или волос. Однако ни одно из современных смягчающих средств типа алканов, простых эфиров или сложных эфиров не может само по себе соперничать по свойствам с “циклометиконом” D₅. Действительно, по разным причинам алканы и кислородсодержащие смягчающие вещества хуже распределяются по

коже, чем силиконы. Алканы имеют низкое поверхностное натяжение, способствующее растеканию, но при этом высокое межфазное натяжение с кожей, неблагоприятное для растекания, в то время как для кислородсодержащих смягчающих средств наоборот.

БЕЗОПАСНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СИЛИКОНОВ

Несмотря на то, что вопрос о токсичности силиконов был всесторонне изучен в 60–70-х годах XX века, в последнее время в косметической индустрии и среди ученых все чаще возникают споры о безопасности силиконов для человека и окружающей среды. Появилось множество мифов и заблуждений о силиконах. Однако современные исследования свидетельствуют о том, что использование силиконов в медицине и косметических средствах безопасно для организма. Известно, что “диметикон” и его производные одобрены Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов для их использования. Европейская комиссия также считает их безопасными ингредиентами для использования в косметике [93]. Тем не менее в последние десятилетия началась настоящая антипропаганда косметических средств, содержащих силиконы, только из-за их синтетического, а не природного происхождения [17]. Многие косметические компании, чтобы привлечь больше внимания потребителей к своей продукции, стали ориентироваться на концепцию “чистой окру-

жающей среды”, рекламируя свою продукцию как “не содержащую химикатов”, “зеленую”, “натуральную” и т.д. [94]. Конечно, силиконы плохо поддаются биологическому разложению, и их накопление можно рассматривать как долгосрочный риск для окружающей среды, но во многих случаях эта концепция доведена до крайности, приводя к убеждению, что силиконы полностью токсичны не только для окружающей среды, но и для здоровья человека [15]. Поэтому на этикетках многих косметических продуктов стали появляться слова “silicone-free” (без силикона), наводя потребителя на мысль о том, что упомянутый продукт безопаснее продуктов, содержащих силиконы. Но это не так!

Существует мнение, что силиконы забивают поры и усугубляют акне. Однако, согласно научным исследованиям, силиконы устойчивы к окислению и не являются окклюзионными, поэтому они не способны закупоривать поры, а силиконовое масло не влияет на рост бактерий [93]. Напротив, силиконы могут образовывать пленку на поверхности кожи, что может влиять на проникновение активных соединений в кожу и роговой слой [95]. Поэтому некоторые утверждают, что силиконы могут вызывать раздражение. Однако они нейтральны для кожи. Наоборот, силиконы уменьшают раздражение [16], поэтому они используются в успокаивающих кремах и мазях. В течение многих лет они применялись в фармацевтических формах. Так, например, “диметикон” входит в состав широко известных препаратов против метеоризма и колик [96].

Утверждается, что силиконы накапливаются на коже. Некоторые силиконы (например, силиконовые смолы и силиконакрилаты) создают пленку на поверхности кожи, но благодаря уникальному строению их молекул, эта пленка полностью проницаема для паров воды и кислорода [19, 97, 98]. В результате чего создаются идеальные условия для регенерации кожи, заживления ран и уменьшения рубцов [98, 99]. Доказано, что эта среда подходит для синтеза коллагена [100].

Несколько научных работ показали, что силиконы подходят даже для чувствительной кожи, поскольку не раздражают ее, они гипоаллергенны, некомедогенны, неокклюзионны и не имеют запаха. Силиконы можно найти во вспомогательных косметических средствах для лечения экземы, акне или в средствах по уходу за ребенком, в частности в кремах, применяющихся для предотвращения и заживления опрелостей [101]. Кроме того, было продемонстрировано, что аллергические реакции, возникающие в результате использования силикона, очень редко встречаются [48, 102] и являются скорее исключением. Например, в исследовании [93] *in vivo* силиконы также продемонстрировали свою безопасность. В частно-

сти, авторами были проведены измерения трансэпидермальной потери воды (ТЭПВ) – важного параметра для определения целостности и степени испарения воды из глубоких слоев кожи. Результаты показали, что эмульсии на основе силикона не являются окклюзионными и не нарушают баланс кожи, что позволяет получать нераздражающие и воздухопроницаемые косметические составы. Кроме того, был организован опрос потенциальных потребителей, которые с помощью рейтинга ощущений на коже, отзывались о силиконовых эмульсиях более положительно, чем о бессиликоновых. Эмульсии на основе силикона были приятнее как в момент нанесения, так и после полного распределения. Данные результаты подтверждают и поддерживают сознательное и продуманное применение силиконов, которые могут улучшить функциональность и даже конкурентоспособность косметических продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог, можно с уверенностью констатировать, что силиконы обоснованно занимают одну из лидирующих позиций среди компонентов косметических средств. С одной стороны, это связано с комплексом уникальных физико-химических свойств силиконов, таких как биоинертность, гипоаллергенность, летучесть циклических и низкомолекулярных линейных силоксанов, способность снижать поверхностное натяжение, представляя их эффективными добавками в составах декоративных и уходовых косметических средств. С другой стороны, химия силиконов позволяет получать огромное число кремнийорганических соединений как различного химического состава, так и совершенно уникальных структурных форм. Это позволяет направленно создавать все новые и новые косметические продукты на основе силиконов, а также расширять области их применения. Структурное разнообразие кремнийорганических производных дает возможность этой области химии постоянно развиваться, а новые методы синтеза и модификации силиконов позволяют направленно получать соединения с комплексом необходимых заданных свойств. Среди таких соединений – сверхразветвленные полимеры и дендримеры, наногели, различные производные стереорегулярных макроциклических силсесквиоксанов, звездообразные и гребнеобразные полимеры. Конечно, от момента появления новых структур до их использования в косметических композициях пройдет определенное время, необходимое для тщательных биомедицинских исследований. Возможно, нужна специальная программа под эгидой Ассоциации производителей косметики, университетов и институтов РАН по внедрению новых косметических продуктов на основе силиконов. Нужно от-

метить, что в России на данный момент складывается очень благоприятная ситуация. Это обусловлено не только импортозамещением, но, главным образом, тем, что российские ученые занимают лидирующие позиции в сфере разработки новых силиконовых соединений, что дает основание заняться поиском перспективных областей их применения и созданием принципиально новых конкурентоспособных рецептур косметической продукции.

Таким образом, использование силиконов в качестве компонентов косметических средств остается эффективным способом придания заданных ценных свойств косметическим составам, с точки зрения производства отвечает экономическим требованиям и, самое главное, является безопасным для потребителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Минобрнауки РФ на развитие молодежных лабораторий в рамках реализации Тульским государственным педагогическим университетом им. Л.Н. Толстого программы “Приоритет 2030” (договор № 073-03-2023-030/2); с помощью средств дополнительного соглашения № 073-03-2023-030/2 от 14.02.2023 к соглашению о предоставлении субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения госзадания на оказание государственных услуг (“Создание бесхлорного метода производства фенилалкоксиланов и получение современных инновационных материалов на их основе”) № 073-00030-23-02 от 13.02.23. Разделы “Свойства, механизмы действия и применение силиконов”, “Новые структурные формы силиконов” написаны в рамках госзадания № 075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rochow E.G.* Pat. US2380995A USA. 1941.
2. *Rochow E.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1945. V. 67. № 6. P. 963.
3. *Андреанов К.А.* Кремнийорганические соединения. М.: Госхимиздат, 1955.
4. *Kostic A.* // *Cos. Act. J.* 2021. V. 1. P. 34.
5. Pat. 51542 ПНР. 1964.
6. Pat. 92263 French Republic. 1966.
7. Pat. 329819 USA. 1962.
8. *Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я.* Кремний и жизнь. Биохимия, токсикология и фармакология соединений кремния. Рига: Зинатне, 1971.
9. *Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С.* Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975.
10. Кремнийорганические продукты, выпускаемые в СССР: Каталог-справочник / Министерство хим. пром-ти СССР. М.: Химия, 1970.
11. Крем для рук “Силиконовый”: <https://www.svobodako.ru/dlya-tela/kategorii/kremy-dlya-ruk/krem-dlya-ruk-silikonovu>. Электронный ресурс.
12. Бесхлорная химия силиконов – дорога в будущее / Под ред. А.М. Музафарова. М.: Перо, 2018.
13. *Temnikov M.N., Muzafarov A.M.* // *RSC Adv. Royal Soc. Chem.* 2020. V. 10. № 70. P. 43129.
14. *Krizhanovskiy I., Temnikov M., Kononevich Yu., Anisimov A., Drozdov F., Muzafarov A.* // *Polymers (Basel)*. 2022. V. 14. № 15. P. 3079.
15. *Mojsiewicz-Pieńkowska K., Krenczkowska D.* // *Chemosphere*. 2018. V. 191. P. 204
16. *O’Lenick A.J.* Silicones for Personal Care / Ed. by A.C. Kozłowski. Carol Stream: Allured Publ. Corporation, 2008.
17. *Montiel M.C., Máximo F., Serrano-Arnaldos M., Ortega-Requena S., Murcia M., Bastida J.* // *Eng. Life Sci.* 2019. V. 19. № 5. P. 370.
18. *Guo W., Dai Y., Chu X., Cui S.* // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2021. V. 213. P. 111983.
19. *Barel A.O., Paye M., Maibach H.I.* Handbook of Cosmetic Science and Technology. London: Informa Healthcare Inc., 2009.
20. *Goussard V., Aubry J.M., Nardello-Rataj V.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 304. P. 1.
21. *Yates J., Moore J., Mint A.* // *Res. Disclosure*. 2001. P. 1875.
22. *Van Reeth I., Urrutia A.* // *SEPAWA Congress Conf. Proceedings*. 2003.
23. *Abrutyn E.S.* // *Conditioning Agents for Hair and Skin* / Eds by R. Schueller, P. Romanowski New York: Marcel Dekker Inc., 1999. P. 34.
24. *Blakely J., Van Reeth I., Vagts A.* // *Inside Cosmetics*. 1998. P. 14.
25. *Arkles B.* // *Arkles. B.* 2001. V. 26. P. 402.
26. *DeArmitt C.* // *Cosmet. Toilet.* 2008. V. 123. P. 51.
27. *Blanco I.* // *Polymers (Basel)*. 2018. V. 10. P. 904.
28. *Quadir M.* Pat. EP1603518A4 USA. 2006.
29. *Loman-Cortes P., Binte Huq T., Vivero-Escoto J.L.* // *Molecules*. 2021. V. 26. № 6453. P. 1.
30. *Cekada J., Weyenberg D.R.* Pat. DE1595471A1 USA. 1970.
31. *Yawat Y.* Pat. JPH0723287B2 USA. 1985.
32. *Defossez B., Gagnebien D.* Pat. AU636202B2 USA. 1993.
33. *Olejniak A., Sztorch B., Brząkalski D., Przekop R.E.* // *Materials (Basel)*. 2022. V. 15. № 3. P. 1.
34. *Bui H.S., Coleman-Nally D.* Film-Forming Technology and Skin Adhesion in Long-Wear Cosmetics // *Adhesion in Pharmaceutical, Biomedical and Dental Fields*. New York: Wiley, 2017. P. 141.
35. *Bui H.S., Halpern S., Kanji M.* Pat. US9089503B2 USA. 2015.
36. *Baney R.H., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T.* // *Chem. Rev.* 1995. V. 95. № 5. P. 1409.
37. *Kondo T., Yoshii K., Horie K., Itoh M.* // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 10. P. 3650.
38. *Itoh M., Oka F., Suto M., Cook S.D., Auner N.* // *Int. J. Polym. Sci.* 2012. V. 2012. P. 1.

39. *Gordan G.V.* Pat. US7803358B2 USA. 2010.
40. *Arkles B.* // *MRS Bull.* 2001. V. 26. № 5. P. 402.
41. *Amouroux N., Petit J., Léger L.* // *Langmuir.* 2001. V. 17. № 21. P. 6510.
42. *Di M., He S., Li R., Yang D.-Z.* // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B.* 2006. V. 248. № 1. P. 31.
43. *Xiang H., Xiang H., Ge J., Cheng S., Han H., Cui S.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2011. V. 59. № 3. P. 635.
44. *Shi X., Chen Z., Yang Y.* // *Eur. Polym. J.* 2014. V. 50. P. 243.
45. *Jia P., Jia P., Liu H., Liu Q., Cai X.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2016. V. 134. P. 144.
46. *Meshkov I.B., Kalinina A.A., Gorodov V.V., Bakirov A.V., Krashennnikov S.V., Chvalun S.N., Muzafarov A.M.* // *Polymers (Basel).* 2021. V. 13. № 17. P. 2848.
47. *Tomomasa S., Takada H., Soyama Y.* Pat. US5948393A USA. 1999.
48. *Becker L.C., Bergfeld W.F., Belsito D.V., Hill R.A., Klaassen C.D., Liebler D.C., Marks J.G., Shank R.C., Slaga Th.J., Snyder P.W., Andersen F.A.* // *Int. J. Toxicol.* 2014. V. 33. № 2. P. 65S.
49. *Shchegolikhina O.I., Pozdnyakova Yu.A., Molodtsova Yu.A., Korkin S.D., Bukalov S.S., Leites L.A., Lyssenko K.A., Peregodov A.S., Auner N., Katsoulis D.E.* // *Inorg. Chem.* 2002. V. 41. № 25. P. 6892.
50. *Anisimov A.A., Kononevich Yu.N., Buzin M.I., Peregodov A.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // *Macroheterocycles.* 2016. V. 9. № 4. P. 442.
51. *Pozdnyakova Y.A., Korlyukov A.A., Kononova E.G., Lyssenko K.A., Peregodov A.S., Shchegolikhina O.I.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 2. P. 572.
52. *Vysochinskaya Y.S., Anisimov A.A., Peregodov A.S., Dubovik A.S., Orlov V.N., Malakhova Yu.N., Stupnikov A.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2019. V. 57. № 11. P. 1233.
53. *Vysochinskaya Y.S., Gorodov V.V., Anisimov A.A., Boldyrev K.L., Buzin M.I., Naumkin A.V., Maslakov K.I., Peregodov A.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. № 6. P. 1094.
54. *Zhemchugov P.V., Peregodov A.S., Malakhova Yu.N., Buzin A.I., Buzin M.I., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. № 6. P. 1394.
55. *Dyuzhikova Y.S., Anisimov A.A., Peregodov A.S., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Kostrov S.A., Buzin A.I., Stupnikov A.A., Malakhova Yu.N., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // *Polymers (Basel).* 2022. V. 14. № 2. P. 285.
56. *Dyuzhikova Y.S., Anisimov A.A., Gorodov V.V., Olenich E.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Kostrov S.A., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // *J. Organomet. Chem.* 2023. V. 989. P. 1.
57. *Krizhanovskiy I., Temnikov M., Drozdov F.V., Peregodov A.S., Anisimov A.* // *React. Chem. Eng.* 2023. V. 8. № 5. P. 1005.
58. *Obrezkova M.A., Kalinina A.A., Pavlichenko I.V., Vasilenko N.G., Mironova M.V., Semakov A.V., Kulichikhin V.G., Buzin M.I., Muzafarov A.M.* // *Silicon.* 2015. V. 7. № 2. P. 177.
59. *Filippov A., Kozlov A., Tarabukina E., Obrezkova M., Muzafarov A.* // *Polym. Int.* 2016. V. 65. № 4. P. 393.
60. *Obrezkova M.A., Saraeva I.I., Ignatieva G.M., Vasilenko N.G., Muzafarov A.M.* // *Mendelev Commun.* 2021. V. 31. № 5. P. 704.
61. *Temnikov M.N., Buzin M.I., Demchenko N.V., Cherkaev G.V., Vasilenko N.G., Muzafarov A.M.* // *Mendelev Commun.* 2016. V. 26. № 2. P. 121.
62. *Temnikov M.N., Vasiliev V.G., Buzin M.I., Muzafarov A.M.* // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 130. № 3. P. 109676.
63. *Jaumann M., Rebrov E.A., Kazakova V.V., Muzafarov A.M., Goedel W.A., Moeller M.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 204. № 7. P. 1014.
64. *Kazakova V.V., Rebrov E.A., Myakushev V.B., Strelkova T.V., Ozerin A.N., Ozerina L.A., Chenskaya T.B., Sheiko S.S., Sharipov E.Yu., Muzafarov A.M.* // *Silicones and Silicone-Modified Materials ACS Symposium Book Series 729.* Am. Chem. Soc.: Washington, 2000. V. 34. P. 503.
65. *Kazakova V.V., Myakushev V.D., Strelkova T.V., Muzafarov A.M.* // *Polymer Science A.* 1999. V. 41. № 3. P. 283.
66. *Amirova A.I., Golub O.V., Migulin D.A., Muzafarov A.M.* // *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 2016. V. 21. № 3. P. 214.
67. *Temnikov M.N., Zimovets S.N., Vasil'ev V.G., Buzin M.I.* // *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russ. Acad. Sci.* 2020. V. 3. P. 112.
68. *Meshkov I.B., Kalinina A.A., Kazakova V.V., Demchenko A.I.* // *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russ. Acad. Sci.* 2020. V. 3. № 4. P. 118.
69. *Dendrimer Chemistry: Synthetic Approaches Towards Complex Architectures* // *Monographs in Supramolecular Chemistry / Eds by M. Malkoch, Gallego S. Garcia.* London: Royal Soc. Chem., 2020. P. 293.
70. *Minyaylo E.O., Anisimov A.A., Zaitsev A.V., Milenin S.A., Tikhonov P.A., Vyshivannaya O.V., Olshevskaya V.A., Nikiforova G.G., Buzin M.I., Peregodov A.S., Muzafarov A.M.* // *React. Funct. Polym.* 2020. V. 157. P. 104746.
71. *Tatarinova E.A., Rebrov E.A., Myakushev V.D., Meshkov I.B., Demchenko N.V., Bystrova A.V., Lebedeva O.V., Muzafarov A.M.* // *Russ. Chem. Bull.* 2004. V. 53. № 11. P. 2591.
72. *Milenin S.A., Selezneva E.V., Tikhonov P.A., Vasil'ev V.G., Buzin A.I., Balabaev N.K., Kurbatov A.O., Petoukhov M.V., Shtykova E.V., Feigin L.A., Tatarinova E.A., Kramarenko E.Yu., Chvalun S.N., Muzafarov A.M.* // *Polymers (Basel).* 2021. V. 13. № 4. P. 606.
73. *Serkova E.S., Krasnova I.Y., Milenin S.A., Selezneva E.V., Tatarinova E.A., Boldyrev K.L., Korlyukov A.A., Zubavichus Y.V., Buzin M.I., Serenko O.A., Shifrina Z.B., Muzafarov A.M.* // *Polymer (Guildf).* 2018. V. 138. P. 83.
74. *Ardabevskaia S.N., Chamkina E.S., Krasnova I.Yu., Milenin S.A., Sukhova E.A., Boldyrev K.L., Bakirov A.V., Serenko O.A., Shifrina Z.B., Muzafarov A.M.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. № 24. P. 15461.
75. *Boldyrev K., Tatarinova E., Meshkov I., Vasilenko N., Buzin M., Novikov R., Vasil'ev V., Shtykova E., Feigin L., Bystrova A., Chvalun S., Muzafarov A.* // *Polymer (Guildf).* 2019. V. 174. P. 159.

76. Tarasenkov A.N., Getmanova E.V., Tatarinova E.A., Buzin M.I., Demchenko N.V., Cherkaev G.V., Muzafarov A.M. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 9. P. 1675.
77. Vodop'yanov E.A., Tatarinova E.A., Rebrov E.A., Muzafarov A.M. // Russ. Chem. Bull. 2004. V. 53. № 2. P. 358.
78. Tereshchenko A.S., Tupitsyna G.S., Tatarinova E.A., Bystrova A.V., Muzafarov A.M., Smirnova N.N., Markin A.V. // Polymer Science B. 2010. V. 52. № 1–2. P. 41.
79. Novozhilova N.A., Malakhova Yu.N., Buzin M.I., Buzin A.I., Tatarinova E.A., Vasilenko N.G., Muzafarov A.M. // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 11. P. 2514.
80. Getmanova E.V., Tereshchenko A.S., Ignat'eva G.M., Tatarinova E.A., Myakushev V.D., Muzafarov A.M. // Russ. Chem. Bull. 2004. V. 53. № 1. P. 137.
81. Tereshchenko A.S., Getmanova E.V., Buzin A.I., Ignat'eva G.M., Tatarinova E.A., Bystrova A.V., Myakushev V.D., Muzafarov A.M. // Russ. Chem. Bull. 2007. V. 56. № 11. P. 2200.
82. Sheremetyeva N.A., Tatarinova E.A., Drozdov F.V., Muzafarov A.M., Serenko O.A., Buzin M.I., Elmanovich I.V., Gallyamov M.O. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 8. P. 1440.
83. Mironova M.V., Semakov A.V., Tereshchenko A.S., Tatarinova E.A., Getmanova E.V., Muzafarov A.M., Kulichikhin V.G. // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 11. P. 1156.
84. Lardy F., Vennat B., Pouget P., Pourrat A. // Drug Dev. Ind. Pharm. 2000. V. 26. № 7. P. 715.
85. Budiasih S., Masyitah I.D., Jiyauddin K., Kaleemullah M., Samer A., Fadli A.M., Yusuf E. // BROMO Conference. 2018.
86. Miyahara R. *Emollients* // Cosmetic Science and Technology. Amsterdam: Elsevier, 2017. P. 245.
87. Thomas A., Matthäus B., Fiebig H.-J. *Fats and Fatty Oils* // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. P. 1.
88. Alander J.T. *Chemical and Physical Properties of Emollients* // Treatment of Dry Skin Syndrome. Berlin; Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. P. 399.
89. Anneken D.J., Both S., Christoph R., Fieg G., Steinberger U., Westfechtel A. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
90. Duprat-de-Paule S., Guilbot J., Roso A., Cambos S., Pierre A. // OCL. 2018. V. 25. № 5. P. D503.
91. O'Lenick A.J. // J. Surfactants Deterg. 2001. V. 4. № 3. P. 311.
92. Dodgson K., Bannister D.J., Semlyen J.A. // Polymer (Guildf). 1980. V. 21. № 6. P. 663.
93. Mancuso A., Tarsitano M., Udongo B.P., Cristiano M.C., Torella D., Paolino D. // Int. J. Cosmet. Sci. 2022. V. 44. № 5. P. 514.
94. Lionetti N., Rigano L. // Cosmetics. 2018. V. 5. № 1. P. 22.
95. Kis N., Kovács A., Budai-Szűcs M., Gácsi A., Csányi E., Pannonhalminé C.I., Berkó S. // Pharmaceutics. 2019. V. 11. № 12. P. 660.
96. Mojsiewicz-Pieńkowska K. Review of Current Pharmaceutical Applications of Polysiloxanes (Silicones) // Handbook of Polymers for Pharmaceutical Technologies. Beverly: Scrivener Publ. LLC, 2015. P. 363.
97. Eeman M., van Reeth I. *Silicone Film-Formers: New Approaches for Measuring Film Barrier Properties* // IFSCC Congress. 2014.
98. Bleasdale B., Finnegan S., Murray K., Sean K., Steven P.L. // Adv. Wound Care. 2015. V. 4. № 7. P. 422.
99. Clugston P.A., Vistnes M.D., Perry L.C., Maxwell G.P., Fisher J. // Ann. Plast. Surg. 1995. V. 34. № 1. P. 12.
100. Araújo L.A. de, Addor F., Campos P.M.B.G.M. // An. Bras. Dermatol. 2016. V. 91. № 3. P. 331.
101. Shin H.T. // Dermatol. Ther. 2005. V. 18. № 2. P. 124.
102. Hall B.J., Jones L.W., Dixon B. // Eye Contact Lens Sci. Clin. Pract. 2014. V. 40. № 1. P. 51.

УДК 541.64:539(2+3)

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА КОМПЛЕКС ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2023 г. А. С. Заболотнов^{a,*}, С. С. Гостев^a, И. А. Маклакова^a,
А. В. Бакиров^{b,c}, Л. А. Новокшонова^a, А. А. Киясов^d

^aФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

^bИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

^cНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”
123182 Москва, пл. Академика Курчатова, 1, Россия

^dФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“МИРЭА – Российский технологический университет” (РТУ МИРЭА), Москва, Россия

*e-mail.: zabolotnov.ru@gmail.com

Поступила в редакцию 25.07.2023 г.

После доработки 13.09.2023 г.

Принята к публикации 25.09.2023 г.

Методом полимеризационного наполнения получены композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ и наполнителей различного типа – пластинчатого (графен и нанопластины графита) и сферического (диоксид кремния). Исследованы деформационно-прочностные характеристики при растяжении образцов, полученных при различных режимах прессования. Установлено, что скорость охлаждения образцов при прессовании оказывает влияние на величины предела прочности при разрыве и модуля упругости при растяжении. Характеристики композитов, переработанных при низкой скорости охлаждения (10 град/ч), на 30% выше по сравнению с образцами, полученными при высокой скорости охлаждения (10 град/мин). Методами ДСК, ДМА и РСА показано, что способ охлаждения влияет на размер кристаллитов спрессованных образцов композиционных материалов.

DOI: 10.31857/S2308113923600053, EDN: ZGOTAA

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря ряду превосходных свойств, таких как низкий коэффициент трения, высокая химическая стойкость, ударпрочность, биосовместимость, а также высокая износостойкость, полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы широко используется в различных отраслях тяжелого машиностроения, горнодобывающей промышленности, пищевой и медицинской индустрии [1–4]. Однако для возможности расширения областей применения сверхвысокомолекулярного ПЭ некоторые его параметры, такие как твердость, коэффициент линейного теплового расширения, хладотекучесть и другие нуждаются в улучшении. С целью модификации свойств сверхвысокомолекулярного ПЭ применяются различные наполнители, в частности карбид кремния [5], цирконий [6], дисульфид молибдена [7, 8], базальтовое волокно [9], волластонит [10], каолин [11, 12],

тапальк [13, 14], аэросил [15]. Кроме того, для улучшения характеристик сверхвысокомолекулярного ПЭ особый интерес представляют углеродные функциональные наполнители: графит [16, 17], углеродное волокно [18, 19], углеродные нанотрубки [20, 21], оксид графена [22–24].

Хорошо известно, что физические, химические и механические свойства кристаллизующихся полимеров сильно зависят не только от введенного в них армирующего наполнителя, но и от их морфологического состава и кристаллической структуры: размера кристаллитов и их массовой концентрации [28–30]. Способность наполнителей выступать в качестве зародышеобразователей и модифицировать матрицу полимеров оказывает существенное влияние на кристаллическую структуру, а также на весь процесс кристаллизации полимеров [31] и последующий комплекс физико-механических свойств и их износостой-

кость. Различие в размерах и распределении наполнителей в полимерной матрице может приводить к различным эффектам нуклеации и модификации кристаллической матрицы полимеров [32].

Известно, что кристалличность образцов композиционных материалов при сравнении с кристалличностью чистого сверхвысокомолекулярного ПЭ возрастает при малых степенях введения наполнителя в полимерную матрицу. После достижения критической концентрации наполнителя степень кристалличности начинает падать, поскольку при процессе кристаллизации происходит как гетерогенное зародышеобразование, так и одновременно сдерживающий эффект роста кристаллов полиэтилена, связанный с ограничением движения макромолекулярной цепи сверхвысокомолекулярного ПЭ введенными армирующими наполнителями [33–37].

Несмотря на все усилия исследователей, работ, связанных с влиянием метода переработки композитов со сверхнизким содержанием армирующих наполнителей на физико-механические характеристики и кристаллическую структуру сверхвысокомолекулярного ПЭ, недостаточно.

Так как характеристики композитов сверхвысокомолекулярного ПЭ напрямую зависят от процессов кристаллизации, актуальной задачей является исследование влияния кристаллической структуры на свойства синтезированных композиционных материалов. В работе было исследовано влияние трех наполнителей, двух наноразмерного диапазона – аэросил и графен и одного микронного – нанопластины графита. Частицы графена и нанопластины графита имели одинаковый форм-фактор, но разный размер. Частицы графена были в 30 раз меньше частиц на основе графита. Таким образом, ключевой задачей настоящей работы является установление влияния формы и размера наполнителя на структурные и прочностные характеристики материалов при сопоставимых степенях наполнения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез композиционных материалов

Композиты на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ и трех различных армирующих наполнителей получали методом полимеризационного наполнения (полимеризации *in situ*). В данном методе каждая частица наполнителя оказывается равномерно покрыта слоем сверхвысокомолекулярного ПЭ. Это обеспечивает равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице, в том числе и при сверхнизких степенях наполнения. Методика синтеза описана в работе [25]. Нанопластины графита получали из терморасширяющегося графита марки EG350. Продольный размер частиц составил 1–10 мкм, толщина ~20 нм, подробнее методика описана в работе [26]. Графен

предоставлен компанией “Graphene Technology” (Россия); средний продольный размер частиц 10–20 мкм, толщина частиц ~0.7 нм, что соответствует двуслойному графену, подробный анализ приведен в статье [27]. Микросферический SiO₂ с размером частиц 5–15 нм марки Осил-400 был приобретен на коммерческой основе. Степень наполнения исследуемых композитов 0.11 мас. % для материала на основе SiO₂, 0.025 мас. % для материала на основе графена и 0.105 мас. % для материала на основе нанопластин графита.

Методика получения образцов для физико-механических исследований

Пластины для физико-механических испытаний получали методом горячего прессования в пресс-форме закрытого типа при температуре 200°C и давлении 10 МПа/см². При достижении температуры прессования образец термостатировали в течение 10 мин без давления, затем поднимали давление и выдерживали 10 мин при 200°C. Охлаждение происходило до 50°C при быстром и медленном охлаждении. При быстром режиме прессования образец охлаждался со скоростью 10 град/мин, при медленном режиме прессования образец охлаждался со скоростью 10 град/ч.

Определение деформационно-прочностных характеристик материалов

Физико-механические характеристики определяли на универсальной испытательной машине “Instron 3365” при комнатной температуре (~21°C) в режиме одноосного растяжения образцов (тип 5, эквивалентная длина 50 мм) в соответствии с ГОСТ 11262–2017. Скорость деформации образцов при растяжении 1 мм/мин для нахождения модуля упругости на первом этапе и 50 мм/мин на втором. Образцы в форме двусторонних лопаток вырезали с помощью специального ножа из пластин толщиной ~1 мм.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Температуру и теплоту плавления полученных полимерных материалов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе “DSC Netzsch 204 F1”. Образцы нагревали до 160°C и охлаждали до 30°C со скоростью 10 град/мин. При расчете степени кристалличности образцов за теплоту плавления идеального кристалла ПЭ принимали $\Delta H = 293$ Дж/г.

Толщину ламелей рассчитывали с использованием уравнения Томсона–Гиббса:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta H^0 \rho} \right),$$

где T_m – температура плавления полимера, $T_m^0 = 418.7$ К – равновесная температура плавления

Таблица 1. Деформационно-прочностные характеристики композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ

Состав композита	E_p , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
Сверхвысокомолекулярный ПЭ–0.11 мас. % SiO ₂	750 ± 1/950 ± 40	52 ± 2/54 ± 3	315 ± 20/200 ± 5
Сверхвысокомолекулярный ПЭ–0.025 мас. % графена	700 ± 20/880 ± 30	75 ± 2/80 ± 4	310 ± 11/250 ± 20
Сверхвысокомолекулярный ПЭ–0.105 мас. % нанопластин графита	650 ± 50/820 ± 30	67 ± 1/79 ± 1	310 ± 6/240 ± 2

Примечание. Здесь и в табл. 2 и 3 в числителе – быстрое охлаждение, в знаменателе – медленное.

полимера, $\sigma_e = 90 \times 10^{-3}$ Дж/м² – поверхностная свободная энергия, $\Delta H^0 = 293$ Дж/г – энтальпия плавления кристаллической области, $\rho = 0.990$ г/см³ – плотность кристаллитов, l – толщина кристаллических ламелей (в нм).

Рентгеновская дифракция в больших углах

Рентгеноструктурный анализ образцов композиционных материалов в больших углах выполняли на станции БиоМУР Курчатовского синхротрона. Источником излучения служил поворотный магнит 1.7 Тл, с энергией 8 кэВ (1.433 Å) с разрешением dE/E 10⁻³ и потоком фотонов 10⁹. Размер пучка на образце составлял 0.5 × 0.3 мм, для регистрации картин дифракции использовали двумерный детектор “Dectris Pilatus 1M”. Расстояние образец–детектор составляло 150 мм, перед последующей обработкой производили вычитание фонового рассеяния. В качестве калибровочных эталонов в малых и больших углах использовали бегенат серебра и NaC(Na₂Ca₃Al₂F₁₄). Диапазон величин вектора обратного рассеяния q составил 0.8–33 нм⁻¹. Для обработки полученных картин рассеяния применяли пакеты программного обеспечения Fit2D и ImageJ. Время экспозиции составило 300 с.

Динамический механический анализ

Динамический механический анализ образцов осуществляли на приборе “Netzsch DMA 242” при скорости нагревания 2 град/мин в интервале температур от –160 до +150°C, амплитуде растяжения 0.2% и частоте 1 Гц. Образцы шириной 5 и длиной 20 мм вырезали из пластин толщиной 0.9–1.5 мм, изготовленных методом горячего прессования при 180°C и давлении 10 МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные композиты на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ и трех различных видов армирующих наполнителей проявляют при растяжении однородный характер деформирования. У исследованных образцов отсутствует пик текучести на кривой напряжение–деформация, образования шейки на образцах при растяжении

не наблюдалось, что свойственно чистому сверхвысокомолекулярному ПЭ. Полученные значения модуля упругости при растяжении E_p , прочности при разрыве σ_p , относительного удлинения при разрыве ϵ_p в зависимости от вида наполнителя и режима охлаждения при переработке приведены в табл. 1. Видно, что режим переработки композитов существенно влияет на их деформационно-прочностные характеристики. Например, величина модуля упругости при растяжении образцов, полученных при медленном охлаждении, превышает аналогичный показатель для образцов, которые были получены при быстром охлаждении, приблизительно на 25%. Показатели прочности при разрыве композиционных материалов на основе SiO₂ и графена практически не зависят от режима охлаждения при прессовании и равны 52 ± 2 и 75 ± 2 МПа при быстром режиме охлаждения и 54 ± 3 и 80 ± 4 МПа соответственно при медленном режиме охлаждения. В то же время показатель прочности при разрыве композиционного материала, содержащего в своем составе нанопластины графита, существенно возрастает в случае снижения скорости охлаждения образцов при прессовании. Прочность композита при медленном режиме переработки увеличивается на 18% и достигает 79 ± 1 МПа.

Исследованные образцы композиционных материалов обладают практически идентичной эластичностью при быстром режиме охлаждения. Показатели относительного удлинения при разрыве материалов составляют 310–315%. Снижение скорости охлаждения при переработке оказывает влияние на указанную выше характеристику композитов на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ. Так, ϵ_p образца, содержащего в своем составе SiO₂, снизился с 315 ± 20 до 200 ± 5%. Аналогичное снижение пластических свойств при медленном режиме переработки наблюдается и для композиционных материалов, в состав которых входят углеродные наполнители. Значение ϵ_p материалов с графеном и нанопластинами в составе уменьшилось с 310% до 250 и 240% соответственно. Из полученных результатов следует, что форм-фактор армирующего наполнителя существенно сказывается на физико-механических характеристиках композиционных материалов.

Таблица 2. Температуры плавления и структурные данные композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ

Состав композита	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\chi, \%$		$L, \text{нм}$	
		ДСК	РСА	ДСК	РСА
Сверхвысокомолекулярный ПЭ–0.11 мас. % SiO_2	136.5/141.0	40.3/43.3	55.9/59.0	10.0/19.9	23.3/25.2
Сверхвысокомолекулярный ПЭ–0.025 мас. % графена	137.5/141.6	36.1/40.6	52.2/55.0	14.9/18.3	23.6/25.1
Сверхвысокомолекулярный ПЭ–0.105 мас. % нанопластин графита	139.5/140.6	35.4/39.3	50.3/53.4	11.2/22.9	24.0/25.1

Так, у композита с микросферическим наполнителем SiO_2 как при быстром, так и при медленном охлаждении прочность оказывается значительно ниже, чем у углеродных наполнителей, которые имеют пластинчатую форму частиц. Можно также заметить тенденцию снижения относительного удлинения у всех исследуемых образцов, полученных медленным охлаждением. Мы связываем это с увеличением степени кристалличности образцов, полученных при медленном охлаждении. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Стоит отметить, что композиты на основе углеродных наполнителей демонстрируют схожие деформационно-прочностные характеристики при низкоскоростном режиме переработки. Нанопластины графита и графен имеют одинаковый форм-фактор частиц – это пластинчатые наполнители со схожими продольными размерами 1–20 мкм, но различающиеся по толщине: данный показатель у графена в 30 раз меньше по сравнению с частицами нанопластин графита. Если учитывать концентрационный фактор (массовая доля графена в исследованных образцах в 4 раза ниже доли нанопластин графита), можно сделать вывод о том, что армирующая способность графеновых частиц существенно выше.

Проведено исследование переработанных образцов композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ и различных наполнителей методами ДСК и РСА. Значения температур плавления, а также структурные данные приведены в табл. 2. Необходимо отметить, что за температуру плавления принята температура максимума пика плавления, отвечающая температуре, при которой плавится наибольшее количество кристаллитов.

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что снижение скорости охлаждения образцов при переработке оказывает влияние на температуру плавления образцов. Температура плавления композитов увеличивается с 136.5 до 141.0 $^\circ\text{C}$ для образца сверхвысокомолекулярный ПЭ– SiO_2 , с 137.5 до 141.6 $^\circ\text{C}$ для образца сверхвысокомолекулярный ПЭ–графен и с 139.5 до 140.6 $^\circ\text{C}$ для образца с нанопластинами графита.

Расчеты по уравнению Томсона–Гиббса показывают, что медленное охлаждение образцов по сравнению с быстрым способствует образованию кристаллитов большего размера. При этом степень кристалличности увеличивается всего на 3%. Известно, что процесс кристаллизации состоит из двух стадий – образования зародышей кристаллов и роста кристаллов, и оба процесса протекают одновременно. Если скорость образования зародышей больше скорости их роста, получается большое количество мелких кристаллов.

По данным ДСК толщина ламелей при медленной скорости охлаждения образцов сверхвысокомолекулярный ПЭ– SiO_2 и сверхвысокомолекулярный ПЭ–нанопластины графита возрастает в 2 раза – с 10.9 до 19.9 нм для первого и с 11.2 до 22.9 нм для второго. Степень кристалличности указанных образцов повышается примерно на 8–10%. Так, содержание кристаллической фазы при низкоскоростном режиме переработки увеличилось с 40.3 до 43.3% и с 35.4 до 39.3% соответственно для композитов сверхвысокомолекулярный ПЭ– SiO_2 и сверхвысокомолекулярный ПЭ–нанопластины графита.

Полученные результаты согласуются с литературными данными. По данным ДСК, в работе [37] кристалличность образцов сверхвысокомолекулярный ПЭ– SiO_2 также зависела от скорости охлаждения образцов: у композита с 1.5 мас. % аэросила при скорости охлаждения 30 град/мин кристалличность равна 34.95%, при снижении скорости охлаждения до 10 град/мин – 33.37%. Размер ламелей варьировался от 22.84 до 23.86 нм при быстром и замедленном охлаждении соответственно. Кристалличность, полученная в работе [34], у композита сверхвысокомолекулярный ПЭ–0.1 мас. % SiO_2 составила 48% по данным ДСК и 51.6% по данным РСА, что также согласуется с результатами, приведенными в табл. 2. Размер кристаллитов в работе [32] у композитов с 0.5 мас. % аэросила также соответствует полученным данным и составляет 15.5 нм.

Методом РСА показано, что изменение режимов охлаждения при переработке приводит к увеличению показателей степени кристалличности и

Таблица 3. Данные динамического механического анализа

Состав композита	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{\alpha}, ^\circ\text{C}$	E' , МПа при 22 $^\circ\text{C}$
Сверхвысокомолекулярный ПЭ–0.11 мас. % SiO_2	136.5/141.0	118.8/123.4	1093/1281
Сверхвысокомолекулярный ПЭ–0.025 мас. % графена	137.5/141.6	110.3/119.6	943/1204
Сверхвысокомолекулярный ПЭ–0.105 мас. % нанопластин графита	139.5/140.6	118.0/125.2	847/1060

размеров кристаллитов композиционных материалов. При этом данные РСА в отличие от значений, полученных по уравнению Томсона–Гиббса, показывают не столь существенные различия в изменении толщины ламелей при медленном режиме прессования. По-видимому, это связано с тем, что уравнение Томсона–Гиббса было выведено для низкомолекулярных веществ и не учитывает специфику, возникающую при переходе к анализу полимеров со сверхвысокомолекулярной массой. Кроме того, известно, что температура плавления кристаллитов полимера зависит не только от их толщины, но также и от их дефектности и напряженности, размеров сопряженных с ними аморфных областей, других линейных размеров кристаллита, и т.д. Тем не менее, результаты, полученные методами ДСК и РСА, согласуются между собой и отражают тенденцию к изменению параметров кристаллической структуры при различных режимах переработки исследованных композиционных материалов.

Как было отмечено ранее, режим переработки композитов оказывает существенное влияние на их деформационно-прочностные характеристики. Кроме того, снижение скорости охлаждения образца при прессовании способствует изменению размеров ламелей и температуры плавления композиционных материалов. В табл. 3 представлены результаты динамического механического анализа образцов композитов, полученных при высокоскоростном и низкоскоростном режимах переработки.

Из данных табл. 3, и рис. 1 видно, что показатели динамического механического модуля E' композиционных материалов, переработанных при медленном охлаждении, существенно выше аналогичных значений образцов, полученных при высокоскоростной переработке. Например, значение E' при 22 $^\circ\text{C}$ для композита на основе SiO_2 увеличилось с 1100 МПа при быстром охлаждении до 1300 МПа при низкоскоростной переработке. Аналогичный рост динамического механического модуля наблюдается и для образцов, в которых использовались углеродные частицы в качестве армирующего наполнителя. Установлено, что рост E' при снижении скорости охлаждения образцов коррелирует с данными, полученными при изучении модуля упругости при растяжении композиционных материалов.

Изменение режимов переработки исследуемых композитов приводит к росту температуры

α -релаксации. Как известно, область α -релаксации в основном связана с движением сегментов цепи внутри кристаллической решетки до начала плавления. Из данных, представленных в табл. 3,

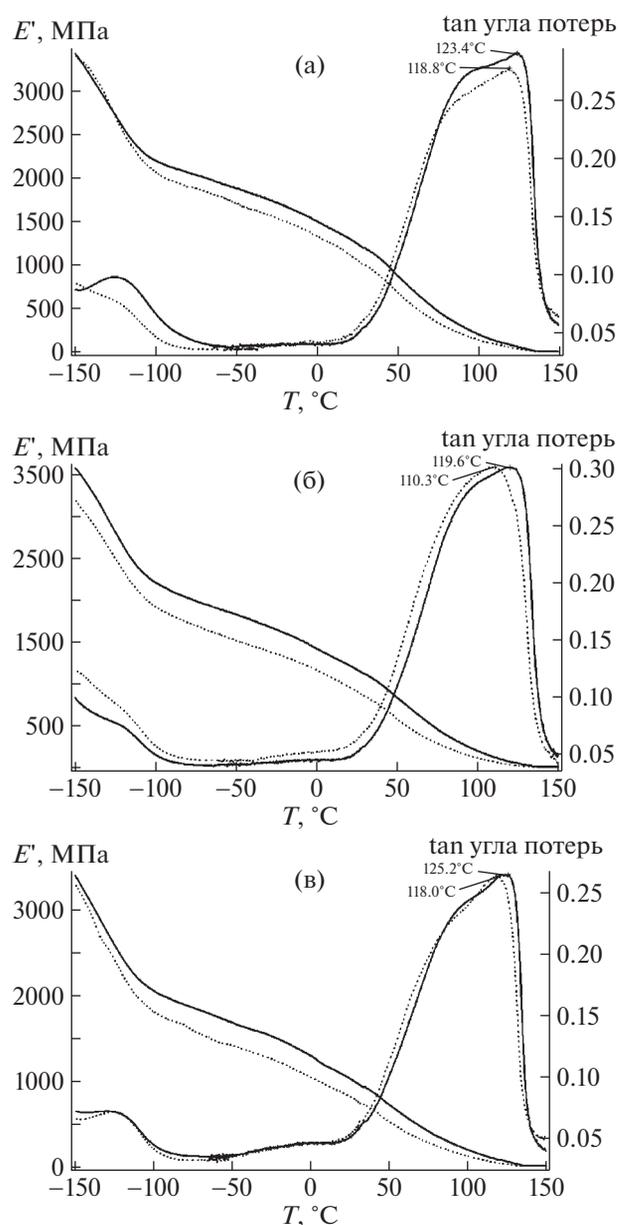


Рис. 1. ДМА-кривые для образцов сверхвысокомолекулярный ПЭ–0.11 мас. % SiO_2 (а) сверхвысокомолекулярный ПЭ–0.025 мас. % графена (б) и сверхвысокомолекулярный ПЭ–0.105 мас. % нанопластин графита (в), полученных быстрым (пунктирная линия) и медленным (сплошная линия) охлаждением.

видно, что низкоскоростной режим переработки способствует увеличению T_{α} для всех полученных образцов. Так, повышение температуры α -релаксации для образца сверхвысокомолекулярный ПЭ–нанопластины графита составил $\sim 7^{\circ}\text{C}$, а у композита сверхвысокомолекулярный ПЭ–графен значение T_{α} увеличилось с 110.3°C при медленном охлаждении до 119.6°C при высокоскоростном охлаждении. Стоит отметить, что повышение температуры α -релаксации исследованных композиционных материалов согласуется с ростом температуры плавления образцов, полученной по данным ДСК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показаны результаты исследования деформационно-прочностных характеристик при растяжении синтезированных композиционных материалов, полученных методом полимеризационного наполнения при сверхнизких концентрациях наполнителей в матрице композита. Установлено, что снижение скорости охлаждения образцов при их переработке приводит к увеличению модуля упругости и динамического механического модуля, а также прочности при разрыве. Методами ДСК и РСА показано, что способ охлаждения оказывает влияние на температуру плавления и размер кристаллитов спрессованных образцов композиционных материалов. Доказано, что модифицирующая способность частиц графена значительно выше по сравнению с частицами нанопластин графита. Так, для достижения схожих деформационно-прочностных характеристик у композиционных материалов с углеродными наполнителями необходимая концентрация графена оказывается в четыре раза ниже.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-23-20018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gürgeç S. // Polym. Degrad. Stab. 2022. V. 199. P. 109912.
- Gürgeç S. // Composites B. 2019. V. 173. P. 106967.
- Dangsheng X. // Mater. Lett. 2005. V. 59. № 2–3. P. 175.
- Gürgeç S., Sert A., Kuşhan M.C. // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. № 16. P. 50245.
- Aliyu I.K., Azam M.U., Lawal D.U. // Arabian J. Sci. Eng. 2019. V. 849. № 45. P. 849.
- Rodrigues M.M., Fontoura C.P., Maddalozzo A.E., Leidens L.M., Quevedo H.G., Souza K. dos S., Crespo J. da S., Michels A.F., Figueroa C.A., Aguzzoli C. // Composites B. 2020. V. 189. P. 107909.
- Panin S.V., Kornienko L.A., Ivanova L.R., Nguen Suan T., Poltaranin M. A., Shil'ko S.V. // J. Frict. Wear. 2014. V. 35. № 4. P. 444.
- Pettarin V., Churruga M.G., Felhos D., Karger-Kocsis J., Frontini P.M. // Wear. 2010. V. 269. P. 31.
- Gogoleva O.V., Petrova P.N., Popov S.N., Okhlopko A.A. // J. Frict. Wear. 2015. V. 36. № 4. P. 301.
- Tong J., Ma Y., Arnell R.D., Ren L. // Composites A. 2006. V. 37. P. 38.
- Новокушонова Л.А., Меукова И.И. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 4. С. 629.
- Yusrina M.D., Tan W.S. // Proc. Adv. Mater., Eng. Technol. 2020. V. 2291. P. 020029-1.
- Chang B.P., Akil H.M., Nasir R.B., Khan A. // Tribol. Int. 2015. V. 88. P. 252.
- Chang B.P., Akil H.M., MD Nasir R.B. // Sains Malaysiana. 2015. V. 44. № 6. P. 819.
- Aderikha V.N., Shapovalov V.A., Krasnov A.P. // Composites. 2008. V. 29. № 4. P. 318.
- Liu C.Y., Ishigami A., Kurose T., Ito H. // J. Polym. Eng. 2019. V. 9. № 3. P. 264.
- Panin S.V., Kornienko L.A., Ivanova L.R., Nguen Suan T., Poltaranin M.A., Shil'ko S.V. // J. Frict. Wear. 2014. V. 35. № 4. P. 290.
- Wood W.J., Maguire R.G., Zhong W.H. // Composites B. 2011. V. 42. P. 584.
- Panin S.V., Kornienko L.A., Alexenko V.O., Buslovich D.G., Bochkareva S.A., Lyukshin B.A. // Materials. 2020. V. 13. P. 338.
- Samad M.A., Sinha S.K. // Trib. Int. 2011. V. 44. P. 1932.
- Diabb J.M., Leija Guti'erez H.M., C'ardenas E.S., Mami N., Elías-Zúñiga A., Morales-Avalos R., Villela-Castrejon J. // J. Mech. Behavior Biomed. Mater. 2021. V. 120. P. 104554.
- An Y., Tai Z., Qi Y., Yan X., Xue Q., Liu B., Pei J. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 1. P. 39640.
- Pang W., Jialiang W.P., Zhang W.Q. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 55536.
- Chen X., Zhang S., Zhang L., Zhu P., Zhang G. // Polymers. 2021. V. 13. P. 482.
- Nazarov V.G., Stolyarov V.P., Doronin F.A., Evdokimov A.G., Rytkov G.O., Brevnov P.N., Zabolotnov A.S., Novokshonova L.A., Berlin A.A. // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 3. P. 325.
- Юхаева Г.П. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ РАН, 2012.
- Shiyanova K.A., Gudkov M.V., Gorenberg A.Y. // ACS Omega. 2020. № 5. V. 39. P. 25148.
- Liang G., Xu J., Xu W. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 91. № 5. P. 3054.
- Simis K.S., Bistolfi A., Bellare A., Pruitt L.A. // Biomaterials. 2006. V. 27. № 9. P. 1688.
- Guofang G., Huayong Y., Xin F. // Wear. 2004. V. 256. № 1. P. 88.
- Panin S., Kornienko L., Piriyaon S., Ivanova L., Shil'ko S., Pleskachevskii Y., Orlov V.M. // J. Frict. Wear. 2011. V. 32. № 4. P. 269.
- Liu C., Qiu H., Liu C.J., Zhang J. // Polym. Compos. 2012. V. 33. № 11. P. 1987.
- Qun Y., Run Z., Mingfei L., Ping X., Lichao L. // Polymers. 2023. № 15. P. 186.
- Guojun S., Zhen C., Xiaotian Y., Qiuyi W. // Mater. Chem. Phys. 2019. № 236. P. 121778.
- Anqi L., Fuzhen L., Kancheng M., Zishou Z. // Adv. Polym. Tec. 2022. V. 1. P. 1.
- Jing H., Siyue D., Wenge Z., Wenya L., Hua L. // Polym. Adv. Technol. 2013. № 24. P. 888.
- Sattari M., Mirsalehi S.A., Khavandi A., Alizadeh O., Naimi-Jamal M.R. // J. Therm. Analysis Calorimetry. 2015. V. 122. P. 1319.

УДК 541.64:547.458.81:546.27

КОМПОЗИТНЫЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СОДЕРЖАЩИЕ БОР (III) КАК ПРЕКУРСОРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2023 г. Ю. А. Егоров^{а,*}, Г. Н. Бондаренко^а, М. И. Виноградов^а, В. Г. Куличихин^а

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

*e-mail: yuegor@googlemail.com

Поступила в редакцию 29.08.2023 г.

После доработки 09.10.2023 г.

Принята к публикации 20.10.2023 г.

На основе твердых растворов целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде и ортоборной кислоты с последующим их переводом в вязкотекучее состояние получены композитные волокна, содержащие бор (III). Исследовано реологическое поведение растворов целлюлозы, отличающихся содержанием ортоборной кислоты и воды в условиях непрерывной и динамической сдвиговой нагрузки, подтверждающее межмолекулярное взаимодействие между компонентами. Показано, что физико-механические характеристики композитных волокон, полученных из 16%-ного раствора в N-метилморфолин-N-оксиде, сопоставимы с аналогичными показателями для гидратцеллюлозных волокон. Методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии исследован процесс превращения композитных волокон различного состава в углеродное волокно. Химические и структурно-морфологические свойства композитных гидратцеллюлозных и полученных из них углеродных волокон исследованы методами ИК-фурье-спектроскопии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния установлено влияние соединений бора (III) на процесс карбонизации и образование графитоподобных структур в углеродном волокне.

DOI: 10.31857/S2308113923600041, EDN: CQYZPO

ВВЕДЕНИЕ

В течение нескольких десятилетий углеродное волокно является неотъемлемой частью большинства конструкционных материалов, востребованными такими отраслями промышленности, как производство компонентов и узлов транспортной техники, включая авиа- и ракетостроение, электронной и медицинской аппаратуры и изделий многоцелевого бытового назначения. Не в последнюю очередь именно надежность и долговечность таких материалов определяют потенциально высокие требования к качеству и свойствам получаемого углеродного волокна. Основным источником для получения углеродного волокна служит полиакрилонитрил и сополимеры на его основе; на них приходится более 95% получаемого углеродного волокна [1, 2]. В 60-х годах XX века были достигнуты успехи в получении высокомолекулярных углеродных волокон Thorne1 50 на основе вискозного волокна Rayon, однако возникшие трудности технологического исполнения стадии высокотемпературной вытяжки и относительно невысокий выход углеродного волокна определили дальнейшее развитие

технологии получения углеродного волокна на основе ПАН [3, 4].

Использование в качестве растворителя N-метилморфолин-N-оксида (ММО) позволило реализовать новый экологически безопасный процесс получения гидратцеллюлозного волокна Лиоцелл (Lyocell), отличающегося высокой степенью упорядоченности по сравнению с обычными вискозными волокнами [5–8]. Волокна этого типа оказались пригодными для получения углеродных материалов с хорошими механическими характеристиками, однако их высокая способность к дефибрилизации заметно влияет на качество углеродного волокна [9, 10]. Показана возможность использования композитных гидратцеллюлозных волокон в качестве прекурсоров [11]. Используя метод твердофазной активации, исследовано реологическое поведение систем целлюлозы и сополимеров полиакрилонитрила в ММО и их совместные структурные превращения в процессе получения углеродного волокна. Высокую степень ориентации кристаллических доменов, улучшенную морфологию, плотную упаковку фибрилл и низкую способность к дефи-

бриллизации проявляют волокна, полученные из растворов целлюлозы в ионных жидкостях имидазолильного типа, представляющие интерес как прекурсоры углеродных волокон с улучшенными свойствами [12–14]. Так, исследованы свойства волокон функционального производного целлюлозы образующегося непосредственно при ее растворении в 1,3-диметилимидазолил-(метил-Н-фосфонате), а также процесс их карбонизации и свойства полученных с высоким выходом углеродных волокон [15].

Детальные исследования механизма деструкции целлюлозных материалов и выбор оптимальных условий пиролиза показали возможность увеличения выхода углеродного остатка до 25–30% при 900–1000°C [16, 17]. Эффективными добавками являются антипирены или ингибиторы горения, широко используемые в производстве различных тканей и полотен, в качестве которых выступают кислоты или основания Льюиса [3, 18–21]. Взаимодействуя с гидроксильными группами и таким образом блокируя их, они образуют эфиры или способствуют дополнительной сшивке и препятствуют протеканию реакции деполимеризации, основным продуктом которой является левоглюкозан [18]. Исследован процесс термической деструкции целлюлозы в присутствии ортоборной кислоты [22, 23]. При совместном использовании ортоборной кислоты и геротероциклических азотсодержащих соединений триазинового ряда реализован требуемый уровень негорючести (по кислородному индексу) фабричных хлопчатобумажных тканей [24]. Исследовано влияние импрегнирования волокон Rayon ортоборной и ортофосфорной кислотой из раствора на окислительную стабильность и поведение в условиях карбонизации [25, 26]. После предварительной окислительной стабилизации, выполненной при 250°C в течение 30 мин, выход углеродного волокна при 1000°C составил 33%. После импрегнирования гидратцеллюлозного волокна политрифосфатом натрия и его карбонизации при 700–900°C при нагревании со скоростью 2–3 град/мин получено углеродное волокно с прочностью на разрыв 2–4 ГПа [27]. Выполнен ряд исследований по одновременному повышению выхода углеродного материала и придания ему новых функциональных свойств [28]. Так, для получения активированных углеродных материалов проведено импрегнирование гидратцеллюлозных волокон фосфорной кислотой, фосфатами аммония и сульфатом аммония [29]. Использование кремнийорганических соединений также дало возможность улучшить механические свойства углеродных волокон [30]. Однако их сочетание с традиционными ингибиторами горения нивелирует этот эффект [31]. Иммобилизация тозилата аммония и дигидрофосфата аммония на высокомолекулярном вязком волокне

Rayon позволила одновременно повысить выход углеродного остатка до 36% и достичь удовлетворительных механических характеристик углеродного волокна [32]. Исследована термоокислительная стабилизация углеродного волокна соединениями бора и их влияние на его свойства [33, 34].

Как показывают результаты некоторых исследований, пропитка целлюлозных волокон или импрегнирование антипиренами приводит к изменению их структуры при последующей сушке, способствуя образованию поверхностной оболочке. Альтернативным методом является внесение различных функциональных добавок непосредственно в раствор для формования [35]. Возникающие межмолекулярные взаимодействия в растворе и в процессе коагуляции могут обеспечивать структурную гомогенность получаемого волокна и снизить его способность к дефибриллизации.

Цель настоящей работы – получение композитных волокон гидратцеллюлозы, содержащих бор (III) в качестве добавки, влияющей на процесс карбонизации и структуру получаемого углеродного волокна, а также исследование структурных, термических и физико-механических характеристик композитных волокон, определяемых реологическим поведением системы целлюлоза–ортоборная кислота–N-метилморфолин-N-оксид и межмолекулярным взаимодействием компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошковую древесную целлюлозу Байкальского целлюлозно-бумажного комбината со степенью полимеризации 600 ± 10 , содержанием влаги $8 \pm 1\%$ и массовым содержанием α -целлюлозы $94 \pm 1\%$, ортоборную кислоту квалификации х.ч., а также предотвращающий деструкцию целлюлозы – пропилгаллат (98%, “Sigma-Aldrich”). В качестве растворителя использовали ММО (> 98.0%, “Demochem”) с содержанием воды 8–10% и его моногидрат (МГ ММО) содержащий 13.3% воды. Дистиллированную воду (2.5 мкСим/см) получали, используя лабораторный монодистиллятор “Puredist PD 8R” (“Lauda GFL”).

Композитные волокна на основе твердых предрстворов целлюлозы в ММО (или МГ ММО) с различным содержанием ортоборной кислоты получали аналогично [36]. Рассчитанные для приготовления 10 г 12% или 16%-ного твердого раствора целлюлозы с содержанием 5–38% (по отношению к целлюлозе) ортоборной кислоты количества реагентов, взвешенные с точностью ± 0.0005 г, переносили в герметично закрывающуюся емкость и интенсивно переме-

шивали в течение 5 мин. Далее механическую смесь переносили в фарфоровую ступку и осуществляли твердофазную активацию путем интенсивного перетирания в течение 2–3 мин при комнатной температуре.

Получение композитных волокон методом сухо-мокрого формования осуществляли на капиллярном реометре “Rheoscore 1000” (CEAST), снабженном системой намотки. Приготовленную смесь в количестве (8–10 г) вносили в нагревательный узел (термостатируемую камеру) реометра, дополнительно уплотняли, нагревали и выдерживали при заданной температуре (110–130°C) в течение 40–45 мин. Стабильное истечение раствора достигалось при использовании капилляра длиной 20 мм и диаметром 0.5 мм. Скорость подачи раствора 2 мм/мин, скорость намотки волокна 50–90 м/мин. Высота воздушного зазора между капилляром и коагулянт (дистиллированной водой) составляла 50–80 мм. Полученные волокна промывали дистиллированной водой с четырехкратной заменой воды каждые 30 мин.

Для определения интервала температур начала плавления твердых растворов и их полной гомогенизации (температурный интервал 90–130°C), а также изменения их морфологии использовали метод поляризационной оптической микроскопии (микроскоп “Boetius”, “VEB Kombinat Nadema”). Для этого небольшое количество твердого раствора помещали на предметное стекло и сверху накрывали покровным стеклом. Далее фиксировали температуру, отвечающую моменту изменения фазового состояния, при необходимости используя интерференционные светофильтры.

Реологическое поведение полученных растворов изучали на ротационном реометре “Physica MCR 301” (“Anton Paar”) в рабочем узле конус–плоскость (диаметр 25 мм) в условиях непрерывного режима деформирования в диапазоне скоростей сдвига 10^{-3} – 10^3 с⁻¹. Пробу раствора, отобранную при истечении из капилляра, помещали в термостатируемую измерительную ячейку. Были определены зависимости вязкости при установленном сдвигом течения от напряжения и скорости сдвига, а также модуля упругости G' и модуля потерь G'' от частоты ω в осцилляционном режиме. Измерения проводили в интервале температур 100–120°C.

Карбонизацию полученных композитных волокон (пучок из 150–200 монофиламентов) осуществляли с использованием дилатометра “DIL 402 Expedis Classic” (“Netzsch”) нагреванием до 300°C со скоростью 1 град/мин, начальной нагрузке 0.01 Н и последующей выдержкой при этой температуре в течение 3 ч, далее до 1500°C со скоростью 10 град/мин и постоянной нагрузке 0.10 Н в

атмосфере инертного газа (аргон, квалификация ос.ч.).

ИК-спектры волокон регистрировали на ИК-микроскопе “Nupregion-2000”, сопряженном с ИК-фурье-спектрометром IFS-66 v/s (“Bruker”) в режиме ATR (кристалл Ge, число сканирования 50, разрешение 2 см⁻¹, диапазон 4000–600 см⁻¹).

Для регистрации КР-спектров карбонизованных композитных гидратцеллюлозных волокон, содержащих бор (III), использовали спектрометр комбинационного рассеяния на базе конфокального оптического микроскопа “Senterra II” (“Bruker”) с лазером 785 нм, мощностью 1 мВт и объективом 50.

Термогравиметрический анализ композитных волокон выполняли на анализаторе TGA/DSC 3+ LF 1100/1143 (“Mettler Toledo”). Измерения проводили в корундовых тиглях с крышкой объемом 80 мкл. Расход инертного газа (азот, 99.999%) составлял 20 мл/мин.

Для рентгеновской дифрактометрии использовали установку “Rigaku Rotaflex RU-200”, оснащенную вращающимся медным анодом (линейный фокус 0.5 × 10 мм, режим работы источника 50 кВ – 100 мА, длина волны характеристического CuK_α -излучения $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$, вторичный графитовый монохроматор), горизонтальным гониометром D-Max/V и сцинтилляционным детектором. Рентгеновскую съемку осуществляли в геометрии на “прохождение” по схеме Брэгга–Брентано в режиме непрерывного θ – 2θ сканирования в угловом диапазоне 5°–40°, скоростью 2 град/мин и шагом сканирования 0.04°. Измерения проводили при комнатной температуре. В качестве объектов использовали пучки из 100–150 моноволокон, которые закрепляли на плоской квадратной алюминиевой рамке перпендикулярно плоскости вращения детектора (экваториальное положение).

Морфологию композитных гидратцеллюлозных и карбонизованных волокон исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа “Phenom XL G2” (“Thermo Fisher Scientific”) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Сколы волокон получали охлаждением и изломом их в жидком азоте с последующим напылением токопроводящего металлического слоя на установке автоматического вакуумного напыления “Cressington Sputter Coater 108 Auto” (“Cressington Scientific Instruments”).

Механические свойства волокон (модуль Юнга E , прочность σ_{max} и относительное удлинение при разрыве ϵ_{max}) определяли на разрывной машине И11М (Общество с ограниченной ответственностью “Точприбор-КБ”) для испытания конструкционных материалов при скорости растяжения 1 мм/мин, длине образца 10 мм, комнатной температуре 22–24°C и относительной влажности воздуха 25–30% согласно ГОСТ 11262-80

“Пластмассы. Метод испытания на растяжение” (ASTM D3822/D3822M-14(2020)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения композитных гидратцеллюлозных волокон, содержащих бор (III), с целью последующего получения из них карбонизованного углеродного волокна была введена добавка ортоборной кислоты в твердый раствор целлюлозы в ММО. Ее количество относительно содержания целлюлозы в растворе ММО составляло 5, 10 и 15 мас. %, а при мольном соотношении 1.0 : 0.5 и 1 : 1 звено целлюлозы : ортоборная кислота – 19 и 38% соответственно. По данным оптической микроскопии, все полученные 12% и 16%-ные растворы целлюлозы в ММО, содержащие бор (III), являются полностью гомогенными при 100–120°C. В дальнейшем из этих растворов методом сухо-мокрого формования были получены композитные гидратцеллюлозные волокна – прекурсоры углеродных волокон.

Реологическое поведение растворов целлюлозы в растворах ММО содержащих ортоборную кислоту

Для получения гидратцеллюлозных волокон с хорошими физико-механическими характеристиками растворы целлюлозы в ММО должны иметь вязкость порядка 103–104 Па с при температуре 90–120°C [37]. Исследовано реологическое поведение растворов, определяющее условия формования гидратцеллюлозного волокна из растворов в ММО и обусловленное влиянием компонента, способного образовывать межмолекулярные водородные связи. В интервале напряжений сдвига 1–10² Па и температуре 90–120°C растворы целлюлозы в ММО проявляют неньютоновский характер течения, и их вязкость уменьшается незначительно, а ее аномалия растет с повышением концентрации (рис. 1). Монотонное увеличение эффективной вязкости растворов рассматриваемых систем отвечает росту содержания ортоборной кислоты вплоть до 38%. Наибольшую величину эффективной вязкости имеет 12%-ный раствор целлюлозы в ММО при эквимольном соотношении элементарного звена целлюлозы и ортоборной кислоты 38%. Она сопоставима со значением для 16%-ного раствора целлюлозы в ММО и содержанием ортоборной кислоты 10%. Наряду с повышением концентрации целлюлозы в растворе это приводит к замедлению эффекта падения эффективной вязкости с ростом сдвиговой нагрузки. Очевидно, что образование и вклад дополнительных межмолекулярных водородных связей, а также донорно-акцепторное взаимодействие с участием бора (III), способствует упрочнению сетки макромолеку-

лярных зацеплений, ограничивая конформационную подвижность макромолекул и оказывая стабилизирующее влияние на систему в целом в условиях необратимых деформаций.

Для растворов с меньшим содержанием целлюлозы в ММО эффект выражен в меньшей степени как за счет малой структурированности таких растворов, так и в силу специфики межмолекулярного взаимодействия компонентов, происходящего с участием воды.

Присутствие ортоборной кислоты закономерно приводит к соответствующему увеличению компонентов комплексного модуля по сравнению с растворами целлюлозы в ММО в области линейной вязкоупругости в пределах одного порядка (рис. 2). Наибольший эффект наблюдается при ее содержании в растворе выше 10%. В области низких частот исследуемые системы демонстрируют различие в вязкоэластическом поведении, определяемое их структурой и напряжениями сдвига, отвечающих ньютоновскому характеру течения, при котором $G' \sim \omega^2$ и $G'' \sim \omega$. Положение точки кроссовера отражает момент перехода систем в высокоэластическое состояние. Так, точке кроссовера для 12%-ного раствора целлюлозы, содержащего 10% ортоборной кислоты и находящейся при частоте осциллирующей нагрузки 90 рад/с, соответствуют значения компонентов комплексного модуля 3000 Па (рис. 2а), для 16%-ного раствора целлюлозы с тем же содержанием ортоборной кислоты, она соответствует положению 20 рад/с и значению модуля 6000 Па (рис. 2б). Изменение ее положения при воздействии на системы в области линейной вязкоупругости определяет прочность сетки зацеплений, создаваемой межмолекулярным взаимодействием. При частоте деформирующей нагрузки более 100 рад/с для рассматриваемых систем характерно проявление упругой составляющей.

Таким образом, присутствие ортоборной кислоты в растворе приводит к изменению реологических свойств растворов целлюлозы в ММО, вызванных межмолекулярным взаимодействием с участием водородных связей.

Получение, структура и свойства композитных волокон

Известно, что структурная организация гидратцеллюлозных волокон, получаемых из растворов ММО, определяется конкурентными процессами ориентации, коагуляции и образования упорядоченной фазы [8, 38, 39]. Для получения гидратцеллюлозных волокон, содержащих высокоупорядоченные кристаллические области, необходимы значительные скорости формования, которые зачастую приводят к их расщеплению на отдельные микрофибриллы (дефибриллизации) в

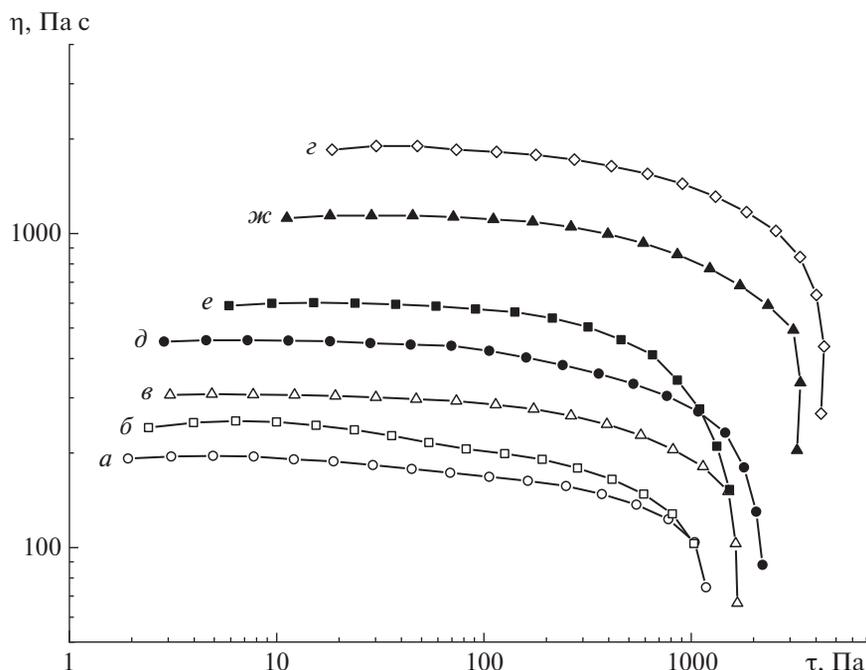


Рис. 1. Кривые течения 12%-ного раствора целлюлозы в ММО (а), содержащего 5 (б), 10 (в) и 38% (з) ортоборной кислоты при 100°C, а также 16%-ного раствора целлюлозы в ММО (д), содержащего 5 (е) и 10% (ж) ортоборной кислоты при 120°C. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

силу недостаточного латерального взаимодействия между ними. Поверхностные свойства волокна Лиоцелл могут быть значительно улучшены при использовании в качестве растворителя ионных жидкостей [40], прививкой поливинилового спирта [41] и функциональных добавок [42].

Композитные волокна целлюлозы получены в условиях сухо-мокрого формования из 12% и 16%-ного раствора целлюлозы в ММО и ММО, содержащих от 5 до 38% ортоборной кислоты. Использование твердых растворов с высоким содержанием целлюлозы и последующий их перевод в вязкотекучее состояние позволяет получать гидратцеллюлозные волокна с относительно высокой степенью упорядоченности по сравнению с волокном Лиоцелл [43]. Для предотвращения термоокислительной деструкции целлюлозы в твердые растворы целлюлозы в ММО добавляли пропилагалат. Растворимость ортоборной кислоты в воде составляет 47.2 г/л при 25°C. Несмотря на относительно быстрый процесс коагуляции, использование воды в качестве осадителя будет способствовать переходу ее части в водную фазу за счет ее собственной растворимости в воде и эффективного межмолекулярного взаимодействия с ММО. Таким образом, остаточное количество ортоборной кислоты в волокне определяется исключительно ее иммобилизацией в результате конкурентного образования межмолекулярных водородных связей с макро-

молекулами целлюлозы в процессе коагуляции в водной среде.

ИК-спектры композитных волокон, полученных из растворов целлюлозы в ММО в которых на 1 моль элементарных звеньев целлюлозы приходится соответственно 0.5 и 1 моль ортоборной кислоты или соответственно 19 и 38% по отношению к целлюлозе по сравнению со спектром чистого гидратцеллюлозного волокна представлены на рис. 3. Все спектры приведены к одинаковой базовой линии и нормированы по полосе 2888 см⁻¹ валентных колебаний связей СН, которая может служить внутренним стандартом, если гарантировано полное отмывание ММО. В спектрах образцов волокон, содержащих ортоборную кислоту, значительно увеличивается интенсивность полосы 1643 см⁻¹ деформационных колебаний связей воды, содержащейся на поверхности гидратцеллюлозных волокон. При этом широкая полоса от валентных колебаний связей — 3330 см⁻¹, включающая в себя колебательные частоты от групп —ОН целлюлозы и воды, тоже возрастает по интенсивности и незначительно смещается в область малых значений длины волны. В спектрах борсодержащих образцов сильно уменьшается интенсивность полосы от колебаний связей С—О в полисахариде, что указывает на частичное снятие ассоциации между внутри- и межцепными группами —ОН полимера. О присутствии связей В—О свидетельствует увеличение интенсив-

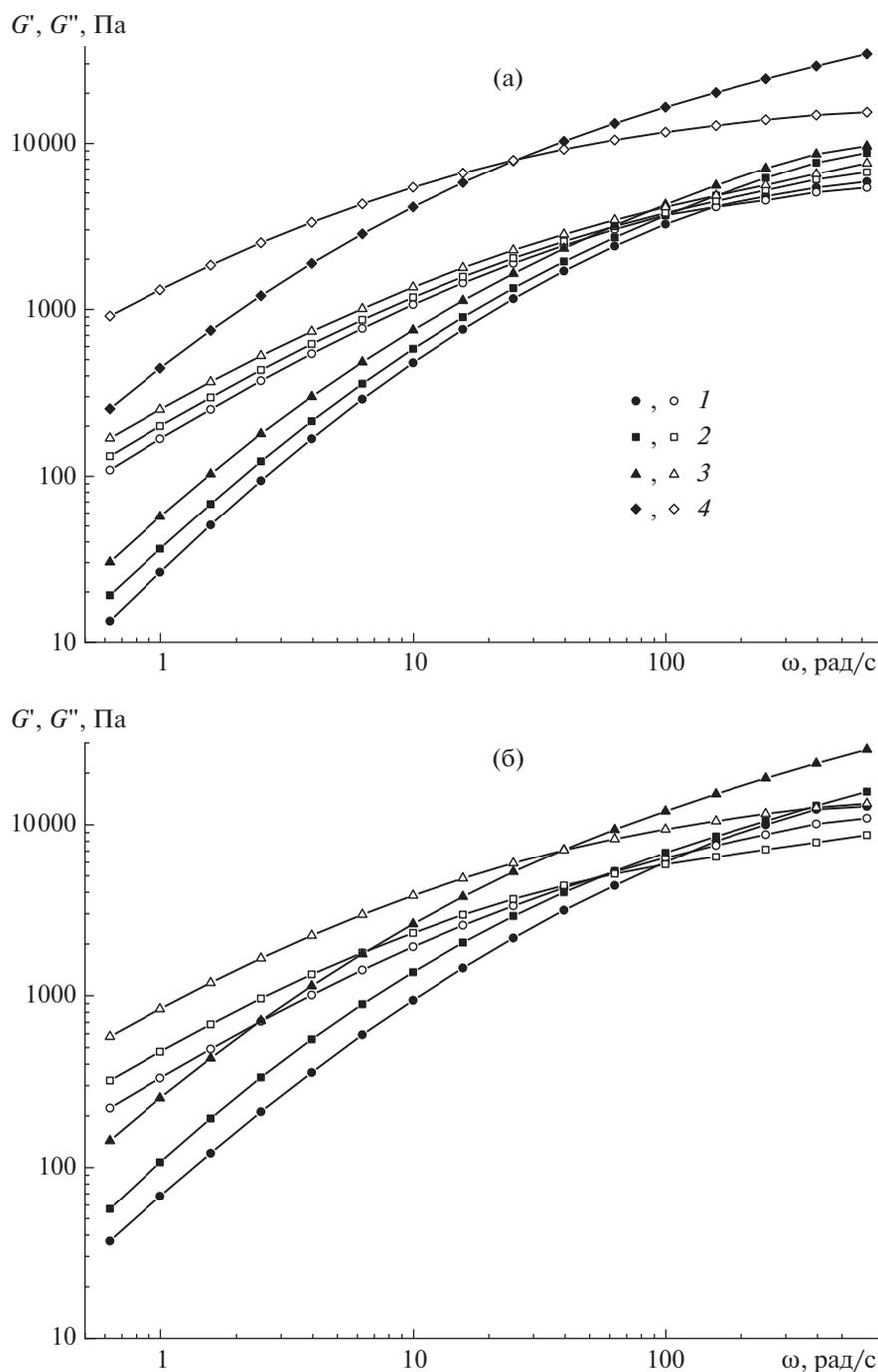


Рис. 2. Частотные зависимости модулей упругости и потерь 12%-ного раствора целлюлозы в МГ ММО (1), содержащего 5 (2), 10 (3) и 38% (4) ортоборной кислоты при 100°C и амплитуде напряжения сдвига 10 Па (а), а также 16%-ного раствора целлюлозы в ММО (1), содержащего 5 (2) и 10% (3) ортоборной кислоты при 120°C и амплитуде напряжения сдвига 10 Па (б).

ности поглощения в области 1425 и около 700 см^{-1} , характерных для спектра ортоборной кислоты и ее солей. Однако возрастание поглощения в области 2620 и 1260 см^{-1} по сравнению со спектром чистой целлюлозы может указывать на образование шестичленных циклов бороксинов со свя-

зями В—О и В—Н. В обычных условиях молекулы бороксиана неустойчивы, но при встраивании бороксинового цикла в полимерную структуру он стабилизируется, а в результате замещения атомов водорода способен создавать разветвленные пространственные структуры. В области 2600 см^{-1}

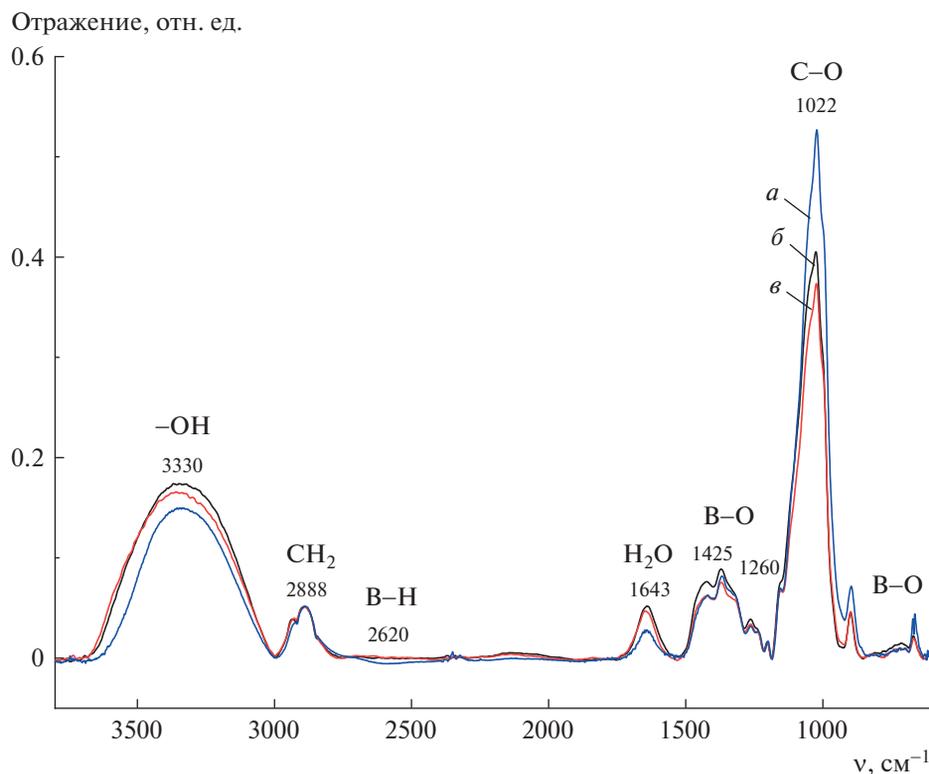


Рис. 3. ИК-спектры гидратцеллюлозы (а) и композитных волокон, полученных из растворов целлюлозы в ММО, содержащих 19 (б) и 38% (в) ортоборной кислоты.

могут поглощать только связи В–Н, а в области 1200–1260 cm^{-1} поглощают циклические структуры с чередующимися связями В–О [44].

На рис. 4 представлены дифференциальные спектры исследованных образцов, т.е. спектры композитных волокон, из которых вычтены спектры гидратцеллюлозы, также подтверждающее присутствие ортоборной кислоты, поскольку полоса 3550 cm^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям связей В–ОН, ассоциированным с группами –ОН полисахарида, а две полосы 1456 и 1387 cm^{-1} отвечают колебаниям связей В–О в ортоборной кислоте. Изменение степени ассоциации в гидратцеллюлозном волокне при введении бора (III) подтверждается расщеплением полосы валентных колебаний 1020 cm^{-1} связей С–О в дифференциальных спектрах. Указание на присутствие в борсодержащих образцах бороксинов наиболее характерно выражено в дифференциальных спектрах (рис. 4).

Таким образом, полученные волокна содержат также циклическую форму ортоборной кислоты, что свидетельствует о предпочтительном образовании полиборных кислот в процессе дегидратации в условиях получения композитного волокна.

Гидратцеллюлозные волокна, получаемые из растворов целлюлозы в ММО, характеризуются

относительно гладкой поверхностью и характерной микрофибриллярной морфологией (рис. 5). Поверхность композитных гидратцеллюлозных волокон имеет умеренно выраженную шероховатость, возникающую в условиях фазового распада, определяющихся сдвиговой нагрузкой и диффузионным контактом в процессе коагуляции. Структура поверхности сколов отвечает плотной микрофибриллярной структуре с минимальным латеральным расщеплением фибрилл без очевидных дефектов или признаков их нерегулярности. Латеральное взаимодействие между фибриллами определяет прочностные характеристики влажного гидратцеллюлозного волокна и качество получаемого углеродного волокна [9, 10, 45].

Дифракционная картина гидратцеллюлозного волокна (рис. 6а), полученного из растворов в ММО, характеризуется основными рефлексамми в области с угловыми положениями $2\theta = 12.1^\circ$, 20.0° и 21.9° , отвечающим кристаллографическим плоскостям ($1\bar{1}0$), (110), (020). Эти данные свидетельствуют о структурной организации волокна целлюлозы II, т.е. полиморфа целлюлозы, получаемого в процессе мерсеризации нативной целлюлозы или при регенерации ее производных [46]. Полученные композитные волокна имеют аморфно-кристаллическую структуру.



Рис. 4. Дифференциальные спектры композитных волокон гидратцеллюлоза–ортоборная кислота, полученных из растворов целлюлозы в ММО, содержащих 19 (а) и 38% (б) ортоборной кислоты за вычетом спектра гидратцеллюлозного волокна.

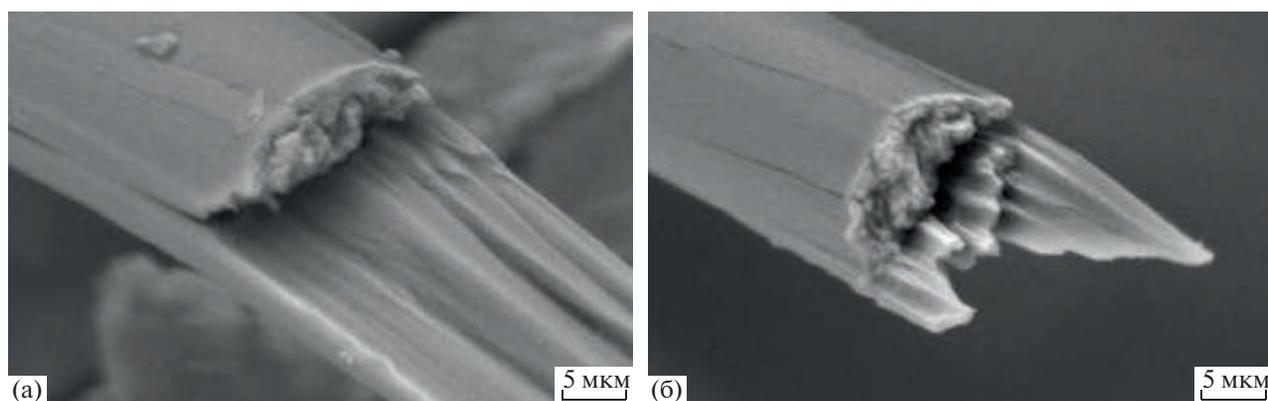


Рис. 5. Изображения сколов композитных волокон гидратцеллюлоза–ортоборная кислота, полученных из растворов целлюлозы в ММО, содержащих 10 (а) и 19% (б) ортоборной кислоты.

Положение рефлексов, соответствующих целлюлозе II двух образцов композитных волокон, полученных из растворов ММО и содержащих ортоборную кислоту, остается без изменений (рис. 6б, 6в), что указывает на отсутствие ее влияния на образование упорядоченной кристаллической фазы гидратцеллюлозы в процессе получения композитного волокна. При этом возможны структурные изменения в аморфной фазе, вы-

званные присутствием в волокне ортоборной кислоты за счет появления новых межмолекулярных водородных связей, в том числе с участием воды и возможного межфазного вклада аморфной компоненты. Полученные данные не позволяют провести оценку возможных структурных дефектов в ориентированных областях, вызванных взаимодействием составляющих композитного волокна.

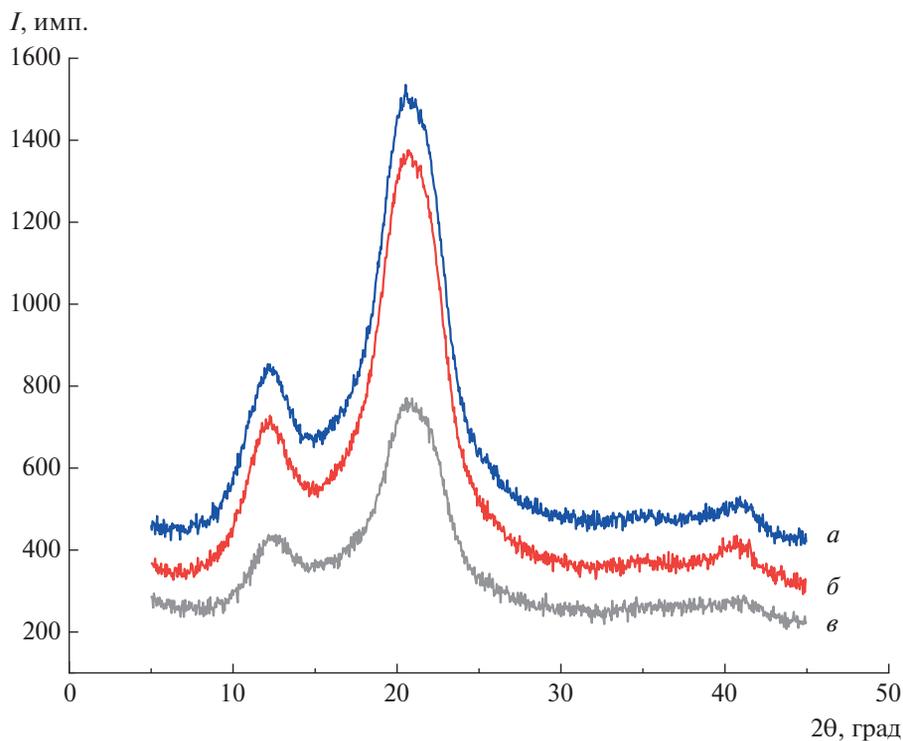


Рис. 6. Дифрактограммы гидратцеллюлозного волокна (*a*) и композитных волокон, полученных из растворов целлюлозы в ММО, содержащих 19 (*б*) и 38% (*в*) ортоборной кислоты.

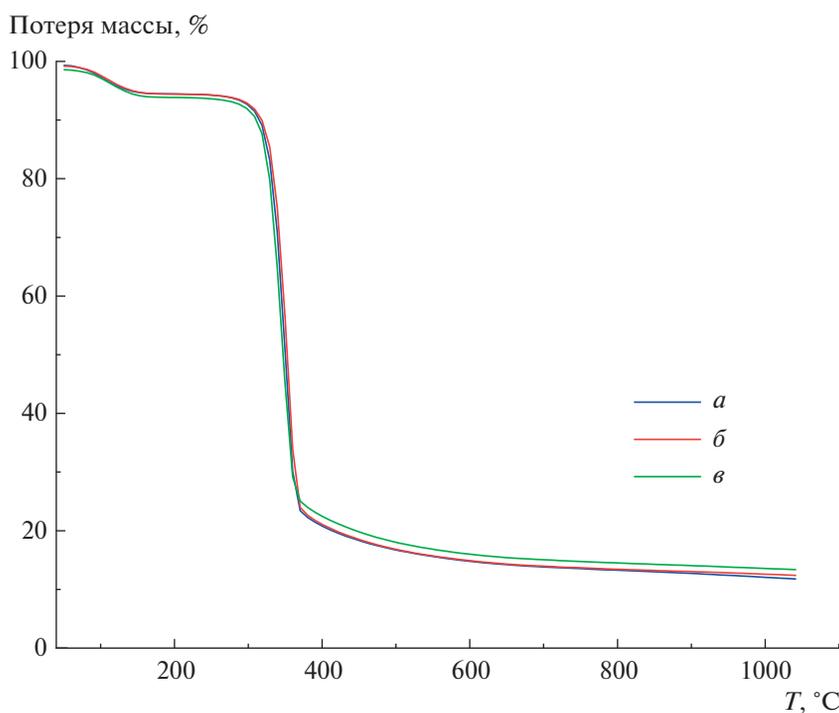


Рис. 7. ТГА-термограммы гидратцеллюлозы (*a*) и композитных волокон, полученных из растворов целлюлозы в ММО, содержащих 5 (*б*) и 38% (*в*) ортоборной кислоты.

Процесс карбонизации композитных волокон исследован методом ТГА. На рис. 7 представлены кривые потери массы гидратцеллюлозного во-

локна и композитных волокон. Характер кривых потери массы для всех сравниваемых волокон схож. Присутствие ортоборной кислоты практи-

Таблица 1. Выход углеродсодержащего остатка в процессе карбонизации гидратцеллюлозных композитных волокон

Волокно	Содержание H_3BO_3 , %	Температура карбонизации, °С		
		800	900	1000
Гидратцеллюлоза	—	13.2	12.7	12.1
Гидратцеллюлоза – H_3BO_3	5	13.4	13.0	12.6
	10	14.6	14.1	13.7
	38	14.5	14.0	13.6

чески не оказывает влияние на процесс потери адсорбированной воды в количестве 6–8% при нагревании волокна, температуры начала деструкции и максимальной потери массы. Термическая деструкция гидратцеллюлозы и композитных волокон протекает в интервале 315–400°С и достигает максимальной скорости при 350–355°С. В этом интервале температур происходит разрыв гликозидных, углерод-углеродных связей и начало формирования ароматических структур.

Поскольку образование водородных связей между ортоборной кислотой и целлюлозой реализуется в аморфной фазе композитного волокна, очевидно ее влияние на протекание начального этапа термической деструкции – стадии дегидратации и начала деполимеризации. При температуре около 350°С заметен эффект ее ингибирующего влияния за счет образования эфи-

ров, предположительно на стадиях межмолекулярной дегидратации и деполимеризации. В табл. 1 приведены количественные результаты, отражающие выход углеродсодержащего остатка при трех различных температурах.

Из ДСК-термограмм на рис. 8 видно различие в термическом поведении гидратцеллюлозных и композитных волокон как на стадии потери ими воды при нагревании до 200°С, так и на последующих этапах термической деструкции и карбонизации. Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению на термограмме эндотермического пика при 355°С, соответствующего реакциям дегидратации и деструкции с образованием летучих продуктов, в результате чего происходит потеря массы около 70% [47].

Присутствие ортоборной кислоты смещает незначительный экзотермический эффект, прояв-

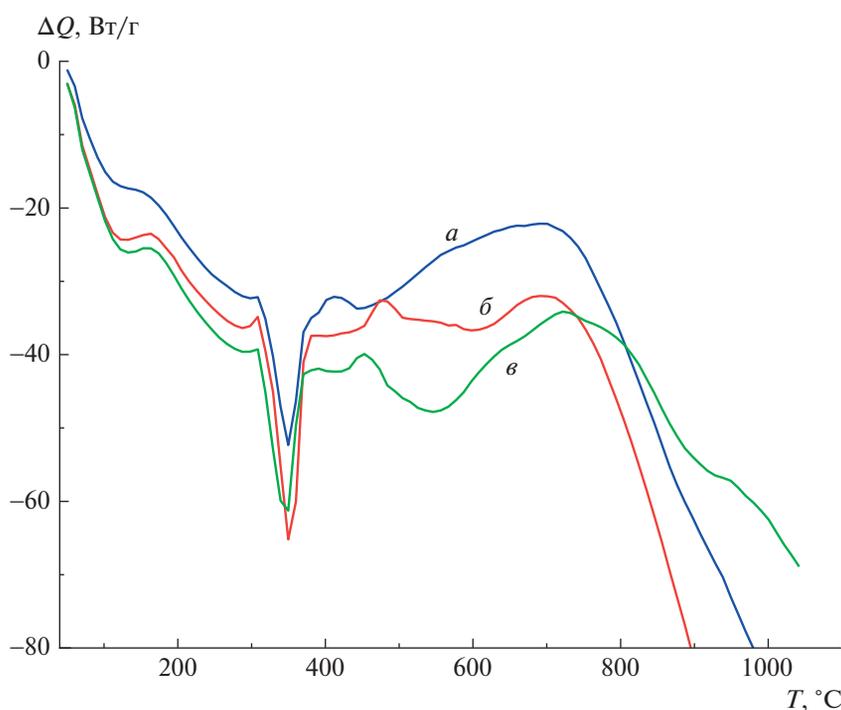
**Рис. 8.** ДСК-термограммы гидратцеллюлозы (а), композитных волокон, полученных из растворов целлюлозы в ММО, содержащих 5 (б) и 38% (в) ортоборной кислоты.

Таблица 2. Физико-механические свойства композитных волокон

Волокно	Соотношение компонентов	Диаметр, мкм	Модуль Юнга E , ГПа	Прочность, σ_{\max} , МПа	Относительное удлинение, ϵ_{\max} , %
Гидратцеллюлоза	100 : 0	17 ± 2	38 ± 7	590 ± 70	10 ± 2
Гидратцеллюлоза – H_3BO_3	81 : 19	13 ± 3	32 ± 5	620 ± 70	8 ± 1
	62 : 38	14 ± 3	26 ± 3	510 ± 65	7 ± 1

ляющийся для гидратцеллюлозного волокна при 400°C в область $440\text{--}450^\circ\text{C}$, очевидно, связанный с химическими процессами, протекающими с участием остаточных функциональных групп и ненасыщенных связей, а также снижает экзотермический эффект (карбонизации), наблюдающийся в интервале $600\text{--}800^\circ\text{C}$ по сравнению с гидратцеллюлозным волокном за счет образования полимерного оксида бора.

Для композитного волокна полученного из раствора в ММО, содержащего 38% ортоборной кислоты, характерен эндотермический эффект в интервале $500\text{--}600^\circ\text{C}$ и смещение процесса карбонизации к 800°C . Таким образом, карбонизация композитных гидратцеллюлозных волокон полученных из растворов в ММО, содержащих 10–30% ортоборной кислоты в инертной атмосфере при 1000°C дает углеродный материал с добавкой оксида бора (III) в количестве от 12–14%. Ортоборная кислота и образующийся оксид бора оказывают влияние как на процесс термической деструкции композитных волокон, так и на термодинамические характеристики процесса формирования и последующего превращения углеродсодержащего композитного волокна.

Гидратцеллюлозные волокна, получаемые при формировании из растворов в ММО, характеризуются высокой ориентацией кристаллических доменов, определяющей высокие значения модуля Юнга, прочности и относительно небольшие удлинения при разрыве. В табл. 2 приведены прочностные характеристики композитных волокон, полученных из 16 мас. % растворов в ММО с 5–20% ортоборной кислоты при 120°C . Согласно этим данным, композитные волокна характеризуются сопоставимыми значениями прочности и удлинения.

Карбонизация композитных волокон и структура полученных углеродных материалов

Свойства углеродных волокон определяются структурой волокна-прекурсора, условиями карбонизации и типом используемых добавок [1, 3, 18, 45]. Предполагается, что гидратцеллюлозные композитные волокна, полученные при формировании в одинаковых условиях из растворов в ММО и содержащие различное количество орто-

борной кислоты, должны иметь близкие значения кристалличности или степени упорядоченности. В свою очередь можно ожидать, что в силу эффективного межмолекулярного взаимодействия между растворителем ММО и макромолекулами, образование водородных связей с другими компонентами может реализовываться преимущественно в аморфной фазе [48]. Карбонизация полученных композитных волокон выполнена их нагреванием в инертной атмосфере до 1500°C через промежуточную стадию термической стабилизации при 300°C без дополнительного использования динамической нагрузки. В силу особенностей термической деструкции целлюлозных материалов процесс карбонизации композитного волокна происходит со значительной усадкой, непрерывным изменением микрокристаллической структуры, пористости или степени агрегации углеродных кластеров и увеличением его плотности. Полученный композитный материал содержит около 95% углерода в sp^2 - и sp^3 -гибридизованном состоянии.

Согласно результатам исследования методом ИК-спектроскопии, карбонизованные композитные волокна представляют собой окисленный углеродный материал со значительным количеством связей С–О. Спектры трех образцов карбонизованных волокон указывают на характерные признаки окисленного углеродного материала с высоким содержанием связей С–О, которым соответствуют очень интенсивные широкие полосы поглощения в области $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$. Слабые широкие полосы 1569 и 1352 см^{-1} принадлежат валентным колебаниям связей С–С с sp^2 - и sp^3 -гибридизованными углеродными атомами соответственно, т.е. в графитоподобных структурах. В спектрах КР сигналы в этой области имеют очень высокую интенсивность, и по ним можно судить, насколько плоские графитоподобные структуры в данном углеродном материале совершенны, поскольку пик $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ (G) характеризует плоские гексагоны графита с углеродными атомами в sp^2 -гибридизации, а пик 1352 см^{-1} (D) – края этих структур образованные уже углеродными атомами в sp^3 -гибридизации. В спектрах КР никак не проявляются связи С–О, т.е. для характеристики таких материалов необходи-

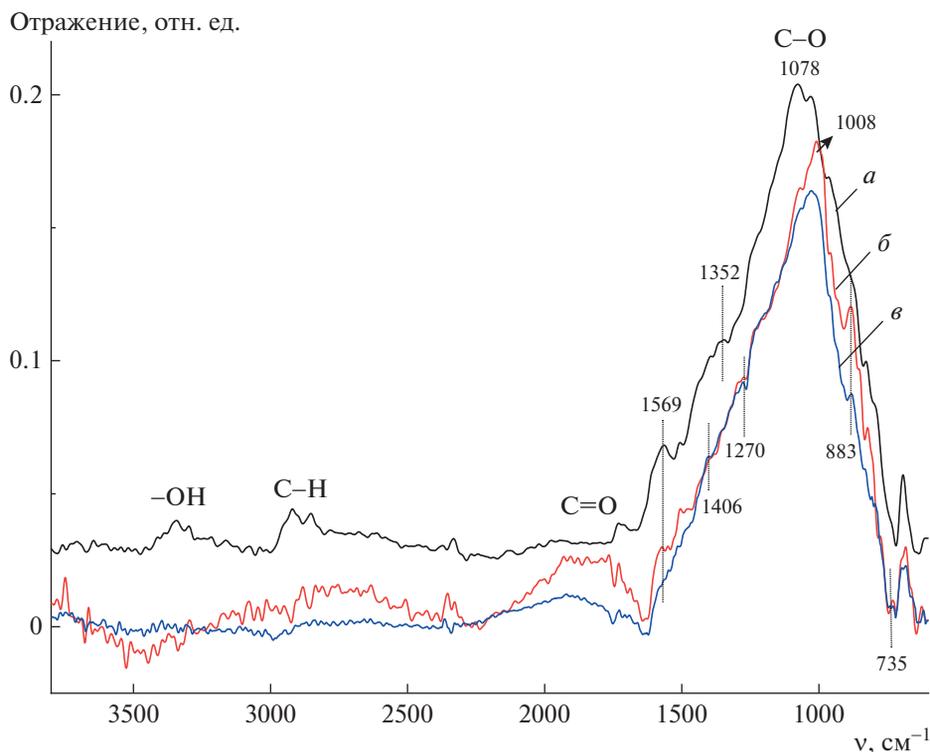


Рис. 9. ИК-спектры карбонизованного гидратцеллюлозного (*a*) и композитных волокон, полученных из растворов целлюлозы в ММО, содержащих 19 (*b*) и 38% (*в*) ортоборной кислоты.

мо сочетание двух независимых методов колебательной спектроскопии.

В ИК-спектрах карбонизованных образцов композитных гидратцеллюлозных волокон (рис. 9), сигналы *G* и *D* проявляются значительно слабее, чем в спектре карбонизованного гидратцеллюлозного волокна. Это означает, что количество графитоподобных структур в них меньше, на что указывают также и сдвиги полос в области 1000–1100 см^{-1} . Полосу 1078 см^{-1} можно условно отнести к связям Ph–O, а полосу 1008 см^{-1} – связям C–OH или C–O–C(Alk). Слабые полосы 1406, 1270, 883 и 735 см^{-1} , которые проявляются в спектрах композитных волокон (рис. 9б и 9в) и отсутствуют в спектре углеродного волокна (рис. 9а), полученного при карбонизации гидратцеллюлозного волокна, хорошо характеризуют связи и углы в узле O–B–O, причем полосы 883 и 735 см^{-1} характерны для любых бороксидов, а полосы 1406 и 1270 см^{-1} – только для шестичленных бороксиновых колец. При этом свободные бороксинны (со связями B–H) имеют немного более высокие значения волновых чисел, а встраивание таких колец в углеродные структуры приводит к длинноволновому сдвигу этих частот, т.е. как в данных образцах. Никаких указаний на присутствие связей B–H в спектрах композитных волокон нет (рис. 9б, 9в). Присутствие в спектрах КР (рис. 10)

двух сигналов *G* и *D*, характеризующих соответственно sp^2 - и sp^3 -гибридизованные атомы углерода, свидетельствует о том, что все четыре образца представляют собой углеродный материал, содержащий незначительное количество графитоподобных плоских структур (сигнал *G*) с несовершенными краями окисленных углеродных атомов (сигнал *D*) [49]. Поскольку регистрация спектров всех образцов проводилась в одинаковых условиях, общая интенсивность сигналов *G* и *D* пропорциональна содержанию графитоподобных структур в образце. Из этого можно заключить, что максимальное количество таких структур формируется в образцах карбонизованных волокон целлюлозы, полученных из раствора ММО (рис. 10б). В карбонизованном образце волокна Лиоцелл этих структур содержится на 67% меньше, а в образцах, содержащих бор (III), только 23% (рис. 10в) и 20% (рис. 10г) по сравнению с образцом волокна, полученного из ММО. Относительная интенсивность сигналов *G/D* отражает относительное содержание C_{SP}^2/C_{SP}^3 , т.е. относительное содержание плоских гексагонов из углеродных атомов к окисленным концевым структурным единицам, содержащим связи C–O или C–B и утратившим плоскую структуру [50].

Представленные ниже величины относительных интенсивностей *G/D*, иллюстрируют, что

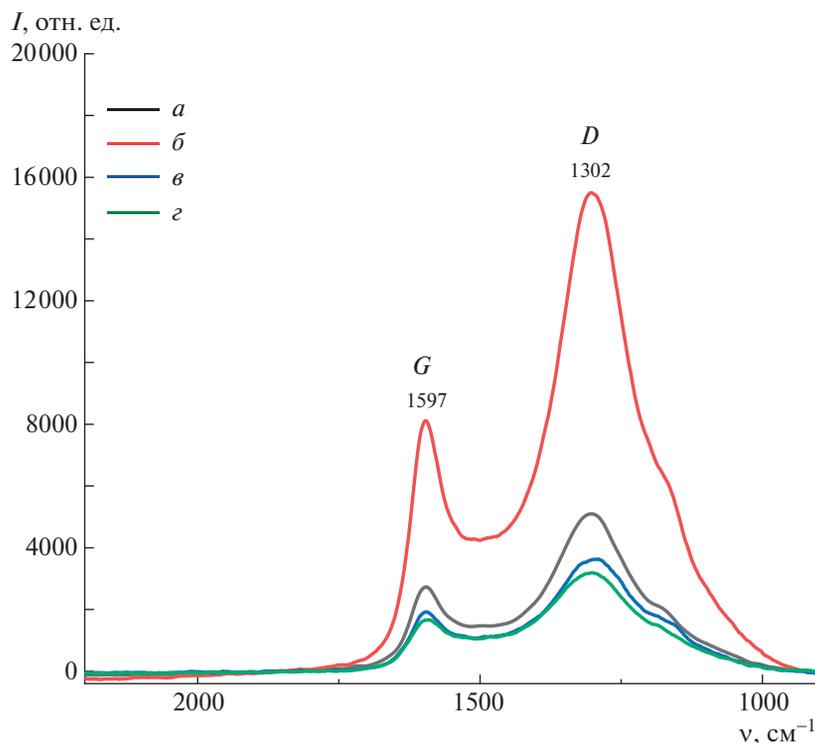


Рис. 10. КР-спектры гидратцеллюлозных (*a*, *б*) и карбонизованных композитных волокон, полученных из растворов целлюлозы в ММО, содержащих 19 (*в*) и 38% (*г*) ортоборной кислоты.

окисленных углеродных атомов во всех образцах практически в 2 раза больше, чем атомов углерода в составе плоских гексагонов. Соотношение G/D равно 0.526 для волокна Лиоцелл, 0.524 для гидратцеллюлозы из ММО, 0.508 и 0.507 для волокна гидратцеллюлоза– H_3BO_3 с содержанием последнего 10 и 38%.

Соответственно в образцах, содержащих бор (III), таких организованных графитоподобных структур на 4.5% меньше, чем в карбонизованных образцах гидратцеллюлозы.

Для установления взаимосвязи между структурной организацией гидратцеллюлозных композитных волокон-прекурсоров и структурой композитных углеродных волокон выполнены также их электронно-микроскопические и рентгенофазовые исследования. Карбонизованные композитные волокна характеризуются гладкой поверхностью без выраженных дефектов и однородным поперечным сечением, соответствующим геометрическим характеристикам исходного композитного волокна (рис. 11).

Возникновение и последующее упорядочение графитоподобных структур, протекающее при температурах карбонизации выше $900^\circ C$, определяется эффективностью отражения от плоскостей (002) [51]. Уменьшение межслоевого расстояния соответствует образованию плотной упаковки слоев и происходит с возрастанием тем-

пературы [52]. Графитизация карбонизованных гидратцеллюлозных волокон с индексами кристалличности порядка 65–70% и соответствующими размерами доменов в направлениях кристаллографических плоскостей $(1\bar{1}0)$, (110), (020) приводит к значениям модуля Юнга 100 ГПа и разрывной прочности 1 ГПа [10, 53].

На дифрактограммах карбонизованных волокон (рис. 12) хорошо выражены рефлексы областей с угловыми положениями $2\theta = 22.6^\circ$ и 45.8° , которым соответствуют кристаллографические плоскости (002) и (100). Это является подтверждением независимости формирования графитоподобных структур наряду с образованием полимерного оксида бора (III) в процессе карбонизации преимущественно в аморфных кластерах. Уменьшение дефектов и соответствующее уменьшение межслоевого расстояния будет определяться диффузией оксида бора (III) в аморфной части и на поверхности углеродных кластеров, содержащей еще достаточное количество кислородсодержащих функциональных групп. В этом случае увеличение температуры не будет приводить к столь существенному различию в уменьшении межслоевого расстояния и образованию графитоподобных структур из отдельных углеродных кластеров в процессе последующей графитизации.

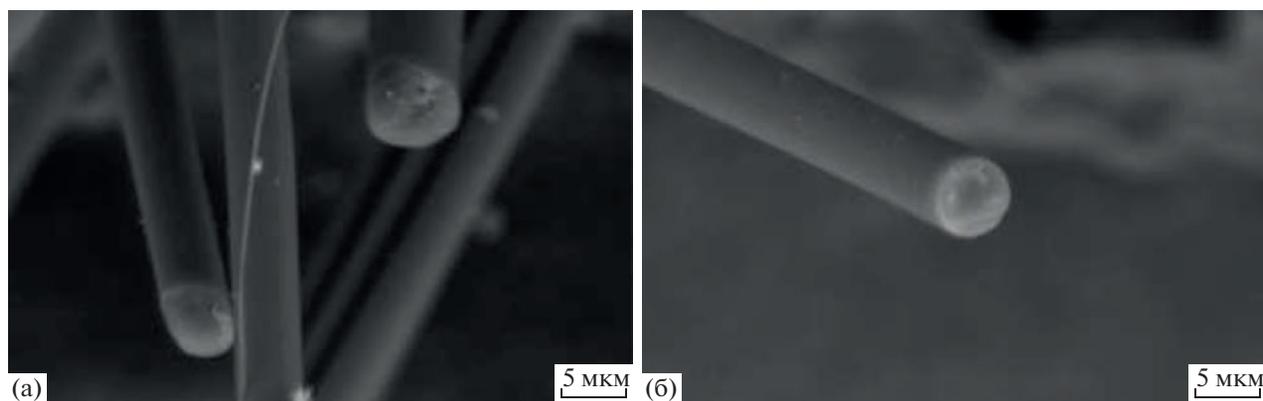


Рис. 11. Изображения сколов карбонизованных композитных волокон, полученных из растворов целлюлозы в ММО, содержащих 19 (а) и 38% (б) ортоборной кислоты.

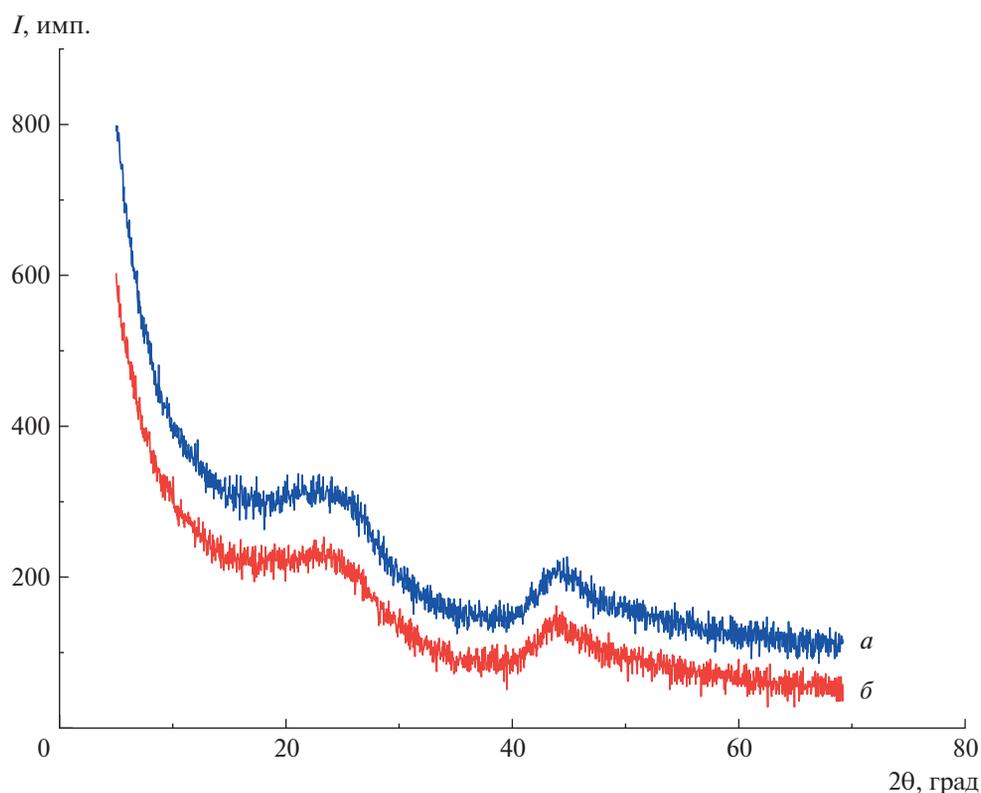


Рис. 12. Дифрактограммы карбонизованных композитных волокон, полученных из раствора целлюлозы в ММО, содержащих 19 (а) и 38% (б) ортоборной кислоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены особенности реологического поведения систем целлюлоза—ортоборная кислота—ММО, основанные на межмолекулярных взаимодействиях. В условиях получения композитных волокон при температуре 100–120°C растворы целлюлозы в ММО, содержащие 10–40% ортоборной кислоты, являются гомогенными и структурированными системами. В области малых де-

формаций вязкоупругие свойства исследованных систем определяются прочностью межмолекулярных связей, в условиях значительных сдвиговых нагрузок — прочностью сетки макромолекулярных зацеплений. Используя метод твердофазного растворения целлюлозы в ММО, реализована возможность получения композитных волокон, содержащих бор (III) методом сухомокрого формования.

Результаты структурно-морфологических исследований и физико-механических испытаний композитных волокон, полученных из растворов с различным содержанием ортоборной кислоты, традиционно используемой в качестве антипирена, и сравнение с показателями для гидратцеллюлозных волокон, подтверждают гомогенность и неизменность микрофибриллярной структуры, стабилизированной межмолекулярными водородными связями, а также сопоставимые прочностные характеристики.

Ортоборная кислота влияет как на процесс термической деструкции композитных волокон, характеризующийся протеканием реакций деполимеризации, дегидратации и образования газообразных продуктов, так и на последующие термические превращения в образующемся углеродом материале. Методами ИК-фурье- и КР-спектроскопии подтверждено влияние оксида бора на процессы структурообразования, происходящие в карбонизованном волокне и приводящие к уменьшению содержания упорядоченных графитоподобных структур по сравнению с углеродными волокнами, полученными из гидратцеллюлозного волокна.

Оптимальные условия карбонизации композитного гидратцеллюлозного волокна полученного таким способом, дополнительное использование термической стабилизации и нагрузки позволяют получить новый углеродсодержащий материал с комплексом физико-механических и термических характеристик, предполагающих его применение в качестве нового конструкционного материала.

Авторы выражают благодарность И.С. Левину за проведение рентгенофазового анализа композитных волокон, А.Н. Тавторкину и О.В. Араповой за помощь при исследовании их методами сканирующей электронной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-79-30108) и в рамках госзадания Института нефтехимического синтеза Российской академии наук с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии" ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Newcomb B.A.* // Composites A. 2016. V. 91. P. 262.
2. *Newell J.A.* // Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York: Wiley, 2005. V. 9. P. 91.
3. *Конкин А.А.* Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. С. 39.
4. *Fitzer E.* // Carbon. 1989. V. 27. P. 621.
5. *Johnson D.L.* // Pat. 3, 447, 956 USA. 1969.
6. *Lenz J., Schurz J., Wrentschur E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 35. P. 1987.
7. *Coulsey A., Smith S.B.* // Lenzinger Ber. 1996. V. 75. P. 51–61.
8. *Fink H.-P., Weigel P., Purz H.J., Ganster J.* // Progr. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 1473.
9. *Bredereck K., Hermanutz F.* // Rev. Progr. Color Rel. Top. 2005. V. 35. № 1. P. 59.
10. *Peng S., Shao H., Hu X.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 90. P. 1941.
11. *Kulichikhin V.G., Golova L.K., Makarov I.S., Bondarenko G.N., Berkovich A.K., Il'in S.O.* // Polymer Science C. 2016. V. 58. № 1. P. 74.
12. *Hermanutz F., Gaehr F., Uerdingen E., Meister F., Kosan B.* // Macromol. Symp. 2008. V. 262. P. 23.
13. *Sammons R.J., Collier J.R., Rials T.G., Spruiell J.E., Petrovan S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 128. № 2. P. 951.
14. *Ingildeev D., Effenberger F., Bredereck K., Hermanutz F.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 128. № 6. P. 4141.
15. *Spörl J.M., Ota A., Son S., Massonne K., Hermanutz F., Buchmeiser M.R.* // Mater. Today Commun. 2016. V. 7. P. 1.
16. *Brunner P.H., Roberts P.V.* // Carbon. 1980. V. 18. P. 217.
17. *Konkin A.A.* // Handbook of Composites / Ed. by W. Watt, B.V. Perov. Amsterdam: Elsevier, 1985. V. 1. P. 275.
18. *Kilzer F.J., Broido A.* // Pyrodynamics. 1965. V. 2. P. 151.
19. *Tomlinson J.B., Theocharis C.R.* // Carbon. 1992. V. 30. P. 907.
20. *Kandola B.K., Horrocks A.R., Price D., Coleman G.V.* // J. Macromol. Sci. Polym. Rev. 1996. V. 36. P. 721.
21. *Weil E.D., Levchik S.V.* // J. Fire Sci. 2008. V. 26. P. 243.
22. *Day M., Wiles D.M.* // J. Therm. Insul. 1978. V. 2. P. 30.
23. *Satonaka S., Endoh T.* // Res. Bull. College Experiment Forests Hokkaido Univ. 1983. V. 40. № 3. P. 529.
24. *Xie K., Gao A., Zhang Y.* // Carbohydr. Polym. 2013. V. 98. P. 706.
25. *Karacan I., Soy T.* // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. P. 2009.
26. *Karacan I., Guel A.* // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P. 7462.
27. *Morozova A.A., Brezhneva Y.V.* // Fibre Chem. 1997. V. 29. P. 31.
28. *Hina K., Zou H., Qian W., Zuo D.* // Cellulose. 2018. V. 25. P. 607.
29. *Zeng F., Pan D., Pan N.* // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2005. V. 15. P. 261.
30. *Plaisantin H., Pailler R., Guette A., Birot M., Pillot J.-P., Daude G., Olry P.J.* // Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 1959.
31. *Lysenko A.A., Piskunova I.A., Astashkina O.V.* // Fibre Chem. 2003. V. 35. P. 189.
32. *Spörl J.M., Beyer R., Abels F., Cwik T., Müller A., Hermanutz F., Buchmeiser M.R.* // Macromol. Mater. Eng. 2017. V. 302. 1700195.
33. *McKee D.W.* // Carbon. 1986. V. 24. № 6. P. 737.

34. *Sogabe T., Okada O., Kuroda K., Inagaki M.* // Carbon. 1997. V. 35. № 1. P. 67.
35. *Chanzy H., Paillet M., Hagege R.* // Polymer. 1990. V. 31. N. 3. P. 400.
36. *Egorov Y.A., Makarova V.V., Shandryuk G.A., Kulichikhin V.G.* // Polymer Science A. 2022. V. 64. № 1. P. 38.
37. *Куличихин В.Г., Голова Л.К.* // Научные основы химической технологии углеводов / Отв. ред. А.Г. Захаров. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. С. 223.
38. *Wendler F., Persin Z., Stana-Kleinschek K., Reischl M., Ribitsch V., Bohn A., Fink H.-P., Meister F.* // Cellulose. 2011. V. 18. P. 1165.
39. *Голова Л.К.* // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. № 1. С. 49.
40. *Xue Y., Li W., Yang G., Lin Z., Qi L., P., Yu J., Chen J.* // Polymers. 2022. V. 14. № 10. P. 2030.
41. *Lim K.Y., Seong Y.J., Kim B.C.* // Polym. J. 2003. V. 35. P. 691.
42. *Acharia S., Liyanage S., Parajuli P., Rumi S.S., Shamshina J.L., Abidi N.* // Polymers. 2021. V. 13. № 24. P. 4344.
43. *Golova L.K.* // Fibre Chem. 1996. V. 28. № 1. P. 5.
44. *Kaldor A., Porter R.F.* // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 775.
45. *Dumanli A.G., Windle A.H.* // J. Mater. Sci. 2012. V. 4. P. 4236.
46. *Isogai A., Usuda M., Kato T., Uryu T., Atalla R.H.* // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 3168.
47. *Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C.* // Fuel. 2007. V. 86. P. 1781.
48. *Gandini A., Belgacem M.N.* // Adv. Polym. Sci. 2016. V. 271. P. 169.
49. *Takaku A., Shioya M.* // J. Mater. Sci. 1990. V. 25. P. 4873.
50. *Cuesta A., Dhamelincourt P., Laureyns J., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D.* // Carbon. 1994. V. 32. № 8. P. 1523.
51. *Wang Y., Serrano S., Santiago-Avilés J. J.* // Synth. Met. 2003. V. 138. № 3. P. 423.
52. *Li Z.Q., Lu C.J., Xia Z.P., Zhou Y., Luo Z.* // Carbon. 2007. P. 45. P. 1686.
53. *Kobets L.P., Deev I.S.* // Compos. Sci. Technol. 1998. V. 57. № 12. P. 1571.

УДК 541.64:539.3

ПОВЫШЕНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ФТАЛОНИТРИЛОВ ВВЕДЕНИЕМ НЕТКАНЫХ ПОЛИАМИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2023 г. И. В. Кутовая^{a,*}, Д. И. Полякова^a, Э. М. Эрдни-Горяев^a, Я. В. Липатов^a,
Е. С. Афанасьева^a, О. С. Морозов^a, А. В. Бабкин^a, А. В. Кепман^a

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Химический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия

*e-mail: kutovayairina@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 27.09.2023 г.

Принята к публикации 26.10.2023 г.

Исследовано влияние внедрения полиамидного нетканого материала на термические и механические свойства полимерных композитных материалов на основе фталонитрилов и углеродной ткани. Показано, что добавление 3 мас. % нетканого материала из полиамида приводит к повышению удельной работы расслоения на 44%. При комнатной температуре упругие механические характеристики, такие как прочность и модуль упругости при сжатии, для модифицированного нетканым материалом композита повышаются на 12 и 100% соответственно. При помощи динамо-механического анализа установлено, что при достижении 169°C происходит плавление полиамида, однако сохраняется возможность эксплуатации композита выше данной температуры, что подтверждено механическими испытаниями при 200°C.

DOI: 10.31857/S2308113923600065, EDN: CWGZZZ

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и производство многофункциональных полимерных композитных материалов (ПКМ) имеет практическую значимость для развития и технологического прорыва наукоемких отраслей экономики. В современных условиях создание и применение эффективных инновационных композитов, конкурентоспособных на рынке материалов по цене, качеству и сроку эксплуатации, является приоритетной целью. Расширение и постоянное обновление ассортимента композиционных материалов и совершенствование их прочностных характеристик критически необходимо для непрерывного научно-технического прогресса [1–3]. Дальнейшее расширение сфер применения ПКМ ограничено предельной температурой эксплуатации, а также длительным временем формования изделий, последнее особенно критично для автомобильной промышленности, где время изготовления одной детали не должно превышать 15–20 мин. Оба параметра определяются свойствами связующего, поэтому основное внимание исследователей направлено на поиск новых мономеров и модификацию известных полимерных матриц.

Фталонитрилы представляют собой класс высокотемпературных термореактивных смол, обладающих существенными преимуществами по

сравнению с другими типами полимерных связующих [3, 4]. Исследование термоокислительных свойств фталонитрильных полимеров показало, что они имеют более высокую температуру стеклования ($T_g \sim 450^\circ\text{C}$) и более высокий предел температуры эксплуатации (до 375°C), чем другие термореактивные материалы [5, 6]. Полимерные композиты, изготовленные из фталонитрилов, отличаются низким значением влагопоглощения, высокой термостойкостью, высокими значениями предельного кислородного индекса (более 80%) [7, 8], и низкой воспламеняемостью [9], что делает их перспективными материалами для огнезащитных стенок транспортных средств и двигателей [7, 9].

Изначально самым распространенным методом изготовления фталонитрильных композитов было формование листов препрега, пропитанных раствором связующего [10–14], что было обусловлено высокими температурами плавления мономеров [15]. Разработка методов синтеза легкоплавких фталонитрилов и использование реактивных разбавителей [16–20] повысили технологичность смол и сделали их пригодными для более технологичных методов, таких как вакуумная инфузия [21, 22], инъекция [8] и формование сухого препрега.

Матрицы, полученные из фталонитрильных мономеров, характеризуются высоким модулем

упругости [23, 24] и термической стабильностью, что связано с образованием малоподвижных изоиндолиновых, триазиновых и фталоциановых фрагментов в процессе отверждения. Изготовление ПКМ с фталонитрильными матрицами происходит при высоких температурах (180–350°C) [7, 8, 25–30]. Увеличение температуры отверждения приводит к увеличению количества сшивок с постепенным образованием жестких трехмерных связанных структур. Повышенный модуль упругости матрицы обуславливает ее хрупкость – это делает ее уязвимой, например, к ударным воздействиям или механической деформации. Из-за разных коэффициентов линейного термического расширения углеродной ткани и отвержденной матрицы во время остывания ПКМ образуются микротрещины [24]. Их наличие существенно понижает механические характеристики ПКМ. Однако массовое производство композитных деталей требует быстрых методов изготовления композитных материалов, например таких, как горячее прессование. Ключевой проблемой при изготовлении ПКМ на основе фталонитрилов является их длительное время отверждения, даже для быстроотверждаемых систем цикл формования превосходит 6–20 ч [31–33]. Был проведен ряд исследований, направленных на улучшение параметров отверждения фталонитрила путем введения новых отвердителей [31, 34, 35], но существенно понизить время отверждения таким образом не удалось [6, 23–29, 31–34]. Недавно нашей научной группой были разработаны и исследованы быстроотверждаемые составы на основе новолака, содержащего фталонитрильные группы, и 1,3-бис-(3-аминофеноксид)бензола, армированных углеродным волокном и стекловолокном [27, 30, 36]. Показано, что для достижения температуры стеклования полимерной матрицы выше 250°C достаточно всего 15 мин. Данные материалы обладают высокими огнеупорными свойствами, однако их механические свойства заметно ниже аналогов из-за образования микротрещин.

Повышения устойчивости композитных материалов к образованию трещин можно добиться введением в смесь мономеров термопласта, который образует отдельную фазу при отверждении смол. Активное изучение методов упрочнения эпоксидных смол с помощью термопластов ведется еще с начала 80-х годов XX века [37, 38]. Наиболее хорошо изученными термопластичными модификаторами эпоксидных смол является полифениленсульфон [39]. Для более термостойких бисмалеимидных смол применяют растворимые полиэфиримиды [40] и сульфированный полиэфирэфир кетон [41]. Положительный эффект от введения термопластичной фазы на устойчивость к трещинообразованию фталонитрильных смол наблюдался для специально синтезированных полимеров [10, 42]. Применение коммерче-

ски доступных термопластов в литературе не описано. Другой подход для введения термопластичной фазы в полимерную матрицу – применение нетканых материалов [43]. Хотя данных по использованию нетканых материалов для фталонитрильных смол в литературе нет, наиболее перспективными материалами для термостойких связующих являются полиамиды [43–47]. Полиамидные полимеры занимают особое место среди твердых полимерных отходов, образующихся в основном при изготовлении изделий из синтетических волокон (капрон и анид), а также при переработке вышедших из употребления изделий. При производстве полиамидного волокна объем отходов достигает 15%, потому остро стоит вопрос его рационального использования и вторичной переработки [48]. Превращение полиамидных отходов в нетканые полотна – наиболее простой и дешевый способ повторно использовать полимерную массу и уменьшить нагрузку на окружающую среду [49–51].

В настоящей работе было изучено влияние включения в структуру фталонитрильного композита коммерчески доступных и растворимых полиэфирамидов и полифениленсульфона, а также полиамидного нетканого полотна на механические и температурные свойства материала, в том числе на трещиностойкость, предел прочности при сжатии и межслоевом сдвиге.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Все манипуляции с чувствительными к окислению и влаге веществами проводили в атмосфере аргона. Ацетон, ДМФА, карбонат калия – фирмы “Химмед” (Россия), 4-нитрофталонитрил и 1,3-бис-(4-аминофеноксид)бензол (АФБ) – фирмы “Central Drug House” (Индия), новолак смола чистотой 99.7% была приобретена у компании “Metadynea” (Россия) под торговым наименованием СФ-0112а и использована в том виде, в каком она была получена. Для изготовления композита брали углеродную ткань 22 502 производства Общества с ограниченной ответственностью “Итекма” 2 × 2 саржевого плетения (из волокна 3к УМТ42S производства “Юматекс”, Россия), нетканый материал, изготовленный из полиамида-12 плотностью 6 г/м², термопластичные полиэфиримиды Extem VH1003, Ultem 1000P и Siltem STM1500 производства компании SABIC (Саудовская Аравия) и высокомолекулярный полифениленсульфон марки ПСФ-150-В-ВД приобретены в Акционерном обществе “Институт пластмасс”.

Оборудование

Спектры ЯМР регистрировали на приборе “Bruker Avance II 600” при 600 МГц для ЯМР ¹H и

151 МГц для ЯМР ¹³С. Химические сдвиги (м.д.) даны относительно растворителя: стандарты для ДМСО составляют 2.50 м.д. (ЯМР ¹Н) и 39.50 м.д. (ЯМР ¹³С). Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на приборе “Netzsch DSC214 Polyma” при скорости нагревания 10 град/мин. Элементный анализ выполняли в Лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН. Микрофотографии получали с помощью сканирующего электронного микроскопа “TESCAN VEGA3 LMU” при ускоряющем напряжении 20 кВ. Прочность при межслоевом сдвиге измеряли на приборе “Tinius Olsen 50ST” по ГОСТ 32659–2014 (ASTM D2344) при комнатной температуре, 200°С (7 образцов 20 × 10 мм), прочность при сжатии – на приборе “Instron 5985” по ГОСТ 56812 (ASTM D6641) при комнатной температуре (7 образцов 60 × 15 мм). Прочность при растяжении и модуль упругости определяли на приборе “Instron 5985” по ГОСТ 56785 (ASTM D3039) при комнатной температуре. Динамический механический анализ выполняли на ДМА Q800 путем сканирования образцов (55 × 5 × 2 мм) при температуре 50–400°С с частотой 1 Гц и в атмосфере N₂. Образцы вырезали под углом 45°. Межслоевую вязкость разрушения композитов определяли по моде I согласно ГОСТ Р 56815-2015 (ASTM D5528). В каждом случае пять образцов размером 45 × 25 × 4.7 мм подвергали тестированию при помощи следующего средства измерения и испытательного обо-

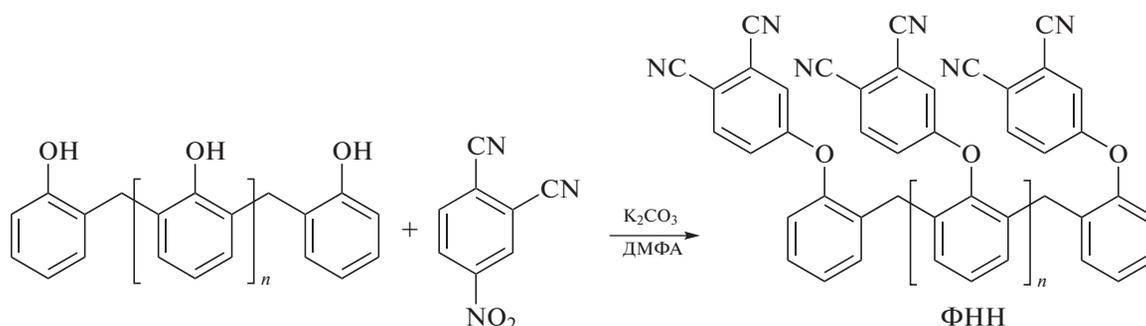
рудования: машины универсальной испытательной универсальной НхК-S/U, модификация Н5К-S, зав. № Н5КС-1848. Полученные результаты обрабатывали на персональном компьютере с программным обеспечением “Horizon”. Удельную работу расслоения G_{IC}, кДж/м² рассчитывали на основании экспериментальных данных, полученных для пяти образцов, по стандарту метода модифицированной калибровки податливости согласно уравнению

$$G_{IC} = \frac{3P_c^2 C^{3/2}}{2A_1 b h},$$

где P_c – критическая нагрузка, Н; C – податливость образца, рассчитывается как $C = \frac{\delta}{P}$. (δ – раскрытие трещины, мм; P – прикладываемая нагрузка, Н); b – ширина образца, мм; h – высота образца, мм; A₁ – тангенс угла наклона линейной зависимости экспериментальных данных в координатах от C^{1/3}.

Синтез раствора модифицированной фталонитрилом новолачной смолы (ФНН)

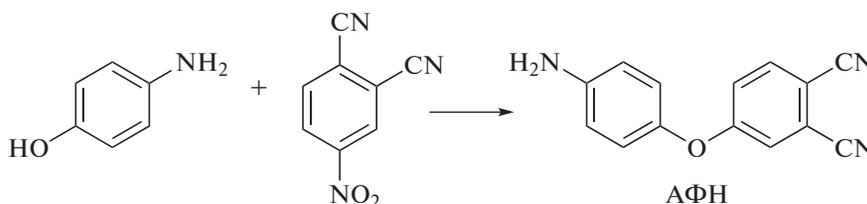
Синтез ФНН проводили согласно методике, описанной в работе [36], из новолачной смолы и 4-нитрофталонитрила. ЯМР ¹Н (600 МГц, ДМСО-d₆): δ = 3.42–4.00 (м, 2H, CH₂), 6.47–8.04 (м, 6H, ArH).



Синтез 4-аминофеноксифталонитрила (АФН)

АФН синтезировали по методике [52] из 4-аминофенола и 4-нитрофталонитрила. Выход 98%. ЯМР ¹Н (600 МГц, ДМСО-d₆): δ = 5.17 (с, 2H, NH),

6.63 (д, 2H, ArH), 6.83 (д, 2H, ArH), 7.24 (м, 2H, ArH), 7.58 (д, 2H, ArH), 8.00 (д, 1H, ArH). ЯМР ¹³С (151 МГц, ДМСО-d₆): δ = 163.11, 147.43, 143.45, 136.57, 121.85, 121.78, 121.12, 116.90, 116.47, 115.93, 115.42, 107.37.



Отверждение олигомеров ФНН при помощи АФН или новолака. ФНН смешивали с АФН (25 мас. %) путем тщательного растирания в ступке, затем смесь сплавляли при 130°C. Время отверждения определяли по ГОСТ 57779 (ASTM D4640-86), помещая флаконы с составами в специально сконструированную алюминиевую форму и нагревая до 240°C. Смеси отверждали при 240°C в течение 15 мин и при 280°C в течение 30 мин. Ход процесса отверждения контролировали с помощью ИК-фурье-спектроскопии.

Приготовление препрега и композита фталонитрила

Метод растворного нанесения связующего для смеси ФНН–Новолак. Раствор 42 г отвердителя АФН добавляли к 126 г ФНН в 168 г ДМФА (50 мас. %) и перемешивали с помощью магнитной мешалки. Листы препрега (30 × 30 см) готовили нанесением раствора на полотно валиком. Препрег оставляли сохнуть на 12 ч при комнатной температуре, а затем сушили в вакуумной мешке при 110°C, 3 ч, 1 кПа.

Метод нанесения связующего из расплава для смеси ФНН–АФН. Смешивали 50 г АФН и 150 г ФНН при температуре 130°C при перемешивании механической мешалкой. После остывания смесь измельчали с помощью ножевой мельницы и просеивали через сито с размером ячеек 300 мкм. Для получения препрега порошок связующего наносили на углеродную ткань, накрывали пленкой и пропускали через нагретые до 130°C валы.

Для изготовления композитных пластинок препрег и нетканое полотно поочередно выкладывали в алюминиевую пресс-форму, между слоями препрегов помещали два слоя нетканого полотна (10 слоев препрега и 20 слоев нетканого полотна). Выкладка слоев препрега осуществлялась однонаправленно по [0]. Композит формовали методом горячего прессования по программе отверждения: 240°C, 1.7 МПа, 10 мин [30]. Таким образом были получены пластинки композита с содержанием матрицы 35 мас. %. Образцы композита были обозначены в соответствии с содержащимися отвердителями и наполнителем, например, ПКМ с матрицей, состоящей из 75 мас. % ФНН и 25 мас. % АФН получил название АФН25–ФНН75, а аналогичный композит из нетканого материала АФН25–ФНН75-NW.

Метод препрегов с термопластичными добавками. Раствор 19.0 г термопласта Extem, Ultem или Siltem или 42.0 г полифениленсульфона в ДМФА (50 мас. %) добавляли к раствору ФНН–Новолак (50 мас. % в ДМФА). В случае добавления растворов полиэфиримидов Extem и Ultem наблюдалось частичное выпадение компонентов. Полученные смеси наносили валиком на углеродное полотно.

Пропитанную ткань сушили в течение 12 ч при комнатной температуре, а затем в вакуумной мешке при 110°C, 3 ч, 1 кПа и разрезали на листы размером 30 × 30 см, таким образом получали препрег с содержанием термопласта 10 мас. % для Extem, Ultem и Siltem, либо 20 мас. % для полифениленсульфона. После этого использовали для изготовления пластинок композита по методу, описанному выше.

Изготовление ПКМ для проведения испытаний на трещиностойкость

Испытания на трещиностойкость проводили в соответствии со стандартом ГОСТ 56815-2015 (ASTM D5528). В основе метода – нагружение отрывом образца с предварительно выполненным на его конце расслоением. Для соответствия толщины образцов заданному стандарту (от 3 до 7 мм) ПКМ изготавливали из 20 слоев препрега, выложенных однонаправленно. Для расслоения между 10 и 11 слоями закладывался искусственный дефект, представляющий собой тефлоновую пленку толщиной 10 мкм. Схема выкладки представлена на рис. 1. Формование ПКМ с дефектом происходило по описанной выше методике.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для предотвращения образования и разрастания микротрещин было принято решение использовать термопластичные добавки, которые способны снижать хрупкость композитных материалов [43, 53]. Были опробованы два подхода к модификации ПКМ термопластами: введение термопластичной добавки в связующее и использование полотен термопласта в качестве дополнительного армирующего материала. Основным компонентом для изучаемых композитов служила смесь ФНН–Новолак (25 мас. %), уже описанная ранее в литературе нашей научной группой [27]. Были предприняты попытки введения в связующее термопластов таких, как полиэфиримид Extem ($T_g = 267^\circ\text{C}$), полиэфиримид Ultem ($T_g = 217^\circ\text{C}$), блок-сополимер полиэфиримид–силоксан Siltem ($T_g = 168^\circ\text{C}$), а также полифениленсульфон ($T_g = 220^\circ\text{C}$). Полиэфиримиды ограничено растворимы в хлорированных низкокипящих растворителях, таких как хлористый метилен и хлороформ, однако хорошо растворимы в высококипящих полярных растворителях, например ДМФА, диметилацетамид, N-метилпирролидон и ДМСО. Фталонитрильное связующее хорошо растворимо в ацетоне, метилэтилкетоне, а также в указанных выше высококипящих растворителях. Для обеспечения нанесения 40 мас. % связующего на углеродную ткань необходимо применять концентрированные растворы связующего (50 мас. % и более). В итоге для получения раство-

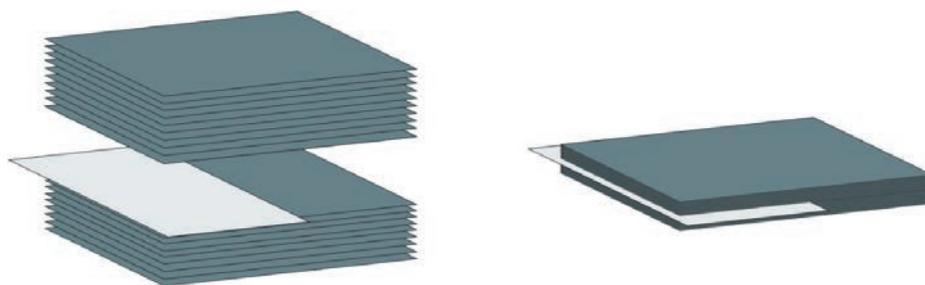


Рис. 1. Схема выкладки слоев препрега и тефлоновой пленки для изготовления ПКМ для испытаний на трещиностойкость. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

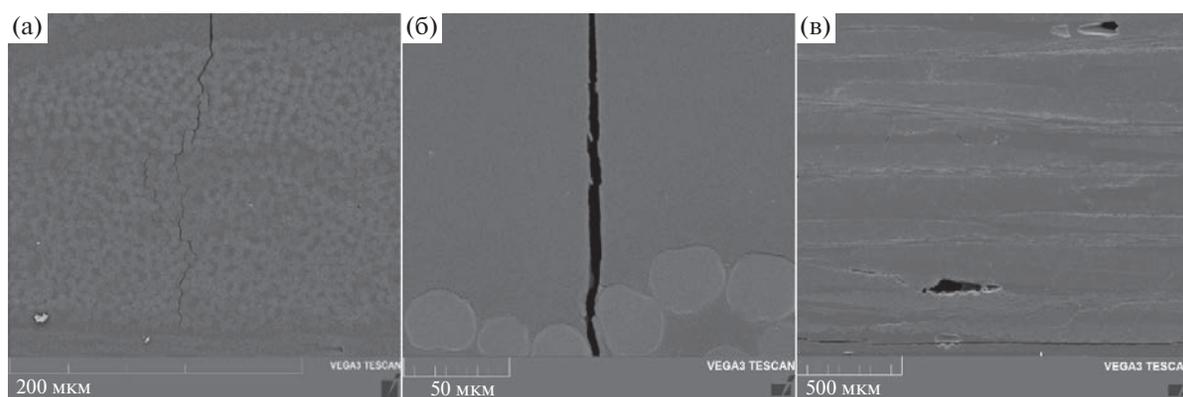


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ полимерных композитных материалов с матрицей ФНН–Новолак с полифениленсульфоном (а, б) и без него (в).

ров использовали ДМФА как наиболее летучий из высококипящих растворителей. При приготовлении растворов фталонитрильного связующего с полиэфиримидами Extem и Ultem наблюдалось выпадение компонентов смеси. Препреги изготавливали при помощи нанесения раствора фталонитрильной смеси с дисперсией полимера [45]. У ПКМ с полиэфиримидами наблюдали расслоение сразу после получения образцов, что можно связывать как с низкой равномерностью полимеров, так и с плохой адгезией полимеров с фталонитрильными матрицами и углеродной тканью. Образец, содержащий 20 мас. % полифениленсульфона в матрице, показал хороший донный сигнал при ультразвуковом исследовании, внешне также не наблюдалось дефектов. Предел прочности при межслоевом сдвиге τ_{13} по сравнению с образцом без термопласта с учетом погрешностей измерений не изменился: 26.7 ± 1.1 МПа для ПКМ с матрицей без термопласта и 25.9 ± 4.3 МПа для ПКМ с матрицей с 20% полифениленсульфона. На снимках СЭМ видны значительные трещины, а также не наблюдается фазы полифениленсульфона (рис. 2а, 2б).

На рис. 2в также были обнаружены поры, которые могут быть связаны с испарением остатков

растворителя из препрега во время формования. Не удалось добиться полного удаления ДМФА при разных режимах сушки препрега. Избежать остаточных количеств ДМФА возможно при приготовлении связующего в виде расплава с последующим его нанесением на ткань. Состав ФНН–Новолак в условиях лаборатории получить не удалось ввиду высокой вязкости новолака и ФНН. При замене отвердителя на АФН с помощью механической мешалки удалось гомогенизировать связующее, сделав его пригодным для нанесения на ткань. Данным методом изготовили ПКМ без пор при тех же условиях формования, и все дальнейшие работы проходили со связующим ФНН–АФН25.

Введение термопластов в расплав ФНН–АФН25 с помощью перемешивания на механической мешалке не привело к желаемому результату: полифениленсульфон, Extem и Ultem не растворялись в связующем и образовывали крупные комки в объеме расплава, т.е. добиться равномерного распределения по объему не удалось.

Альтернативный вариант повышения трещиностойкости при помощи дополнительного армирования ПКМ основан на внедрении полиамидного нетканого материала между слоями уг-

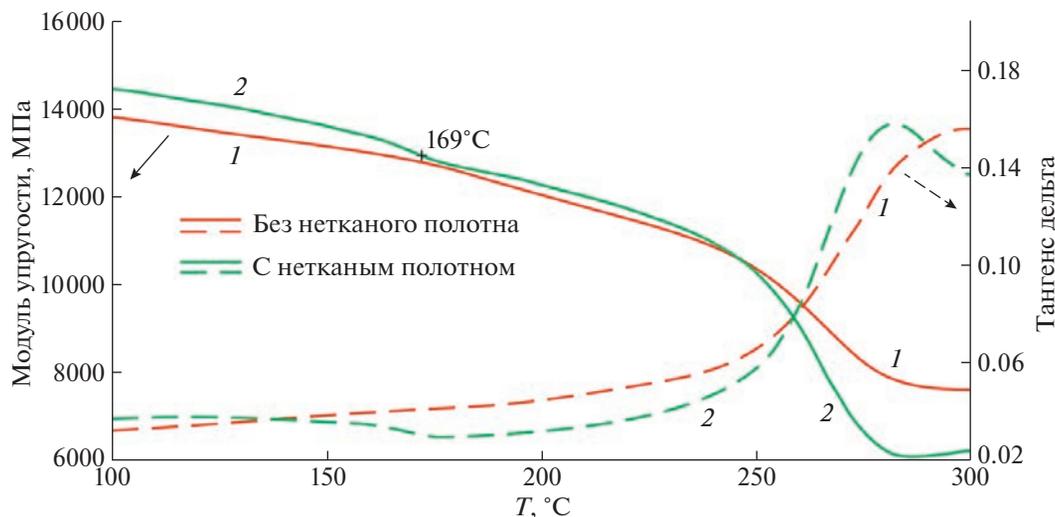


Рис. 3. ДМА для ПКМ без нетканого полотна (1) и с нетканым полотном (2).

леродной ткани, что, как ожидалось, позволит равномерно распределить полимер между слоями препрега. Для проведения дальнейших экспериментов использовали связующее ФНН–АФН25 [30] и препреги на его основе с углеродной тканью. В предварительных экспериментах было установлено, что при сплавлении при температурах выше температуры стеклования полиамидного полимера, не происходит взаимного растворения двух компонентов друг в друге, различима фаза полиамидного полимера. При формовании ПКМ термопласт будет находиться в отдельной фазе, тем самым останавливая рост микротрещин в объеме образца. Для установки влияния термопласта на свойства композита, ПКМ с нетканым полотном и без него формовали в одинаковых условиях при 240°C [30].

Динамо-механический анализ (ДМА) композитного материала, показал, что в случае композита на основе нетканого армирующего полотна (рис. 3), температура стеклования фталонитрильной матрицы практически идентична T_g ПКМ без полиамидного материала. Температура стеклования полученного композитного материала ($T_g = 266^\circ\text{C}$) значительно превосходит температуру отверждения (240°C). Формование ПКМ проводили при температуре выше температуры плавления полиамида, это должно привести к разрушению нитей и перераспределению термопласта в терморезактивной матрице. Интересно, что по данным ДМА наблюдается переход при 169°C , что соответствует α -форме полиамида-12 ($T_{пл} = 169$ и 177°C), которая образуется при формовании полимера из раствора, медленное же охлаждение расплава обычно приводит к выпадению в осадок γ -формы [54]. Переход в α -форму полиамида-12 при температуре выше плавления изве-

стен при давлении в 500 МПа [55], в данной работе давление при прессовании не превосходило 2 МПа.

Исследование морфологии композитного материала на основе нетканого полотна проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа (рис. 4). На микрофотографиях видно, что в образцах присутствуют микротрещины в поперечном направлении к ткани, что оказывает отрицательное влияние на механические свойства углеродных композитов (рис. 4а, обведены красным). Причиной этого мог послужить разный коэффициент теплового расширения матрицы и углеродной ткани, которые при охлаждении неравномерно уменьшались в объеме, что привело к образованию микротрещин. Полиамидный термопласт представляет собой отдельную фазу (рис. 4б, обведено красным), которая распределена в матрице между слоями углеродной ткани и препятствует формированию микротрещин в этой области. Неравномерное распределение термопласта также свидетельствует о разрушении нитей нетканого материала в процессе формования ПКМ.

Эффект введения термопласта можно оценить по увеличению механических характеристик в испытаниях при комнатной температуре (табл. 1).

Для ПКМ с фталонитрильными матрицами в испытаниях при повышенных температурах характерно увеличение механических характеристик ввиду большей подвижности между фрагментами структуры при больших температурах. Образование дефектов при деформации происходит в меньшем количестве, чем при комнатной температуре, и, как следствие, растет τ_{13} . Однако для ПКМ с нетканым полотном при температурах выше T_g термопласта наблюдается резкое умень-

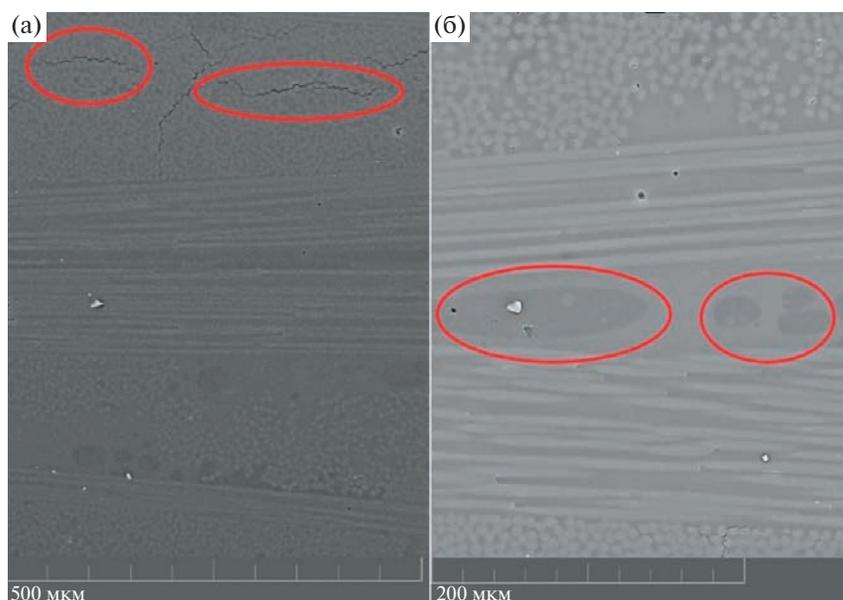


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ образца ПКМ на основе нетканого полотна: а – микротрещины, б – фаза нетканого материала.

шение τ_{13} из-за размягчения части матрицы ПКМ.

Для исследования влияния введения нетканого полотна на устойчивость фталонитрильных ПКМ к расслоению вдоль оси армирования было проведено испытание серии образцов на трещиностойкость. Кривые сопротивляемости к расслаиванию, рассчитанные по моде I, представлены на рис. 5. R-кривые, расположенные справа, показывают зависимость удельной работы расслоения G_{IC} от длины трещины. Среднее значение удельной работы расслоения для образцов ПКМ без нетканого полотна и с нетканым полотном составило 0.351 ± 0.051 и 0.504 ± 0.096 кДж/м² соответственно. Рост удельной работы расслоения при введении нетканого полотна на 44% может быть обусловлен как структурными, так и внешними факторами. При наличии дополнительных препятствий в виде разветвленного не-

тканого полотна продвижение трещины осложняется тем, что значительная часть энергии расходуется на растяжение микроволокон, препятствуя тем самым распространению трещины вглубь ПКМ. Кроме того, включение в ПКМ двадцати слоев нетканого полотна привело к некоторому утолщению образцов (около 5%), что также частично могло оказать влияние на значения G_{IC} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования методов снижения хрупкости композитных материалов состава фталонитрил–углеродная ткань было установлено, что модификация композита путем введения термопласта в связующее непригодна к использованию ввиду технических сложностей при изготовлении композита. Добавка полифениленсульфона даже в концентрации 20% не приводит к росту механи-

Таблица 1. Сравнение механических и физико-химических характеристик ПКМ с нетканым материалом и без него

Состав	T_g , °C	τ_{13} , МПа	Модуль упругости при сжатии, ГПа	Прочность при сжатии, МПа	τ_{13} (200 °C), МПа
С полиамидным материалом	169 (T_m полиамида) 266	36.0 ± 0.9	64.7 ± 7.4	485 ± 48	22.2 ± 0.6
Без полиамидного материала	271	30.1 ± 1.4	32.3 ± 2.5	434 ± 35	37.1 ± 2.0

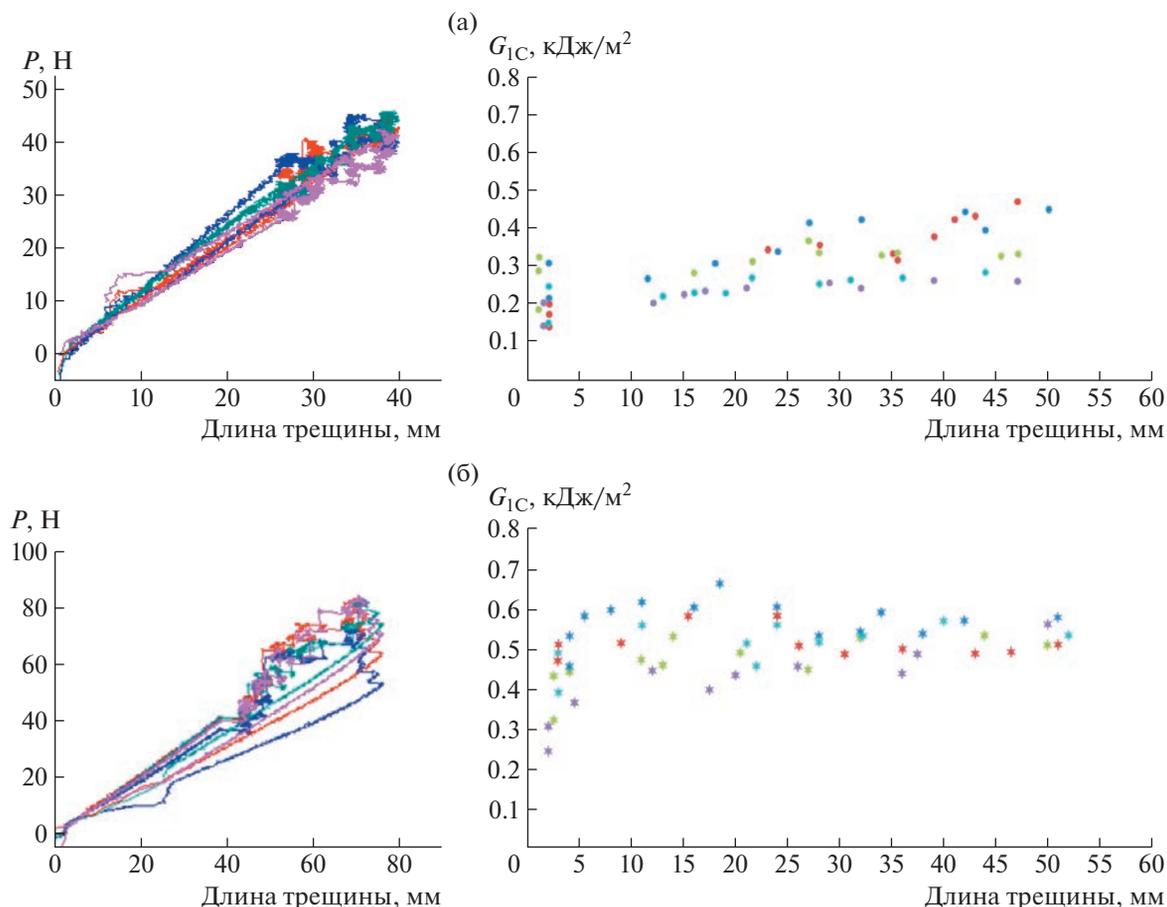


Рис. 5. Данные для испытания в режиме I ПКМ без нетканого полотна (а) и с нетканым полотном (б). Слева – кривые смещения нагрузки, справа R-кривые.

ческих свойств, а наоборот способствует образованию дефектов в материале. В первую очередь это связано с необходимостью использования растворной технологии, при которой полное удаление растворителя из связующего затруднительно. Введение нетканого полотна из полиамида оказалось эффективным методом повышения трещиностойкости композитов на основе фталонитрила и позволило увеличить сопротивление к расслоению более чем на 40%. Упругие механические характеристики материала при комнатной температуре также повышаются, однако наблюдается некоторое снижение механических свойств при температуре выше температуры плавления полиамида, при этом эксплуатация композита при указанных температурах все еще возможна. Такой подход к упрочнению фталонитрильных композитов в сочетании с новым методом быстрого отверждения позволит получать негорючие, устойчивые к вибрации материалы с температурой эксплуатации около 200°C, которые могут быть использованы при изготовлении корпусов батарей электромобилей, интерьерных деталей самолетов, а также в других высокотехнологичных устройствах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения соглашения о предоставлении субсидии от 6 апреля 2022 г. № 075-11-2022-010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keller T.M., Dominguez D.D. // *Polymer (Guildf)*. 2005. V. 46. № 13. P. 4614.
2. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В. // *Рос. хим. журнал*. 2010. V. 54. № 1. P. 4.
3. Sastri S.B., Keller T.M. // *J. Polym. Sci., Polym Chem*. 1999. V. 37. № 13. P. 2105.
4. Sastri S.B., Keller T.M. // *J. Polym. Sci., Polym Chem*. 1998. V. 36. № 11. P. 1885.
5. Sun J., Han Y., Zhao Z., Wang G., Zhan S., Ding J., Liu X., Guo Y., Zhou H., Zhao T. // *Compos. Commun*. 2021. V. 26. № 100779.
6. Dominguez D.D., Jones H.N., Keller T.M. // *Polym. Compos*. 2004. V. 25. № 5. P. 554.
7. Bulgakov B.A., Belsky K.S., Nechausov S.S., Afanaseva E.S., Babkin A.V., Kepman A.V., Avdeev V.V. // *Mendeleev Commun*. 2018. V. 28. № 1. P. 44.
8. Bulgakov B.A., Sulimov A.V., Babkin A.V., Afanasiev D.V., Solopchenko A.V., Afanaseva E.S., Kepman A.V.,

- Avdeev V.V. // *Mendelev Comm.* 2017. V. 27. № 3. P. 257.
9. Laskoski M., Shepherd A.R., Mahzabeen W., Clarke J.S., Keller T.M., Sorathia U. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2018. V. 56. № 11. P. 1128.
 10. Liu C., Qiao Y., Jia H., Li N., Chen Y., Jian X. // *Polymer (Guildf)*. 2021. V. 228. № 123947.
 11. Ren D., Li K., Chen L., Chen S., Han M., Xu M., Liu X. // *Composites B* 2019. V. 177. № 107419.
 12. Medjahed A., Derradji M., Zegaoui A., Wu R., Li B. // *Mater. Sci. Technol.* 2019. V. 35. № 6. P. 661.
 13. Zu Y., Zhang F., Chen D., Zong L., Wang J., Jian X. // *Polymer (Guildf)*. 2020. V. 198. № 122490.
 14. Sun B.G., Lei Q., Guo Y., Shi H.Q., Sun J.B., Yang K.X., Fu S.Y. // *Composites B*. 2019. V. 166. P. 681.
 15. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M. // *Polym. Compos.* 1996. V. 17. № 6. P. 816.
 16. Han Y., Tang D., Wang G., Guo Y., Zhou H., Qiu W., Zhao T. // *Eur. Polym. J.* 2019. V. 111. P. 104.
 17. Wu M., Xu J., Bai S., Chen X., Yu X., Naito K., Zhang Q. // *Soft Matter*. 2020. V. 16. № 7. P. 1888.
 18. Laskoski M., Schear M.B., Neal A., Dominguez D.D., Ricks-Laskoski H.L., Hervey J., Keller T.M. // *Polymer (Guildf)*. 2015. V. 67. P. 185.
 19. Dominguez D.D., Keller T.M. // *High Perform Polym.* 2006. V. 18. № 3. P. 283.
 20. Zhang Z., Xue X., Zhang Z., Liu Y., Li G. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. № 18. P. 40746.
 21. Timoshkin I.A., Aleshkevich V.V., Afanas'eva E.S., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V., Avdeev V.V. // *Polymer Science C*. 2020. V. 62. № 2. P. 172.
 22. Bulgakov B.A., Sulimov A.V., Babkin A.V., Timoshkin I.A., Solopchenko A.V., Kepman A.V., Avdeev V.V. // *J. Compos. Mater.* 2017. V. 51. № 30. P. 4157.
 23. Yakovlev M.V., Morozov O.S., Afanaseva E.S., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V. // *React. Funct. Polym.* 2020. V. 146. № 104409.
 24. Yakovlev M.V., Kuchevskaia M.E., Terekhov V.E., Morozov O.S., Babkin A.V., Kepman A.V., Bulgakov B.A. // *Mater. Today Commun.* 2022. Vol. 33. № 104738.
 25. Nechausov S.S., Aleksanova A.A., Morozov O.S., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V. // *React. Funct. Polym.* 2021. V. 164. № 104932.
 26. Aleshkevich V.V., Bulgakov B.A., Lipatov Y.V., Babkin A.V., Kepman A.V. // *Mendelev Comm.* 2022. V. 32. № 3. P. 327.
 27. Guseva D.V., Rudyak V.Y., Komarov P.V., Sulimov A.V., Bulgakov B.A., Chertovich A.V. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2018. V. 56. № 5. P. 362.
 28. Bulgakov B.A., Sulimov A.V., Babkin A.V., Kepman A.V., Malakho A.P., Avdeev V.V. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134. № 44786.
 29. Bulgakov B.A., Morozov O.S., Timoshkin I.A., Babkin A.V., Kepman A.V. // *Polymer Science C*. 2021. V. 63. № 1. P. 64.
 30. Poliakova D., Morozov O., Lipatov Y., Babkin A., Kepman A., Avdeev V., Bulgakov B. // *Polymers*. 2022. V. 14 (22). № 24975.
 31. Jia Y., Bu X., Dong J., Zhou Q., Liu M., Wang F., Wang M. // *Polymers*. 2022. V. 14. № 1. P. 219.
 32. Augustine D., Mathew D., Nair C.P.R. // *Polym. Int.* 2015. V. 64. № 1. P. 146.
 33. Augustine D., Mathew D., Nair C.P.R. // *Polym. Int.* 2013. V. 62. № 7. P. 1068.
 34. Ji S., Yuan P., Hu J., Sun R., Zeng K., Yang G. // *Polymer (Guildf)*. 2016. V. 84. P. 365.
 35. Sheng L., Xiang K., Qiu R., Wang Y., Su S., Yina D., Chen Y. // *RSC Adv*. 2020. V. 10. № 64. P. 39187.
 36. Poliakova D.I., Morozov O.S., Nechausov S.S., Afanaseva E.A., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Avdeev V.V. // *React. Funct. Polym.* 2022. V. 181. № 105450.
 37. Hodgkin J.H., Simon G.P., Varley R.J. // *Polym. Adv. Technol.* 1998. V. 9. № 1. P. 3.
 38. Мухаметов P.P., Ахмадиева K.P., Ким M.A., Бабин A.H. // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. С. 260.
 39. Oyanguren P.A., Galante M.J., Andromaque K., Frontini P.M., Williams R.J.J. // *Polymer (Guildf)*. 1999. V. 40. P. 5249.
 40. Babkin A.V., Erdni-Goryaev E.M., Solopchenko A.V., Kepman A.V., Avdeev V.V. // *Polym. Adv. Technol.* 2016. V. 27. № 6. P. 774.
 41. Chen Y., Guo H., Geng C., Wu Y., Dai G., Teng C. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2019. V. 30. № 2. P. 991.
 42. Liu T., Xu M., Bai Z., Ren D., Xu X., Liu X. // *Polymer (Guildf)*. 2022. V. 260. № 125355.
 43. Kolobkov A.S. // *Proc. VIAM*. 2020. № 9. P. 44.
 44. Трещалин Ю.М. Композиционные материалы на основе нетканых полотен. М.: Изд. БОС, 2015. С. 221.
 45. Рейфснейдер К. Прикладная механика композитов. Серия: Механика. Прикладная механика композитов. Серия Механика / Пер. с англ. под ред. Ю.М. Тарнопольского. М.: Мир, 1989.
 46. Ni N., Wen Y., He D., Yi X., Wang C., Xu Y. // *Composites A*. 2015. V. 79. P. 176.
 47. Prasanaa Iyer N., Arunkumar N. // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 923. № 1.
 48. polymeru.ru Новые технологии переработки пластмасс. Вторичная переработка полиамидов [Электронный ресурс]. URL: <https://clck.ru/34pyeb> (дата обращения: 27.06.2023).
 49. Николаева О.А., Рыбакова Т.А., Юсупов P.P. Возможные перспективы развития направлений переработки и последующей утилизации вторичных полимеров. Всероссийская научно-практическая конференция, Нижнекамск, 2017.
 50. Грушевская Е.Н., Мусафиров Г.Я., Максимович С.В. Междунар. науч.-методич. конф. "Композиционные материалы на основе минеральных вяжущих, модифицированных добавками вторичных полимеров". Брест, 2014.
 51. Клинков А.С., Беляев П.С., Соколов М.В. Дис. канд. хим. наук. Тамбов: Тамбовский гос. техн. ун-т, 2012. С. 81.
 52. Sheng H., Peng X., Guo H., Yu X., Naito K., Qu X., Zhang Q. // *Thermochim. Acta*. 2014. V. 577. P. 17.
 53. Lobanov M.V., Gulyaev A.I., Babin A.N. // *Polymer Science B*. 2016. V. 58. № 1. P. 1.
 54. Ma N., Liu W., Ma L., He S., Liu H., Zhang Z., Sun A., Huang M., Zhu C. // *e-Polymers*. 2020. V. 20. № 1. P. 346.
 55. Stamhuis J.E., Pennings A.J. // *Polymer*. 1977. V. 18. P. 667.

УДК 541.64:547.495.9

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГУАНИДИНСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ В КАЧЕСТВЕ БИОЦИДНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2023 г. В. А. Герасин^{a,b,*}, М. В. Журина^c, В. В. Куренков^a, Д. И. Менделеев^a, Д. Е. Оченков^{a,b}, К. К. Htoo Myat^b

^aИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

^bРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

^cИнститут микробиологии им. С.Н. Виноградского, Федеральный исследовательский центр
“Фундаментальные основы биотехнологии” Российской академии наук
117312 Москва, просп. 60-летия Октября, 7, корп. 2, Россия

*e-mail: gerasin@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 27.07.2023 г.

После доработки 03.10.2023 г.

Принята к публикации 17.10.2023 г.

Исследована возможность применения органоминеральных комплексов полигексаметиленгуанидин гидрохлорида в качестве функциональной добавки для водно-дисперсионной краски на основе поливинилацетата. Получены органоминеральные комплексы с содержанием гуанидинового полимера 20 и 30 мас. %; при этом наблюдалась интеркаляция цепей полигуанидина в межслоевое пространство монтмориллонита. Выявлено, что при введении органоминеральных комплексов в состав дисперсии поливинилацетата стабильность полимерной пленки к воздействию воды сохраняется, тогда как при добавлении свободного полигуанидина водостойкость пленки резко снижается. Существенного влияния органоминеральных комплексов на реологические характеристики дисперсии и ее седиментационную устойчивость не оказано. Испытания водно-дисперсионных красок с различными добавками показали, что при введении в материал органоминеральных комплексов предотвращается обрастание покрытия биопленками грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus* и *Rhodococcus erythropolis* при сохранении удовлетворительных показателей твердости, водостойкости и паропроницаемости покрытий.

DOI: 10.31857/S2308113923600028, EDN: CRDLOZ

ВВЕДЕНИЕ

При создании новых конструкционных полимерных материалов и покрытий большое внимание уделяется разработке, совершенствованию и внедрению новых функциональных добавок, среди которых наиболее востребованы биоциды и фунгициды [1–3]. Связано это с необходимостью защиты полимеров от биодеструкции и биообрастания, которым подвержены, в первую очередь, поликонденсационные полимеры (эпоксидные смолы и полиуретаны [4, 5]), а также полярные полимеризационные полимеры (поливинилхлорид и поливинилацетат [6–8]). Микроорганизмы образуют структурированные сообщества (биопленки) на любых поверхностях, в том числе на поверхности не перерабатываемых микроорганизмами полимеров, таких как полиэтилен [9].

Применение биоцидных материалов и покрытий в местах скопления людей также может способствовать ограничению распространения патогенов, что особенно актуально в условиях крупных городов.

Общим недостатком большинства биоцидных добавок для различных отраслей применения (даже таких востребованных биоцидов, как серебро и соединения металлов переменной валентности) является достаточно высокая токсичность [10]. Свободны от этого недостатка высокомолекулярные соединения гуанидинового ряда, обладающие биоцидной активностью по отношению к широкому спектру микроорганизмов [11] и нетоксичные (в отличие от низкомолекулярных гуанидинов и олигомеров [12]). Типичный представитель этой группы соединений – промышленно

выпускаемый во многих странах полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ-ГХ). Растворы гуанидиновых соединений используются в качестве антисептиков, в том числе при санитарной обработке помещений для профилактики распространения резистентных форм патогенов.

Непосредственное применение полигуанидинов и других полиэлектролитов в качестве добавок в крупнотоннажные полимерные материалы во многих случаях затруднительно из-за плохой совместимости с полимерами и вымывания добавки из полимерной основы при эксплуатации изделия. В связи с этим, было предложено применение гуанидиновых полимеров в форме комплексных биоцидных добавок (КБД) – полигуанидинов, иммобилизованных на неорганическом носителе. Носителем для поликатионов послужили пластинчатые частицы глинистого минерала монтмориллонита. По сравнению со свободными полигуанидинами КБД лучше распределяются в объеме матричного полимера при формировании композита, а образование прочной адсорбционной связи между полигуанидином и носителем способствует увеличению стабильности композита и пролонгированности биоцидного действия. Эффективность подобных биоцидных добавок в составе полимерных композитов подтверждена экспериментально [13].

В связи с высокой полярностью и гидрофильностью как монтмориллонита, так и полигуанидинов представляет интерес применение комплексных биоцидных добавок в составе водорастворимых и водно-дисперсионных полимерных и лакокрасочных материалов. Многие водно-дисперсионные краски (покрытия на их основе) подвержены биодеградации, поэтому в числе многочисленных функциональных добавок для водных красок применяются тарные и пленочные биоциды [14].

В лакокрасочной, клеевой и других отраслях промышленности востребованы водные дисперсии поливинилацетата, применяемые в зависимости от марки как связующие водно-дисперсионных красок и как основа клеевых композиций (для бумаги, древесины и другого). Материалы на основе ПВА отличаются хорошей адгезией, светостойкостью, невысокой стоимостью и экологической безопасностью, но есть и недостатки – невысокие показатели водостойкости и биостойкости [15].

Таким образом, разработка новых нетоксичных биоцидных добавок для водных дисперсий ПВА весьма актуальна. Использование гуанидинов в водно-дисперсионных красках, помимо прочего, осложняется возможностью концентрирования поликатионов в пространстве между колесцирующими частицами латекса при формировании покрытия, что может негативно влиять

на прочность и водостойкость покрытия. Эта проблема не является специфической для использования ПГМГ-ГХ в дисперсиях ПВА и может встречаться при разработке различных растворимых добавок для полимерных материалов на водной основе. Кроме иммобилизации гуанидиновых полимеров и сополимеров монтмориллонит может применяться также в качестве инертного носителя для большого числа других соединений, например инсектицидов или люминофоров [16, 17]. Поэтому исследование возможностей и ограничений применения монтмориллонита как носителя для введения биоцидных и других добавок в водно-дисперсионные материалы представляет практический интерес.

Цель настоящей работы – исследование свойств водно-дисперсионных полимерных материалов на основе поливинилацетата, содержащих органоминеральные комплексы на основе смектитов и поликатионов в качестве функциональных добавок, на примере комплексной биоцидной добавки “монтмориллонит–ПГМГ-ГХ”.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы

В экспериментах использовали водную дисперсию ПВА (марки “ДФ 51/10С”; ГОСТ 18992–80) производства компании “Арион Групп”, пластифицированную дибутилфталатом и стабилизированную поливиниловым спиртом. Ранее была подтверждена хорошая совместимость природного натриевого монтмориллонита с ПВА [18] и установлены высокие эксплуатационные характеристики покрытий на основе данной дисперсии ПВА с добавками монтмориллонита [19].

Компоненты комплексной биоцидной добавки: высокомолекулярный биоцид – полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (“Альтерхим–ПРО”; ТУ 20.20.14-001-24851300-2018); неорганический носитель – натриевый монтмориллонит Вайомингского месторождения марки “Cloisite Na⁺” (“Southern Clay Products, Inc.”, США), емкость катионного обмена (ЕКО) 95 ммоль/100 г глины, средний диаметр частиц сухого порошка монтмориллонита 10 мкм, состав монтмориллонита характеризуется формулой $(\text{Na}_{0,42}\text{Ca}_{0,04})(\text{Al}_{1,55}\text{Fe}_{0,23}\text{Mg}_{0,22}\text{Ti}_{0,01})(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

При получении водно-дисперсионной краски применяли полифосфат натрия технический (ГОСТ 13493-89), загуститель “Natrosol 250 LR” – низковязкая марка гидроксиэтилцеллюлозы (“Ashland”, Нидерланды), аммиак водный (ГОСТ 9-92), смачивающая добавка ОП-10 (ГОСТ 8433-81), микрокальцит марки “Omyacarb 5 KV”, тальк марки “Finntalc M-05”, диоксид титана рутильной формы Р-02 (ГОСТ 9808-84).

Методика получения комплексных биоцидных добавок

Предварительно готовили суспензию монтмориллонита в дистиллированной воде 6 мас. %. Суспензию перемешивали в течение 2 ч для обеспечения набухания монтмориллонита в воде и его диспергирования (до получения визуально однородной суспензии, не расслаивающейся при отстаивании). Далее к суспензии добавляли рассчитанное количество предварительно приготовленного раствора ПГМГ-ГХ в дистиллированной воде 6 мас. %, после чего смесь перемешивали лопастной мешалкой не менее 12 ч для проведения органоимодификации (адсорбции ПГМГ-ГХ на монтмориллоните). Полученную суспензию монтмориллонита с адсорбированным ПГМГ-ГХ центрифугировали на центрифуге “Janetzki T24” в течение 4 ч при частоте вращения ротора 4000 мин⁻¹ для отделения КБД от раствора. Осадок после центрифугирования сушили на лиофильной сушилке в течение суток до образования белого пушистого порошка.

Таким образом, получены две комплексные биоцидные добавки, различающиеся соотношением минеральной основы и гуанидинового полимера (30 и 20 мас. %), обозначенные КБД 70/30 и КБД 80/20 соответственно.

Методики совмещения комплексных биоцидных добавок и водной дисперсии

Для проведения экспериментов получили образцы двух типов: дисперсии без пигментов (вода + ПВА + КБД) и водно-дисперсионные краски на основе модифицированной стандартной рецептуры ВД-ВА-251 (вода + ПВА + КБД + пигменты, наполнители, функциональные добавки).

Для непигментированных образцов дисперсию ПВА и КБД совмещали в водной среде. В колбу вносили рассчитанное количество дисперсии ПВА, добавляли определенное количество дистиллированной воды и заранее приготовленной водной дисперсии монтмориллонита или КБД, перемешивали лопастной мешалкой при 400 об/мин в течение 20 мин при комнатной температуре. В результате получили образцы с содержанием ПВА 20% и варьируемым содержанием добавок: ПГМГ-ГХ – 0.2, 0.4, 0.8%; Na–монтмориллонит – 0.5, 1.0, 2.0%; КБД – 0.7, 1.4, 2.8 мас. %.

Водно-дисперсионные краски получали с применением лабораторного диссольтера и бисерного диспергатора марки “ЛДУ-3 МПР”. На диссольтере при частоте вращения фрезы 1500 мин⁻¹ в течение 15 мин готовили водный полуфабрикат (вода + растворимые функциональные добавки + КБД), на основе которого в бисерном диспергаторе при частоте вращения 500...2000 мин⁻¹

делали пигментную пасту (контроль степени перетира – “по клину” согласно ГОСТ 6589–74). Совмещение пигментной пасты и дисперсии ПВА осуществляли на диссольтере при частоте вращения фрезы 500 мин⁻¹.

В качестве базовой рецептуры для приготовления водно-дисперсионной краски использовали стандартную рецептуру краски ВД-ВА-251 (ТУ 2316-020-05015319-98), предназначенную для внутренних работ: вода 129 г, дисперсия ПВА 81 г, диоксид титана 23 г, тальк 6 г, микрокальцит 138 г, аммиак водный 0.75 г, полифосфат натрия 1.5 г, ОП-10 – 0.4 г, Natrosol LR – 1.1 г.

В рецептуру водно-дисперсионной краски вводили разработанные комплексные биоцидные добавки в количестве 1.4%, для сравнения взяли краску без биоцидных добавок и краску с добавлением 1.0% монтмориллонита. Введение в дисперсию свободного ПГМГ-ГХ (без монтмориллонита) по результатам проведенных испытаний признали нерациональным.

Методы испытаний и измерений

Рентгеноструктурный анализ неориентированных препаратов КБД выполняли с применением дифрактометра “Rigaku RU-200 Rotaflex” (генератор мощностью 12 кВт с вращающимся медным анодом, напряжение 40 кВ, сила тока 140 мА, температура 20–25°C, гониометр “Rigaku D/Max-RC”).

Термогравиметрический анализ образцов КБД проводили с применением прибора синхронного термического анализа “Netzsch STA 2500 Regulus”: продувка азотом, скорость сканирования 10 град/мин, температурный диапазон 45–980°C, открытые корундовые тигли. Предварительно установку продували чистым азотом при 45°C в течение 30 мин, чтобы удалить следы веществ от предыдущих опытов. Образцы кондиционировали при 105°C в приборе в течение 1 ч для удаления адсорбированной влаги.

Реологические свойства водно-дисперсионных материалов устанавливали на вискозиметре “RM200 PLUS” в режиме контролируемой скорости сдвига с измерительной системой типа “коаксиальные цилиндры” (конструкция ротора и статора согласно ISO 3219 и DIN 53019).

Покрытия для испытаний получали нанесением краски на подложку аппликатором (60 и 120 мкм) согласно ГОСТ 8832-76 (ИСО 1514-84).

Эксплуатационные характеристики водно-дисперсионных материалов и лакокрасочных покрытий определяли по стандартным методикам: седиментационная устойчивость дисперсии ПВА (осаждение при разбавлении) – по ГОСТ 18992-80, твердость по маятниковому прибору – по ГОСТ

5233-89 (ИСО 1522-73), укрывистость – по ГОСТ 8784-75, паропроницаемость – по ИСО 7783-1.

Для микробиологических испытаний покрытия наносили на стеклянные пластины (окунанием с последующей сушкой на воздухе в течение 7 суток), перед испытаниями каждую пластину стерилизовали ультрафиолетовым излучением (254 нм) по 15 мин с каждой стороны. Стерилизованные пластины помещали в пробирки с 5 мл богатой питательной среды LB (lysogeny broth) так, что среда покрывала пластины до середины, в пробирки вводили по 50 мкл суточной посевной культуры микроорганизмов. Посевные культуры готовили в жидкой среде LB (100 об/мин, температура 30°C) и доводили до оптической плотности $OD_{540} = 0.2$. Микроорганизмы в питательной среде в присутствии образцов культивировали двое суток при 30°C с минимальным перемешиванием (50 об/мин).

Возможное влияние комплексной добавки в составе покрытия на планктонные культуры микроорганизмов (предположительно обусловленное частичным высвобождением биоцидного полимера из КБД в водной среде) выявляли по снижению роста планктонных (суспензионных) культур, измеряемому по величине оптической плотности культуры. После двух суток культивирования образцы стекол с покрытиями извлекали из жидкой среды, пробы среды по 150 мкл переносили в 96-ячеечные планшеты и измеряли оптическую плотность культуры OD_{540} при длине волны 540 нм с применением спектрофотометра “Azure AC3000”. Значения оптической плотности питательной среды без микроорганизмов вычитали из измеренной оптической плотности образцов культур.

Дополнительно к количественному определению микроорганизмов в суспензионных культурах проводили качественную оценку роста биопленок на поверхности покрытий окрашиванием биопленок метаболизируемым красителем МТТ¹. Для этого после культивирования извлеченные пластины с покрытиями промывали дистиллированной водой (для удаления остатков планктонной культуры), помещали в сосуды с 5 мл 0.1% раствора красителя МТТ в питательной среде LB (“Lennox”) и инкубировали в течение 2 ч при 30°C до максимального окрашивания образцов. Далее раствор красителя сливали, образцы промывали водой и экстрагировали диметилсульфоксидом (квалификация х.ч.; “ЭКОС-1”, Россия) [20]. При измерениях оптической плотности

экстрактов (пробы по 150 мкл, длина волны 590 нм, спектрофотометр “Azure AC3000”) получили две группы образцов – условно образцы с биопленкой и без биопленки: образцам без биопленки соответствовали значения оптической плотности экстракта $OD_{590} < 0.15$, образцам с биопленкой – значения $OD_{590} > 0.50$. Количественное сравнение образования биопленок на разных покрытиях методом [20] было затруднительно в связи с низкой стойкостью ПВА в диметилсульфоксиде и, как следствие, ограничением максимальной продолжительности экстрагирования красителя из биопленки; эти факторы приводили к большой погрешности измерений. Тем не менее в результате окрашивания образцов МТТ получили качественную оценку образования биопленок на поверхности покрытий.

В опытах использовали культуры грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus* 209 P, грамположительных бактерий *Rhodococcus erythropolis* 367-6, грамотрицательных бактерий *Pseudomonas aeruginosa* PAO1 из коллекции Федерального исследовательского центра Биотехнологии РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данная работа включала три основных этапа – синтез и характеристика комплексных биоцидных добавок; оценка влияния КБД на стабильность и свойства водной дисперсии ПВА; получение водно-дисперсионных красок с комплексными биоцидными добавками и определение их характеристик.

Получение и исследование комплексных биоцидных добавок

На свойства композитных материалов, содержащих добавки на основе монтмориллонита с органическими модификаторами, может существенно влиять структура формирующихся на монтмориллоните адсорбционных слоев, поэтому были изучены состав и структура полученных КБД.

Содержание полигуанидина в полученных КБД было определено с применением метода термогравиметрии (рис. 1).

Зольный остаток КБД 70/30 составляет 68%, зольный остаток КБД 80/20 – 77%. Следовательно, состав образцов близок к ожидаемому по загрузке компонентов при синтезе (с учетом потери массы монтмориллонита в диапазоне температуры 550–700°C, составляющей 5.5% и обусловленной дегидроксилированием алюмосиликатных частиц). Рассчитанное содержание органической фазы в КБД 70/30 (28...29 мас.%) соответствует ~2.4 ЕКО исходного монтмориллонита, содержание органической фазы в КБД 80/20 (20...21 мас.%)

¹ 3-(4,5-диметил-2-тиазолил)-2,5-дифенил-2Н-тетразолия бромид. Данное соединение метаболизируется клетками микроорганизмов с образованием окрашенного соединения (формаза), появление соответствующей фиолетовой окраски свидетельствует о наличии в образце метаболически активных бактериальных клеток.

составляет ~ 1.7 ЕКО исходного монтмориллонита (на основе молекулярной массы элементарного звена поликатиона ПГМГ без противоиона 140 г/моль, с противоионом 175 г/моль).

На дифференциальной термограмме КБД 80/20 максимумы смещены в область меньших значений температуры термодеструкции по сравнению с термодеструкцией порошка свободного кристаллического ПГМГ-ГХ. При кристаллизации ПГМГ-ГХ уменьшение подвижности цепей способствует повышению термостойкости полимера, поэтому можно предположить, что ПГМГ-ГХ в КБД 80/20 не образует отдельной кристаллической фазы, а адсорбирован на алюмосиликатной поверхности (по ионообменному или физическому механизму).

На дифференциальной термограмме КБД 70/30 кроме максимумов при 310 и 410°C, аналогичных КБД 80/20, наблюдаются также слабо выраженные максимумы при значениях температуры 360 и 470°C, что соответствует термодеструкции свободного кристаллического ПГМГ-ГХ. В связи с высоким содержанием полигуанидина в КБД 70/30 можно предположить, что часть ПГМГ-ГХ в этом комплексе не связана с алюмосиликатной поверхностью, и подвижность цепей достаточна для кристаллизации "свободного" ПГМГ-ГХ (целых молекул или их фрагментов).

Наноструктура полученных органоминеральных комплексов исследована методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2).

На всех трех дифрактограммах прослеживаются выраженные пики одинаковой формы при угле $2\theta = 20^\circ$, соответствующие небазальным рефлексам слоистого алюмосиликата, связанным с параметрами кристаллической решетки минерала. При органоимодификации глин структура алюмосиликатного слоя обычно не изменяется, поэтому интенсивность пиков на дифрактограммах нормирована на интенсивность небазального рефлекса.

На дифрактограмме исходного натриевого монтмориллонита наблюдается широкий пик с максимумом при угле $2\theta = 8.3^\circ$, что соответствует межплоскостному расстоянию глины ~ 1.05 нм. В связи с высокой гидрофильностью натриевого монтмориллонита его межплоскостное расстояние существенно зависит от влажности среды и обычно составляет от 0.96 нм (полностью осушенный монтмориллонит) до 1.2–1.3 нм при относительной влажности окружающего воздуха 50–60% (при дальнейшем повышении влажности возможно увеличение межплоскостного расстояния вплоть до эксфолиации глины). Уширение базального рефлекса может быть обусловлено неравномерным распределением молекул воды в межслоевых пространствах глины, что бывает достаточно часто в связи с неоднородностью природного глинистого минерала. Таким образом,

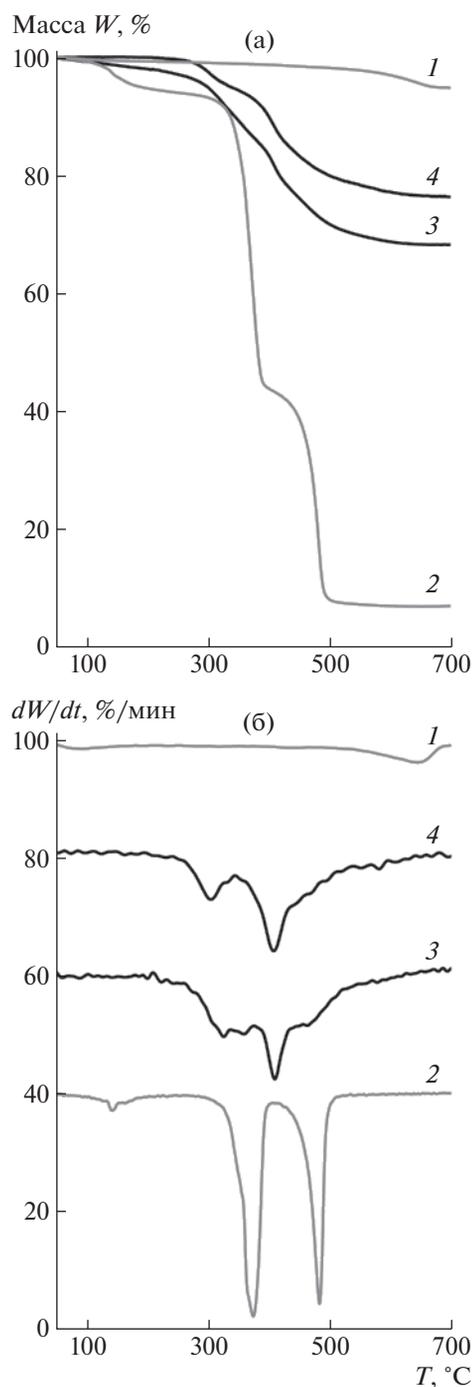


Рис. 1. Термограммы (а) и дифференциальные термограммы (б) Na-монтмориллонит (1), ПГМГ-ГХ (2), КБД 70/30 (3) и КБД 80/20 (4).

широкий пик с максимумом 1.05 нм соответствует монтмориллониту натриевой формы с высокой (но неполной) степенью осушки.

На дифрактограммах КБД, содержащих 20 и 30 мас. % гуанидинового полимера ПГМГ-ГХ, можно видеть пик при $2\theta = 6.3^\circ$, максимуму которого соответствует межплоскостное расстояние

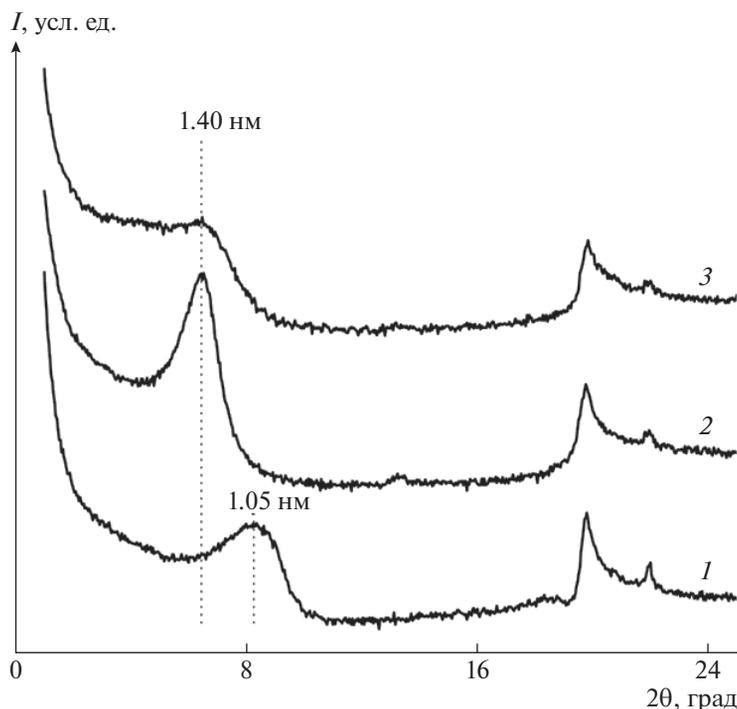


Рис. 2. Дифрактограмма Na–монтмориллонит (1), КБД 80/20 (2) и КБД 70/30 (3).

1.4 нм. Увеличение межслоевого расстояния КБД свидетельствует об интеркаляции модификатора в глину, т.е. о проникновении ПГМГ-ГХ в межплоскостное пространство монтмориллонита. Близкие значения межплоскостного расстояния сообщаются в литературе для монтмориллонита с адсорбционными слоями других поликатионов, например полидиаллилдиметиламмоний хлорида [21]. При этом для КБД 80/20 характерен узкий пик высокой интенсивности, что свидетельствует о высокой степени упорядоченности пластин в структуре частиц КБД. Для КБД 70/30 кроме максимума при 1.4 нм наблюдается плато в интервале углов $2\theta = 2^\circ - 6^\circ$, что соответствует наличию в образце частиц глины с межплоскостными расстояниями как минимум до 3 нм (возможно, и более), т.е. с большим количеством интеркалированного ПГМГ-ГХ, что согласуется с данными о большем содержании органической фазы в этом органо-минеральном комплексе.

Оценка совместимости дисперсии ПВА с комплексными биоцидными добавками

Потенциальной проблемой при использовании гуанидиновых полимеров (поликатионов) в водных красках является возможность нарушения стабильности дисперсии в присутствии полиэлектролита. Для проверки стабильности дисперсии ПВА в присутствии ПГМГ-ГХ и КБД проведены испытания методом “осаждения при

разбавлении” (ГОСТ 18992-80), результаты сведены в табл. 1.

Согласно требованиям ГОСТ 18992-80 осаждение при разбавлении 20% водной дисперсии ПВА не должно превышать 5% в течение суток. Из данных табл. 1 очевидно, что введение КБД и свободного ПГМГ-ГХ мало влияет на значения осаждения дисперсии, которые остаются в регламентированных пределах, т.е. поликатионы ПГМГ (как в солевой форме ПГМГ-ГХ без неорганического носителя, так и в форме органо-минерального комплекса) не вызывают нарушения стабильности дисперсии.

При увеличении продолжительности осаждения стабильность образцов, содержащих КБД и ПГМГ-ГХ, остается выше, чем стабильность исходной дисперсии. При введении монтмориллонита увеличивается вязкость дисперсии и формируется трехмерная сетка частиц дисперсии, что уменьшает степень расслоения. При введении значительного количества монтмориллонита (2 мас. % и более) дисперсия разрушается.

Присутствие полиэлектролитов в полимерном покрытии может приводить к разрушению покрытия в водной среде, поэтому необходимо было оценить влияние исследуемых добавок на водостойкость пленки поливинилацетата. Для этого дисперсии ПВА с биоцидными добавками (без пигментов и наполнителей) были нанесены на стеклянные пластины, которые после высушивания покрытий погружались на сутки в дистилли-

Таблица 1. Оценка устойчивости непигментированных дисперсий ПВА

Состав образца	Содержание добавки, мас. %	Осаждение (%) по истечении	
		1 суток	3 суток
Водная дисперсия ПВА 20%	–	3.7	24.5
ПВА 20% + монтмориллонит	0.5	1.9	3.1
	1.0	0	0
	2.0	Разрушение дисперсии	
ПВА 20% + ПГМГ-ГХ	0.2	3.9	7.3
	0.4	2.4	5.2
	0.8	2.7	5.9
ПВА 20% + КБД 70/30	0.7	3.4	5.9
	1.4	2.3	5.9
	2.8	2.0	4.0
ПВА 20% + КБД 80/20	0.7	2.5	5.9
	1.4	2.9	4.9

рованную воду. По истечении суток визуальный контроль состояния покрытий показал, что покрытия с монтмориллонитом и КБД не уступают по водостойкости покрытию на основе ПВА без добавок. Покрытие со свободным ПГМГ-ГХ разрушилось (водостойкость неудовлетворительная), поэтому составы с ПГМГ-ГХ без минерального носителя в дальнейших экспериментах не использовались.

Для сравнительной оценки влияния КБД и монтмориллонита на реологические свойства водных дисперсий ПВА также были проведены измерения на непигментированных дисперсиях (чтобы исключить влияние загустителей и других

функциональных добавок в рецептуре краски на результаты сравнения). Кривые течения 20% дисперсии ПВА без добавок и дисперсий, содержащих КБД и монтмориллонит, показаны на рис. 3.

Существенное влияние на реологические характеристики дисперсии оказывает только монтмориллонит, добавление которого значительно увеличивает вязкость дисперсии и придает ей тиксотропные свойства (появляется гистерезис между прямой и обратной кривыми течения); при содержании монтмориллонита 1% (и более) на кривой течения наблюдается предел текучести, что обусловлено структурообразованием в дисперсии монтмориллонита и формированием

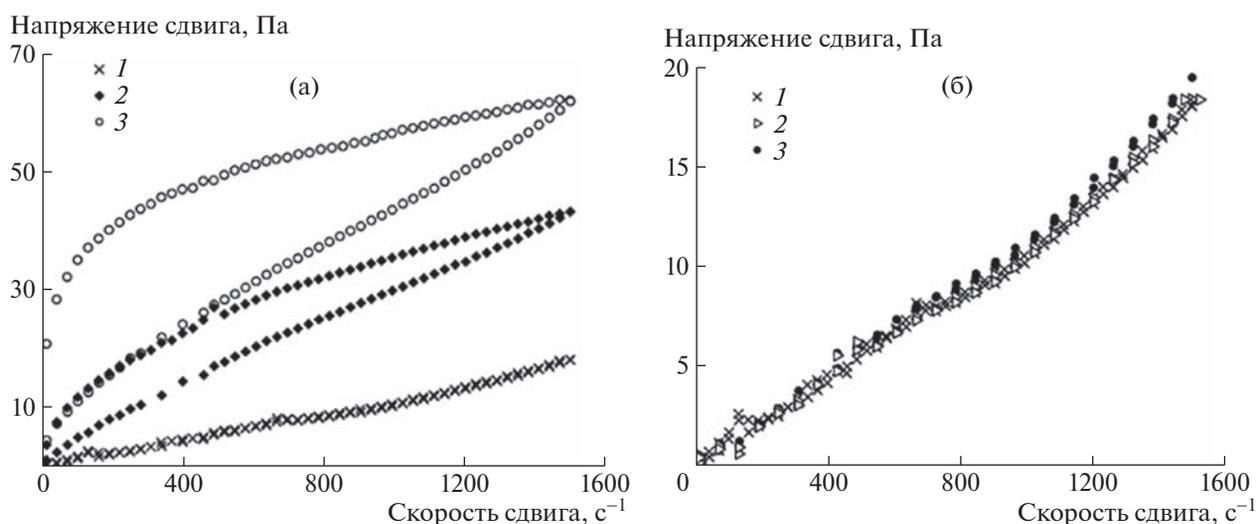


Рис. 3. Кривые течения 20% дисперсии ПВА без добавок (1) и дисперсий с добавками монтмориллонита и КБД: а – ПВА + 0.5% монтмориллонита (2) и ПВА + 1.0% монтмориллонита (3); б – ПВА + 1.4% КБД 80/20 (2) и ПВА + 1.4% КБД 70/30 (3).

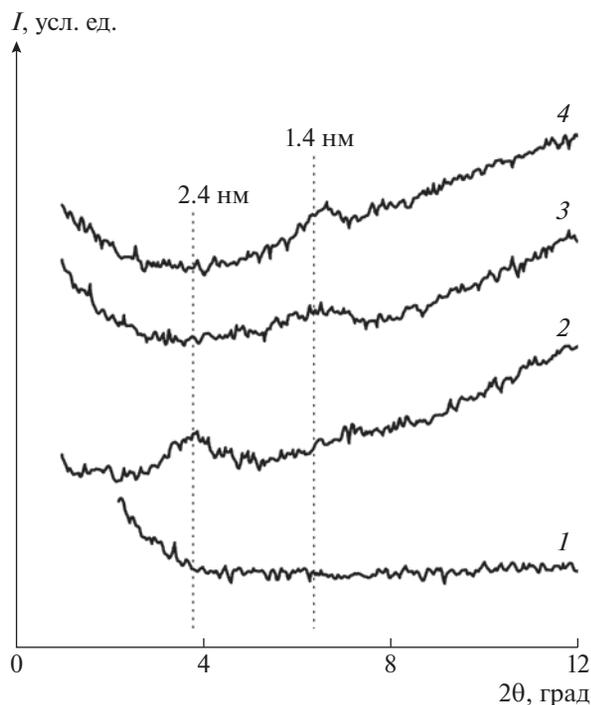


Рис. 4. Дифрактограмма полимерных пленок на основе ПВА без добавок (1) и с наполнителем ПВА (+ 2.5% монтмориллонита (2), ПВА + 3.5% КБД 70/30 (3), ПВА + 3.5% КБД 80/20 (4) (концентрации добавок приведены в расчете на массу высушенной пленки).

трехмерной сетки из его частиц и глобул ПВА [18]. КБД в связи с наличием на частицах адсорбционных слоев поликатионов-флокулянтов набухает в воде значительно меньше, чем монтмориллонит и, по-видимому, не образует в дисперсии трехмерных структур, поэтому кривые течения дисперсий с КБД практически совпадают с кривыми течения ненаполненной дисперсии, причем содержание ПГМГ-ГХ в КБД (20 или 30 мас. %) мало влияет на реологические свойства дисперсии. Это позволит при применении подобных органо-минеральных комплексов регулировать биоцидные или другие свойства водно-дисперсионного материала без необходимости компенсации изменения его реологических характеристик.

Для оценки взаимодействия КБД с поливинилацетатом проведен рентгеноструктурный анализ композитных пленок, полученных высушиванием дисперсии ПВА с добавками (рис. 4). Исследовались композитные пленки без пигментов и наполнителей, так как наложение на дифрактограммах большого числа пиков от различных минеральных компонентов лакокрасочного покрытия осложняет интерпретацию результатов.

Интенсивность всех базальных рефлексов на дифрактограммах композитов с добавками достаточно низкая, что, по-видимому, связано как с

невысокой концентрацией добавок, так и с малой степенью упорядоченности частиц в пленках.

На дифрактограмме покрытия с природным монтмориллонитом наблюдается выраженный пик – базальный рефлекс, положение максимума которого соответствует межплоскостному расстоянию 2.4 нм. Это значительно больше межплоскостного расстояния порошка воздушно-сухого натриевого монтмориллонита (~1.0–1.2 нм), что свидетельствует об интеркаляции компонентов дисперсии ПВА (непосредственно полимера – поливинилацетата, а также стабилизатора – поливинилового спирта и пластификатора – дибутилфталата). Полученные результаты качественно соответствуют результатам работы [18], где близкие межплоскостные расстояния сообщаются для пленок ПВА, содержащих 3–4% натриевого монтмориллонита.

На дифрактограммах покрытий с КБД видны широкие размытые пики невысокой интенсивности, положение которых примерно соответствует межплоскостному расстоянию 1.4 нм, как в порошках комплексных биоцидных добавок. Таким образом, не происходит интеркаляции компонентов дисперсии ПВА в межслоевые пространства комплексных биоцидных добавок и образования упорядоченных структур ПВА–КБД. Однако низкая интенсивность и большая ширина пиков косвенно доказывают частичную разориентацию и, возможно, эксфолиацию частиц КБД при совмещении добавки с дисперсией полвинилацетата.

Получение и исследование водно-дисперсионных красок на основе ПВА с комплексными биоцидными добавками

В связи с успешным получением стабильной водной дисперсии ПВА с КБД на следующем этапе работы были получены водно-дисперсионные краски с комплексными добавками (на базе стандартной рецептуры краски ВД-ВА-251) и определены их свойства.

При приготовлении образцов лакокрасочных материалов не выявлено влияния добавок монтмориллонита и КБД на степень перетира красок, которая составила ~50 мкм (что приемлемо для красок строительного назначения), значения сухого остатка полученных красок близки и составили 53...55 мас. %, pH 8.5...9.0, укрывистость сухой пленки не более 130 г/м², что удовлетворяет требованиям ТУ 2316-020-05015319-98.

Результаты испытаний эксплуатационных характеристик покрытий сведены в табл. 2.

Водопоглощение покрытий с добавками КБД 80/20 и монтмориллонита не выше водопоглощения покрытия без добавок, несмотря на высокую гидрофильность компонентов КБД – алю-

Таблица 2. Характеристики лакокрасочных покрытий с добавками

Состав краски на основе ВД-ВА-251	Водопоглощение, мас. %	Твердость, усл. ед.	Паропроницаемость, г/(м ² сутки)
Без добавок	31	0.26	>150 (высокая)
ПВА + 1.0% монтмориллонита	29	0.27	
ПВА + 1.4% КБД 70/30	38	0.26	
ПВА + 1.4% КБД 80/20	29	0.24	

мосиликата и полигуанидина. Это может быть связано с адсорбцией полимера на поверхности КБД (как следствие, с уменьшением свободного объема полимера вблизи алюмосиликатной поверхности) и согласуется с результатами работы [19]. Водопоглощение покрытия с добавкой КБД 70/30 несколько больше, что может быть обусловлено более высоким содержанием ПГМГ, часть которого образует слабо связанную с алюмосиликатной поверхностью кристаллическую фазу, однако увеличение водопоглощения сравнительно небольшое (от 31 до 38%). Во всех случаях не прослеживалось разрушения или отслаивания покрытия в ходе испытаний (в течение 24 ч), т.е. применение монтмориллонита в качестве носителя для гуанидиновых поликатионов позволяет нивелировать возможное негативное влияние ПГМГ-ГХ на водостойкость покрытия на основе ПВА.

Существенного влияния добавок на твердость покрытий и на паропроницаемость пленок покрытия не выявлено, по-видимому, это связано с высоким содержанием в покрытии пигментов и наполнителей (65 об. %). При высокой степени наполнения пигментированные покрытия содержат поры, влияющие на повышение паропроницаемости; введение слоистых наноразмерных наполнителей снижает проницаемость полимерной фазы (даже при малом содержании пластинчатых частиц [22]), однако не должно оказывать существенного влияния на проникновение газов и паров через поры.

Для оценки биоцидных свойств полученных материалов были проведены испытания в условиях воздействия на покрытия в жидкой среде культур грамположительных бактерий *S. aureus* 209P, *R. erythropolis* 367-6 и грамотрицательных бактерий *P. aeruginosa* PAO1 (при этом моделировался интенсивный рост биопленок). В результате получены количественная оценка роста суспензионной культуры в присутствии покрытий и качественная оценка роста биопленки на поверхности образца. Количественным критерием подавления роста планктонной (суспензионной) культуры микроорганизмов стало изменение оптической плотности культуры OD₅₄₀; для качественной оценки образования биопленки образцы окра-

шивались красителем МТТ, экстрагировались диметилсульфоксидом, после чего была определена оптическая плотность экстрактов OD₅₉₀ (образцам без биопленки соответствовали значения OD₅₉₀ < 0.15, образцам с биопленкой – значения OD₅₉₀ > 0.50). Опыт повторялся 3 раза. При осмотре пластин после окрашивания метаболизироваемым красителем отмечено, что выраженное окрашивание наблюдалось только в средней части пластины. На стадии культивирования микроорганизмов пластины были покрыты питательной средой примерно до середины, т.е. биопленка формировалась преимущественно в области границы раздела фаз.

В качестве примера данные OD₅₄₀ для одного из опытов представлены на рис. 5 (значения OD₅₄₀ – средние по трем–пяти измерениям).

В табл. 3 приведены обобщенные данные (в относительных единицах) по трем опытам: количественная оценка роста суспензионной культуры микроорганизмов при культивировании в присутствии образцов покрытий (соотношение значений оптической плотности культуры OD₅₄₀ для исследуемого образца и для контрольного образца без добавок), а также качественная оценка наличия или отсутствия биопленки на поверхности образца.

По результатам испытаний установлено, что в присутствии пластин с покрытием на основе ПВА с добавкой КБД 70/30 полностью или почти полностью подавляется рост суспензионных культур грамположительных бактерий *S. aureus* 209P и *R. erythropolis* 367-6, что, скорее всего, свидетельствует о переходе небольшой части ПГМГ-ГХ с поверхности покрытия в объем раствора. В присутствии покрытий с добавкой КБД 80/20 (в которой содержание биоцидного компонента меньше по сравнению с КБД 70/30) рост планктонных культур грамположительных бактерий незначительно ингибируется (оптическая плотность культур уменьшается на ~30% по сравнению с их ростом в присутствии контрольных образцов без биоцида).

Грамотрицательные бактерии *P. aeruginosa* PAO1 по литературным данным в целом более устойчивы к действию большинства биоцидов, а для *P. aeruginosa* характерна множественная ле-

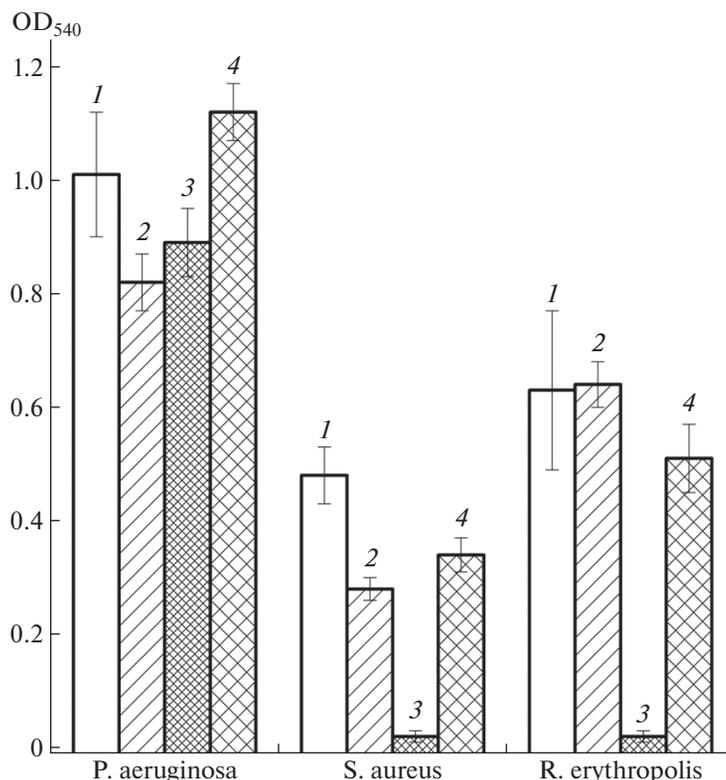


Рис. 5. Результаты измерений оптической плотности OD_{540} культур микроорганизмов *P. aeruginosa* PAO1, *S. aureus* 209P, *R. erythropolis* 367-6 после культивирования в присутствии образцов покрытий ВД-ВА без добавок (1), ВД-ВА + монтмориллонит (2), ВД-ВА + КБД 70/30 (3) и ВД-ВА + КБД 80/20 (4).

карстенная устойчивость [23, 24]. Ряд биоцидов с низкой концентрацией могут индуцировать образование биопленок *P. aeruginosa* [25]. По результатам проведенных испытаний даже в присутствии покрытий с КБД 70/30 наблюдается лишь сравнительно небольшое уменьшение оптической плотности планктонной культуры *P. aeruginosa* (по сравнению с культурой, выращенной в присутствии покрытия без биоцида), а добавка КБД 80/20 с меньшим количеством биоцидного компонента на рост культуры *P. aeruginosa* PAO1 практически не влияет.

В зависимости от функционального назначения покрытия переход части ПГМГ-ГХ с поверхности материала в раствор может быть благоприятным обстоятельством (повышение эффективности биоцидного действия) или нежелательным фактором (снижение продолжительности защитного действия и возможное влияние на окружающую среду, например при попадании материала в сточные воды, подлежащие биологической очистке). Следует также учитывать, что условия культивирования микроорганизмов в водной среде являются значительно более благоприятными для роста культур, нежели условия эксплуатации большинства водно-дисперсионных красок, особенно для интерьерных работ. На кинетику вы-

свобождения биоцидных макромолекул из композита будет существенно влиять природа полимерной основы композита; применительно к покрытиям на основе ПВА проведение таких испытаний нецелесообразно в связи с недостаточной стойкостью ПВА к продолжительному воздействию водных сред (по данным ряда производителей, стойкость краски ВД-ВА-251 к статическому воздействию воды должна быть не менее 8–12 ч).

Качественные оценки роста биопленок микроорганизмов на исследуемых покрытиях согласуются с данными по подавлению роста планктонных культур. Рост биопленок *S. aureus* 209P и *R. erythropolis* 367-6 практически полностью подавляется в присутствии добавки КБД 70/30, тогда как добавка КБД 80/20 на образование биопленок грамположительных бактерий существенного действия не оказывает. Применение исследуемых добавок не влияет на рост биопленок *P. aeruginosa* PAO1.

Таким образом, настоящими результатами подтверждена эффективность исследуемых комплексных биоцидных добавок (в составе покрытий на основе ПВА) по отношению к грамположительным бактериям. В связи с недостаточной эффективностью добавок в условиях воздействия грамотрицательных бактерий *P. aeruginosa* PAO1

Таблица 3. Оценки роста микроорганизмов (суспензионной культуры и биопленки) при испытаниях покрытий на основе краски ВД-ВА без биоцидных добавок (контроль) и с различными добавками

Образец краски	Суспензионная культура (OD/OD ^{контроль}) × 100, %	Биопленка*
<i>P. aeruginosa</i> PAO1		
Без добавок	100	+
ПВА + монтмориллонит	95 ± 10	+
ПВА + КБД 70/30	70 ± 15	+
ПВА + КБД 80/20	100 ± 15	+
<i>S. aureus</i> 209P		
Без добавок	100	+
ПВА + ММТ	75 ± 20	+
ПВА + КБД 70/30	2 ± 2	–
ПВА + КБД 80/20	70 ± 10	+
<i>R. erythropolis</i> 367-6		
Без добавок	100	+
ПВА + ММТ	90 ± 15	+
ПВА + КБД 70/30	7 ± 5	–
ПВА + КБД 80/20	65 ± 15	+

*Наличие биопленки – “+”, отсутствие – “–”.

более ресурсоемкие испытания биостойкости покрытий, например по ISO 22196:2007, не проводились. Тем не менее данными результатами подтверждается возможность и перспективность применения алюмосиликатов как носителей для введения в водно-дисперсионные материалы функциональных добавок – полиэлектролитов (в том числе биоцидных гуанидиновых соединений), применение которых без носителей затруднительно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены комплексные биоцидные добавки, содержащие биоцидный полимер (полигексаметиленгуанидин гидрохлорид), иммобилизованный на неорганическом носителе – монтмориллоните. При этом биоцидный полимер адсорбируется на алюмосиликатной поверхности монтмориллонита и интеркалирует в его межслоевое пространство.

При введении КБД и свободного ПГМГ-ГХ в состав водно-дисперсионного материала не нарушается стабильность дисперсии; введение монтмориллонита приводит к существенному возрастанию вязкости дисперсии, тогда как добавление КБД практически не отражается на ее реологических свойствах. Водостойкость пленок ПВА мало изменяется при добавлении монтмориллонита и КБД, но значительно ухудшается при введении в пленку свободного ПГМГ-ГХ. Значит, для применения в составе водно-дисперсионных матери-

алов гуанидиновые поликатионы целесообразно использовать в форме органоминеральных комплексов.

Испытаниями водно-дисперсионных красок на основе дисперсии ПВА с добавками установлено, что при введении в материал КБД 70/30 и КБД 80/20 в количестве 1.4 мас.% эксплуатационные характеристики покрытий (водопоглощение, твердость, паропроницаемость) сохраняются удовлетворительными для возможного применения таких составов, как интерьерных красок. При этом введением комплексных биоцидных добавок обеспечивается подавление роста грамположительных бактерий в присутствии покрытий с биоцидными добавками.

Таким образом, непосредственное применение ПГМГ-ГХ в качестве биоцида в составе водно-дисперсионного материала недопустимо в связи с резким ухудшением водостойкости пленки. Для разрешения этой проблемы может быть эффективным применение полигуанидинов в составе органоминеральных комплексов с неорганическим носителем. В этом случае при введении добавки сохраняются стабильность дисперсии, водостойкость и твердость покрытия, также обеспечиваются биоцидные свойства материала по отношению к грамположительным бактериям. Полученные результаты подтверждают перспективность исследований, направленных на применение монтмориллонита как носителя для биоцидных и других катионных функциональных

добавок в составе водно-дисперсионных полимерных материалов.

Работа выполнена в рамках госзадания Института нефтехимического синтеза РАН (AAAA-A19-119020490054-7) и госзадания Федерального исследовательского центра биотехнологии РАН (122040800164-6).

Исследования проведены на приборах Центра коллективного пользования ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nichols D.* Biocides in Plastics. iSmithers Rapra Publishing. 2005.
2. *D'Arcy N.* // *Plast. Add. Comp.* 2001. V. 3. № 12. P. 12.
3. *Jones A.* // *Plast. Add. Comp.* 2009. V. 11. № 4. P. 26.
4. *Tambe S.P., Jagtap S.D., Chaurasiya A.K., Joshi K.K.* // *Progr. Organic Coat.* 2016. V. 94. P. 49.
5. *Makal U., Wood L., Ohman D.E., Wynne K.J.* // *Bio-materials.* 2006. V. 27. № 8. P. 1316.
6. *Giacomucci L., Raddadi N., Soccio M., Lotti N., Fava F.* // *New Biotechnology.* 2019. V. 52. P. 35.
7. *Kalinina I.G., Gumargalieva K.Z., Semenov S.A.* // *Protect. Metals Phys. Chem. Surf.* 2018. V. 54. № 7. P. 1330.
8. *Halima N.B.* // *RSC Advances.* 2016. V. 6. № 46. P. 39823.
9. *Zhurina M.V., Kallistova A.Y., Panyushkina A.E., Ganesen A.V., Mart'yanov S.V., Gerasin V.A., Sivov N.A., Tikhomirov V.A., Plakunov V.K.* // *Microbiology.* 2020. V. 89. P. 396.
10. *Bondarenko O., Juganson K., Ivask A., Kasemets K., Mortimer M., Kahru A.* // *Arch. Toxicology.* 2013. V. 87. № 7. P. 1181.
11. *Oule M.K., Azinwi R., Bernier A.M., Kablan T., Maupertuis A.M., Mauler S., Nevry R.K., Dembélé K., Forbes L., Diop L.* // *J. Medical Microbiol.* 2008. V. 57. № 12. P. 1523.
12. *Park D.U., Park J., Yang K.W., Park J.H., Kwon J.H., Oh H.B.* // *Molecules.* 2020. V. 25. № 14. P. 3301.
13. *Gerasin V.A., Mendeleev D.I., Kurenkov V.V., Menyashchev M.R.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. P. 1297.
14. *Holtz R.D., Lima B.A., Souza Filho A.G., Brocchi M., Alves O.L.* // *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* 2012. V. 8. № 6. P. 935.
15. *Amann M., Minge O.* // *Synth. Biodegrad. Polym.* 2011. P. 137.
16. *Murray H.H.* // *Appl. Clay Sci.* 2000. V. 17. P. 207.
17. *Sas S., Danko M., Bizovská V., Lang K., Bujdák J.* // *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 138. P. 25.
18. *Gerasin V.A., Kurenkov V.V., Pashkov O.V., Ilyin S.O.* // *Colloid J.* 2017. V. 79. P. 588.
19. *Куренков В.В., Пашков О.В., Герасин В.А.* // *Изв. высших учебных заведений. Сер. "Химия и химическая технология".* 2019. Т. 62. № 8. С. 126.
20. *Plakunov V.K., Mart'yanov S.V., Teteneva N.A., Zhurina M.V.* // *Microbiology.* 2016. V. 85. P. 509.
21. *Assem Y., Khalaf A.I., Rabia A.M., Yehia A.A., Zidan T.A.* // *Polym. Bull.* 2017. V. 74. P. 3015.
22. *Choudalakis G., Gotsis A.D.* // *Eur. Polym. J.* 2009. V. 45. № 4. P. 967.
23. *Langendonk R.F., Neill D.R., Fothergill J.L.* // *Front. Cellular Infect. Microbiol.* 2021. V. 11. P. 665759.
24. *Ciofu O., Tolker-Nielsen T.* // *Front. Microbiol.* 2019. V. 10. P. 913.
25. *Hemati S., Kouhsari E., Sadeghifard N., Maleki A., Omidi N., Mahdavi Z., Pakzad I.* // *New Microb. New Infect.* 2020. V. 38. P. 100794.

УДК 541.64:542.98

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ И СЛОИСТЫХ СТРУКТУР

© 2023 г. А. В. Агафонов^а, В. А. Титов^а, А. В. Евдокимова^а, В. Д. Шибаетова^а,
А. С. Краев^а, Н. А. Сироткин^а, А. В. Хлюстова^{а,*}

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
153045 Иваново, ул. Академическая, 1, Россия

*e-mail: kav@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 18.08.2023 г.

После доработки 09.11.2023 г.

Принята к публикации 17.11.2023 г.

В работе представлены результаты механических и электрических испытаний композитных материалов на основе биоразлагаемых полимеров (поливиниловый спирт, полиакриламид, крахмал) и синтетических слоистых двойных гидроксидов (Ni–Al, Zn–Al) полученных двухстадийным (химическим) и одностадийным (плазмохимическим) методами. Одностадийный способ получения композитов заключается в формировании структур наполнителя в процессе горения низкотемпературной плазмы в объеме водного раствора полимера. В качестве прекурсоров использованы материалы электродов. Вне зависимости от метода получения формируются 2D гексагональные структуры, которые встраиваются в полимерную матрицу. Об этом свидетельствуют результаты ИК-спектроскопии, показывающие сдвиги основных характеристических полос и появление новых. Установлено, что слоистые наполнители могут быть как пластификаторами, так и упрочняющими агентами. Обнаружено влияние вязкости полимерной матрицы на механические характеристики композитов. Внедрение наполнителей меняет шероховатость поверхности, что приводит к увеличению гидрофобности композитов. Установлено, что вольт-амперные кривые композитов имеют нелинейный характер, что позволяет рассматривать такие композиты как гибкие аналоги нелинейных компонентов электроники.

DOI: 10.31857/S2308113923600016, EDN: CRKORV

ВВЕДЕНИЕ

Композиты на основе полимерной матрицы и неорганических наполнителей являются мультифункциональными материалами, свойства которых можно менять в зависимости от поставленных прикладных задач [1]. В настоящее время проводятся исследования по возможности применения таких композитов в качестве компонентов электроники, где полимер выступает в роли подложки [2–6]. В качестве матрицы часто используются либо проводящие полимеры (полидиметилметилсилоксан, поли-3,4-этилендиокситиофен), либо биоразлагаемые полимеры (поливиниловый спирт (ПВС), крахмал, целлюлоза, хитозан и другие). Композиты на основе биоразлагаемых полимеров имеют низкую стоимость и не требуют специальной утилизации, как например, аккумуляторы или пластик.

В работе наполнителями служили оксиды металлов/неметаллов. Слоистые структуры, а именно, слоистые двойные гидроксиды (СДГ), рассматриваются в качестве подходящего материала наполнителя полимерной матрицы из-за высокого соотношения поверхности к объему [7]. Вслед-

ствие хорошего диспергирования в полимерной матрице присутствие слоистых частиц может приводить к улучшению механических и термических характеристик полимера. Несмотря на это, анализ опубликованных данных показал, что в зависимости от природы слоистых структур, природы полимера и метода приготовления композитов положительный эффект внедрения может сказываться либо на механических, либо на термических свойствах получаемых композитов [8–15]. Следует отметить, что концентрация и вязкость полимерных матриц также вносят вклад в характеристики композитов. Например, внедрение Mg–Al СДГ (2–8%) в матрицу низкомолекулярного ПВС (ПВС_н) ухудшает его термические и механические свойства [16], но упрочняет материалы на основе высокомолекулярного ПВС (ПВС_в) [17] и полиакриламида (ПАА) [18]. Кроме того, использование структур Mg–Al в качестве наполнителя в 10%-ном растворе низкомолекулярного ПВС приводит к увеличению механической прочности [19], а в растворе 7.5% ПВС_н регистрировали обратный эффект [19]. Применение слоистых структур на основе Ni–Al, Zn–Al, Ni–Fe, Zn–Fe (содержание 0.3%) улучшает термические,

но ухудшает механические характеристики композитов [20]. Исследования механических свойств композитов на основе крахмала и слоистых структур (гекторит) показали, что при концентрации наполнителя до 20% изменение механических свойств незначительно. Существенное повышение механической прочности регистрировалось при содержании наполнителя выше 30% [21, 22]. Следовательно, не только состав слоистых структур, но и природа, вязкость и концентрация полимерной матрицы влияют на характеристики композитных материалов.

Вследствие пакетной слоистой структуры СДГ рассматриваются в качестве резистивных переключателей [23]. Ранее было установлено, что композиты на основе ПВХ и различных наполнителей (ионы металлов, металлические оксиды, слоистые структуры) обладают нелинейными вольт-амперными характеристиками, что является особенностью варисторов (элемент, защищающий прибор от переходных перенапряжений) [24–28]. Композиты на основе крахмала исследуются для разработки компонентов гибкой электроники или альтернативных электроактивных полимеров, применяемых в биосенсорике [29, 30]. Полиакриламид служит компонентом гидрогелей для разработок биомедицинского назначения [31, 32].

Создание композитных материалов в большинстве случаев – многостадийный процесс. Обычно присутствует стадия синтеза наполнителя, приготовление полимера и смешение полимера и наполнителя. Использование низкотемпературной плазмы в контакте с жидкостью позволяет создавать композиты в одну стадию [28, 33]. Состав наполнителя можно варьировать материалами электродов и их полярностью, а его содержа-

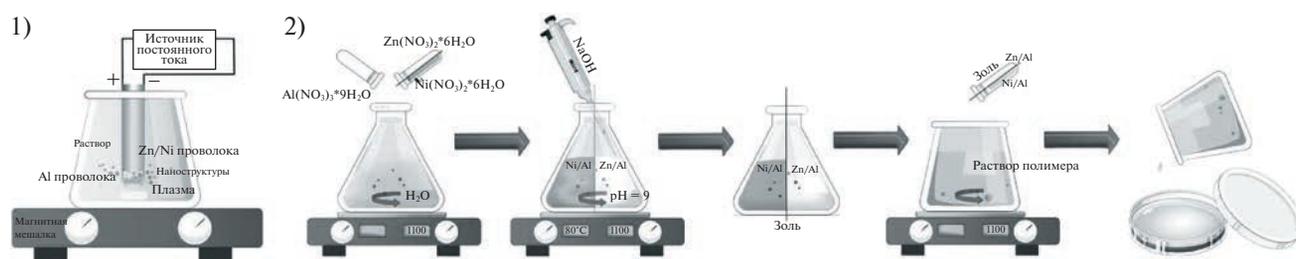
ние – параметрами плазмы (ток разряда и длительность воздействия). Ранее было установлено, что при использовании двух одинаковых материалов электродов формируются только оксидные структуры [34], а в случае разных материалов с близкими температурами плавления образуются либо слоистые двойные гидроксиды [35] либо структуры на основе двойных оксидов [36]. В данной работе мы сравниваем характеристики композитов, полученных с использованием низкотемпературной плазмы и химическим методом.

Цель настоящей работы – исследование механических, термических, электрических свойств композитов на основе биоразлагаемых полимеров поливинилового спирта (с высокой и низкой молекулярной массой), водорастворимого амилодекстрина (крахмала) и полиакриламида и слоистых структур на примере синтетических слоистых двойных гидроксидов (Ni–Al и Zn–Al) в качестве наполнителей. Слоистые структуры синтезировали химическим и плазмохимическим методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали водорастворимые полиакриламид (катионный, $M_w \sim 15 \times 10^6$) производства компании “Carl Roth GmbH” (Германия), поливиниловый спирт ($M_w = 2 \times 10^5$ (низкомолекулярный), $M_w = 14.5 \times 10^5$ (высокомолекулярный)) и амилодекстрина (крахмал) производства Общества с ограниченной ответственностью “АгатМед” в качестве полимерных матриц.

Композиты готовили двумя способами. Одностадийным методом с помощью подводной импульсной плазмы и двустадийным методом.



В одностадийном методе в процессе растворения полимера в объем суспензии помещали два металлических электрода на расстоянии друг от друга 2 мм. К электродам прикладывалось напряжение от источника постоянного тока для иницирования разряда (схема 1). Ток составлял 0.25 А, напряжение 800–900 В, время эксперимента – 5 мин. Подробнее процесс синтеза полимерных композитов изложен в работах [28, 33]. Частицы наполнителя, полученные после плазменного синтеза, обозначены как Zn–Al(п) и Ni–Al(п).

Двустадийный способ заключался в приготовлении растворов полимеров и слоистых структур по отдельности с дальнейшим их смешением (схема 2). Методика синтеза слоистых структур Ni–Al методом соосаждения была описана ранее [37]. Структуры Zn–Al синтезировали по аналогичной методике. Частицы наполнителя, полученные химическим способом, обозначены Zn–Al(x) и Ni–Al(x). Золи, содержащие Zn–Al и Ni–Al, добавляли к 1%-ным растворам полимеров.

Концентрация наполнителя в полимерах составляла 3%. Композитные растворы заливали в чашки Петри и высушивали до постоянной массы при $T = 40^\circ\text{C}$. Полноту удаления воды контролировали по постоянству массы чашек Петри с пленками. Толщина пленок составляла 0.13–0.01 мм для крахмала, 0.07–0.01 мм для ПАА, 0.08–0.01 мм для ПВС_н и ПВС_в.

Размер частиц слоистых структур определяли в жидкой фазе непосредственно после синтеза методом динамического рассеяния света (анализатор размера частиц и дзета-потенциала “Zetasizer Nano”). Морфологию частиц наполнителя исследовали с использованием просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEM 2100, JEOL). Поверхность синтезированных слоистых структур изучали с помощью анализатора “NOVAtouch NT LX”. Удельную поверхность рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера и Баррета–Джойнера–Халенды.

Пленки композитов характеризовали рентгенофазовым анализом с использованием дифрактометра “D2 PHASER” (“Brucker”, Германия, CuK_α -излучение) в диапазоне 5° – 60° . Для определения термических свойств композитов использовали дифференциальную сканирующую калориметрию (дифференциальный сканирующий калориметр “DSC 204 F1 Phoenix”, “Netzsch”, скорость нагревания 1 град/мин) и термогравиметрический анализ (термомикровесы “TG 209 F1 Iris”). Структурные изменения полимерных матриц при введении наполнителя регистрировали при помощи ИК-спектроскопии в диапазоне 4000 – 400 см^{-1} (спектрометр “VERTeX v80 Brucker”, разрешение 2 см^{-1}). Электрические характеристики композитных материалов исследовали путем регистрации вольт-амперных характеристик с использованием потенциостата/гальваностата Р-20Х. Образцы, размером $2 \times 2\text{ см}$ помещали между двумя плоскими медными электродами (площадь поверхности 1 см^2). Механические испытания проводили при одноосном растяжении (разрывная машина “Criterion 42”, скорость деформации 20 мм/мин , образцы – пленки размером $10 \times 55\text{ мм}$). Морфологию поверхности композитных пленок исследовали при помощи атомно-силовой микроскопии (микроскоп на атомных силах “Solver P47-PRO”, режим контактной моды, разрешение 3 мкм и площадь сканирующей поверхности $30 \times 30\text{ мкм}$). Гидрофильность/гидрофобность полученных композитов определяли по стандартной методике краевых углов смачиваемости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализа размера частиц непосредственно после синтеза (в жидкой фазе) методом динамического рассеяния света показали, что структуры Zn–Al имеют меньший размер вне за-

Таблица 1. Структурные и поверхностные характеристики слоистых структур

Наполнитель	Размер Ферета, нм	c/a	$r_{\text{гидр}}$, нм
Zn–Al(x)	300–700	7.50	60–80
Ni–Al(x)	150–220	7.46	135–140
Zn–Al(п)	700–1000	8.10	75–90
Ni–Al(п)	100–180	7.55	150–160

висимости от метода получения (табл. 1). Результаты просвечивающей электронной микроскопии показали, что во всех случаях формируются гексагональные пластинчатые (2D) структуры (рис. 1, табл. 1). Это указывает на то, что предложенные методы синтеза позволяют получить слоистые наполнители без дополнительных операций эксфолиации. Оценки размеров частиц из данных просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что наименьший размер имеют структуры Ni–Al (табл. 1). Значения совпадают с данными динамического рассеяния света. Различия в значениях размеров частиц структур Zn–Al, полученных двумя методами (динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии), возможно, обусловлены большей склонностью таких структур к агрегированию при сушке.

Значения осевого соотношения структур наполнителей (c/a) показали, что при химическом способе получения слоистых структур происходит сжатие элементарной ячейки в направлении оси c (табл. 1). Это может быть связано с разным содержанием воды, природой и ориентацией межслоевого аниона, а также силой электростатического взаимодействия межслоевого аниона и положительно заряженными слоями.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, кроме пиков, относящихся к полимерной матрице, присутствуют рефлексы слоистых структур (плоскость 003). Положение данного рефлекса определяется природой и ориентацией межслоевого аниона [38]. При сравнении с ранее опубликованными результатами было установлено, что при внедрении слоистых структур в полимерную матрицу происходит сдвиг рефлексов, относящихся к плоскости (003) в малоугловую область, что указывает на увеличение параметра кристаллической решетки в направлении оси c (табл. 2). Эффект изменения межплоскостных расстояний при внедрении слоистых структур в полимерные матрицы подробно обсуждался в обзорной работе [39].

Изменения в структурах полимеров при внедрении наполнителей регистрировали ИК-спектроскопией (рис. 2). Во всех композитах регистрировалось смещение основных характеристических полос полимеров и появление новых

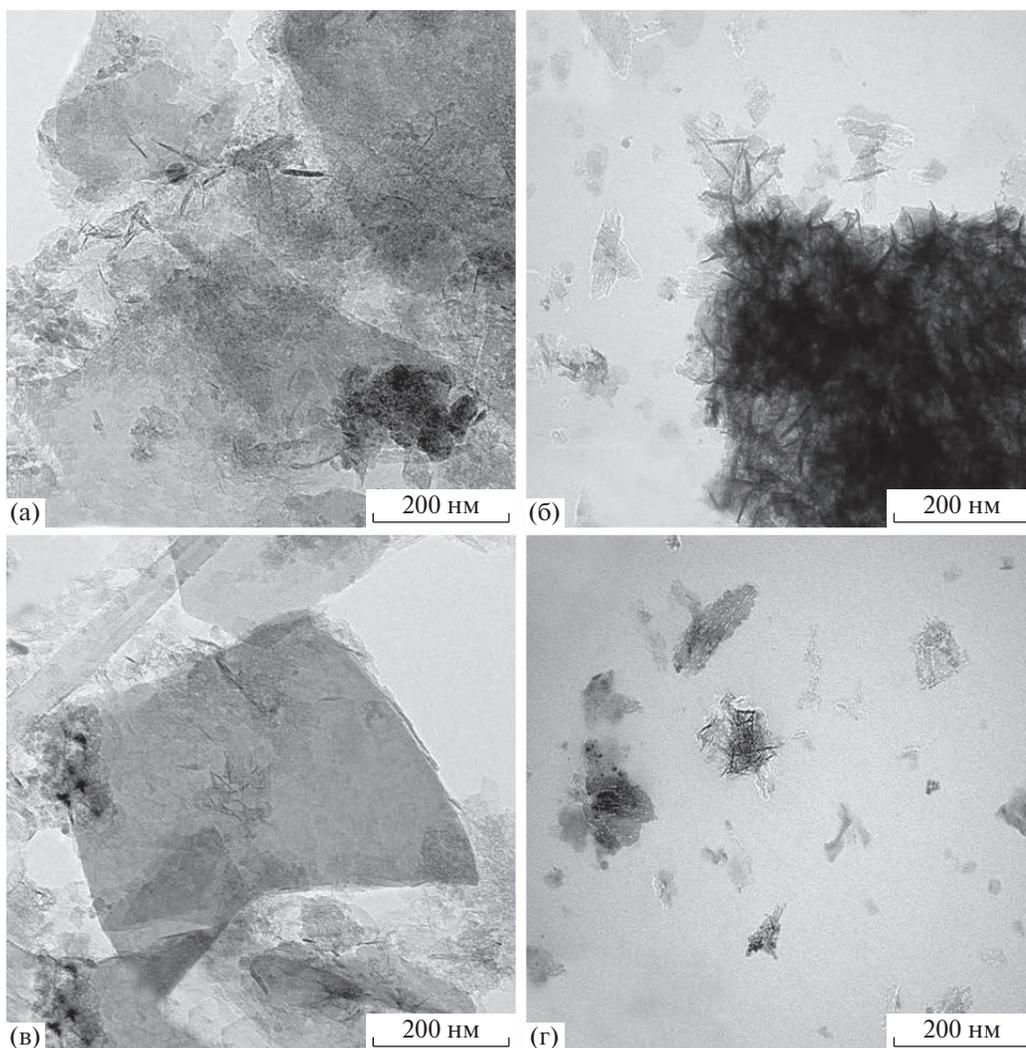


Рис. 1. Микрофотографии, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Наполнитель Zn–Al(x) (а), Ni–Al(x) (б), Zn–Al(π) (в) и Ni–Al(π) (г).

полос в области $600\text{--}400\text{ см}^{-1}$, относящихся к различным колебаниям связей Me–O (Дополнительные материалы, табл. Д1–Д3).

Данные термического анализа показали, что в диапазоне $20\text{--}250^\circ\text{C}$ изменения массы у всех композитов составляет $7\text{--}11\%$, что обусловлено поте-

Таблица 2. Межплоскостное расстояние d_{003} слоистых структур наполнителей в композитах на основе полимеров

Полимер	Значения d_{003} , Å			
	Zn–Al(x)	Ni–Al(x)	Zn–Al(π)	Ni–Al(π)
Без полимера	8.20	7.66	8.80	7.75
ПАА	8.56	7.90	8.95	8.00
ПВС _в	8.81	8.58	9.00	8.68
ПВС _н	8.96	8.20	9.03	8.96
Крахмал	8.25	7.81	8.83	8.25

рей воды (Дополнительные материалы, рис. Д1). Это свидетельствует о малом содержании H_2O в получаемых композитах. По данным ДСК были определены температуры стеклования T_c (табл. 3). Повышение значений T_c в случае композитов с Ni–Al обусловлено хорошим межфазным взаимодействием между листами СДГ и полимерными цепями, что вызывает ограничение подвижности полимера [40]. Значительное снижение температуры стеклования в композитах с Zn–Al-наполнителем обусловлено эффектом пластификации.

Результаты механических испытаний приведены на рис. 3 и в табл. 4. Из представленных данных можно заключить, что введение наполнителя в ПАА снижает прочность композитов (рис. 3а). При введении химически синтезированных наполнителей в ПВС_в регистрируется снижение прочности композитов, сопровождаемое увеличением эластичности (рис. 3б). В композитах на

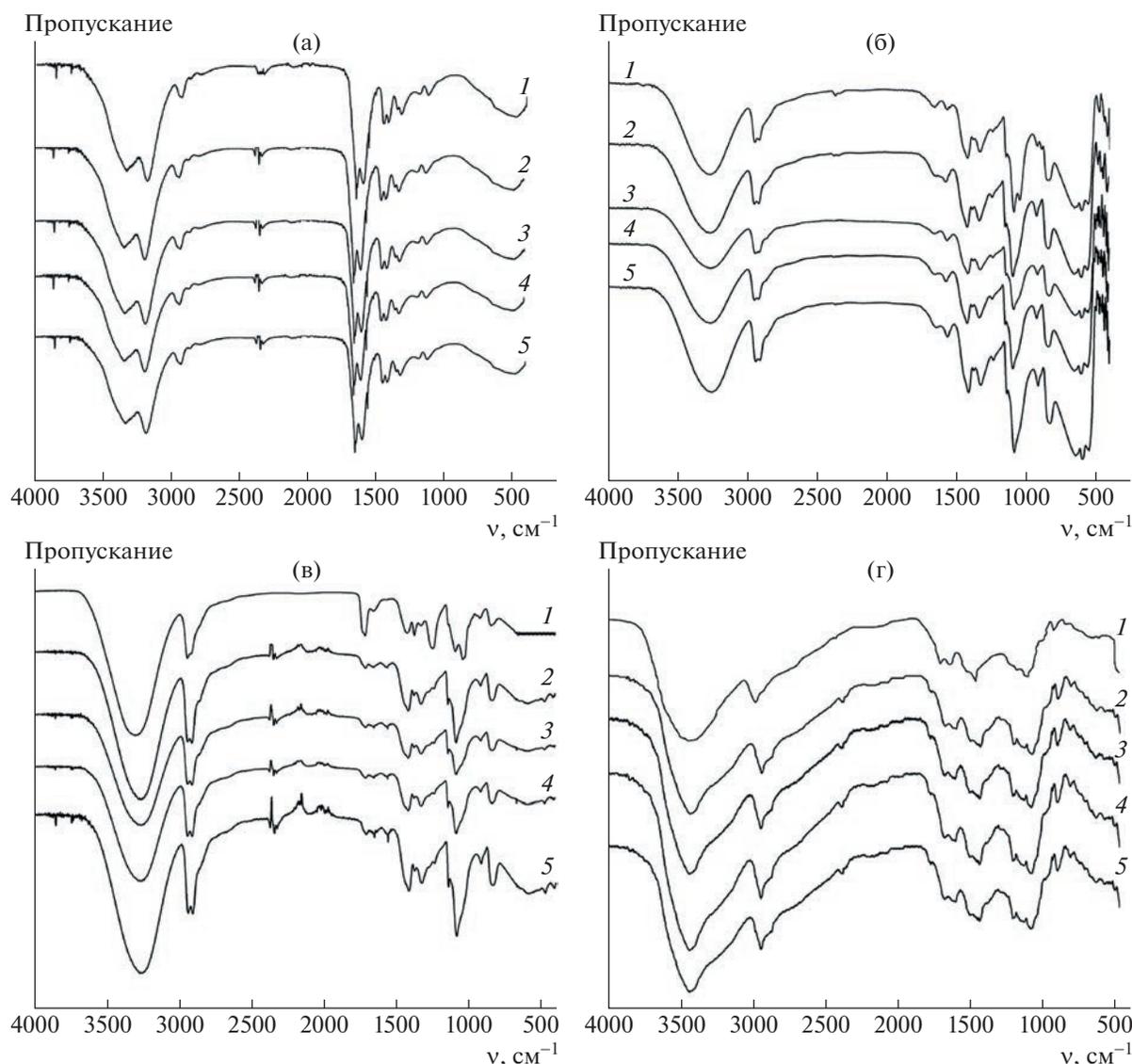


Рис. 2. ИК-спектры композитов на основе ПАА (а), PVC_B (б), PVC_H (в), крахмала (г) без наполнителя (1) и с наполнителем $Zn-Al(x)$ (2), $Ni-Al(x)$ (3), $Zn-Al(n)$ (4) и $Ni-Al(n)$ (5).

основе PVC_H и химически полученных наполнителей образцы характеризуются высокой эластичностью (рис. 3в, образцы 2 и 3), а образцы 4 и 5 демонстрируют высокую механическую прочность. Усиление механических характеристик

Таблица 3. Температура стеклования полученных композитов

Наполнитель	Температура стеклования, °С			
	ПАА	PVC_B	PVC_H	крахмал
Без наполнителя	80	75	55	110
$Zn-Al(x)$	81	42	41	48
$Ni-Al(x)$	83	115	112	109
$Zn-Al(n)$	74	45	47	49
$Ni-Al(n)$	84	135	108	109

может быть следствием двух факторов. С одной стороны, упрочнение композита происходит за счет сильного химического связывания гидроксильных групп PVC_H и слоистых структур за счет межфазной адгезии с анионами. Другим фактором может быть встраивание молекул полимера в межслойное пространство. Этот фактор подтверждается возрастанием параметра кристаллической решетки в направлении оси c (табл. 2). Увеличение эластичности может быть следствием формирования овальных микропор вблизи пластинчатых частиц наполнителя, которые удлиняются по мере растяжения композита [41]. С другой стороны, встраивание молекулы полимера в межслойное пространство способствует вытеснению межслойных анионов и молекул воды, которые могут играть роль пластификаторов. В экспериментах с композитами на основе крахмала

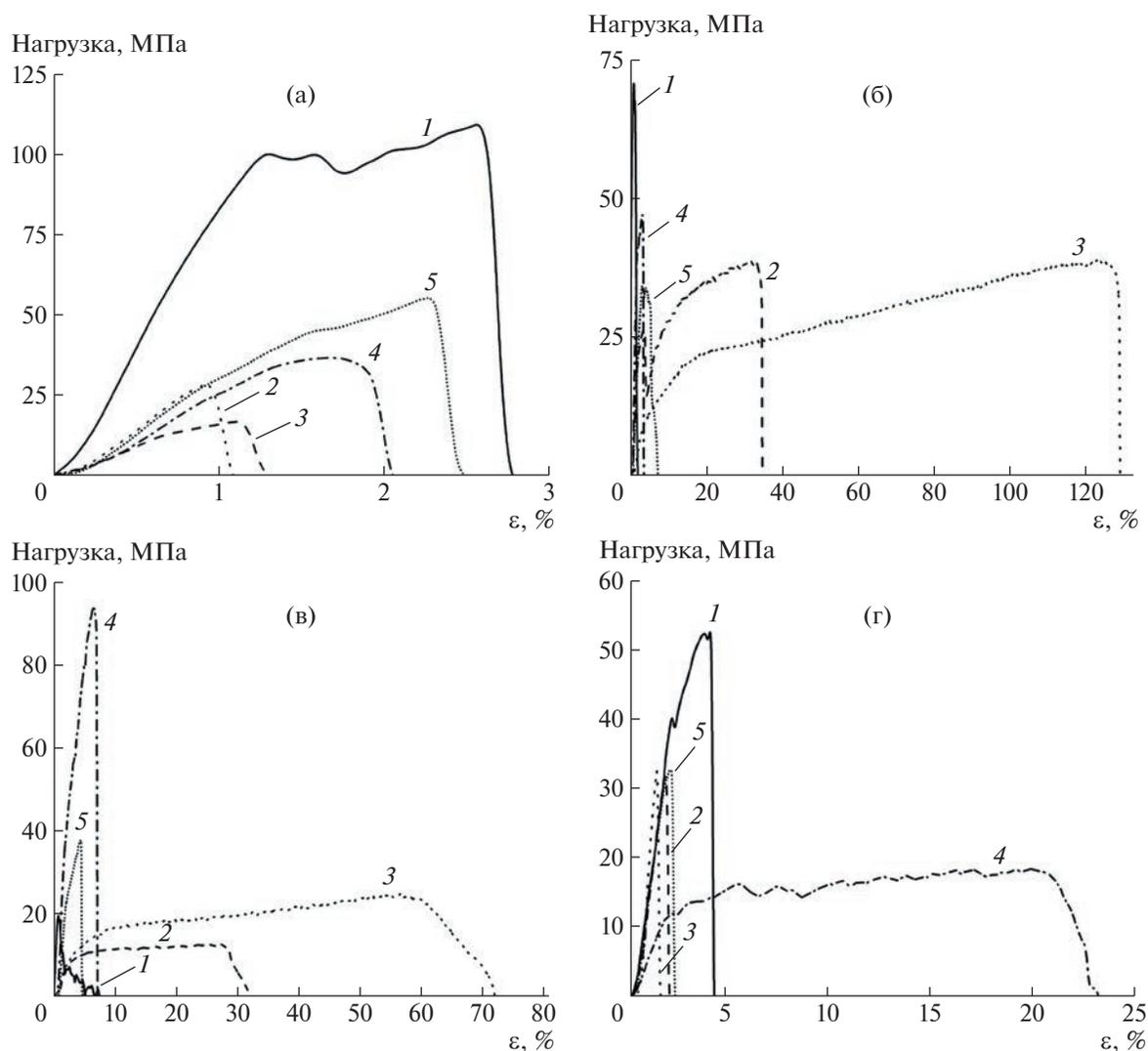


Рис. 3. Деформационные кривые растяжения образцов композитов на основе ПАА (а), ПВС_б (б), ПВС_н (в) и крахмала (г) без наполнителя (1) и с наполнителем Zn–Al(x) (2), Ni–Al(x) (3), Zn–Al(p) (4) и Ni–Al(p) (5).

только добавка Zn–Al(p) приводит к существенному снижению прочности и увеличению эластичности. Это может быть следствием разных механизмов агрегации наполнителя в полимере. В процессе сушки происходят процессы агрегации слоистых структур наполнителей. В то же время частицы с меньшим размером формируют линейные пространственные структуры, а круп-

ные частицы могут образовывать фрактальный каркас [42], что сказывается на рельефе поверхности пленок (табл. 5; Дополнительные материалы, рис. Д2).

Вольт-амперные характеристики полученных композитов имеют нелинейный характер, при котором сопротивление зависит от направления тока (рис. 4). При этом ток меняется на два порядка, что характерно для варисторов [43]. Следует отметить, что ПВС_б и крахмал без наполнителей не обладают проводимостью (рис. 4б и 4г), в то время как исходные ПАА и ПВС_н также демонстрируют нелинейные зависимости вольт-амперных характеристик. В экспериментах с композитом Ni–Al(p)/крахмал ток в обратной ветви кривой достигает 4 мА, что в 30 раз превышает значение максимального тока в прямой ветви. Такое различие значений прямой и обратной ветвей вольт-амперных характеристик свойственно обратным диодам [43]. Отличия кривых для раз-

Таблица 4. Модуль упругости композитных структур

Наполнитель	Модуль упругости, ГПа			
	ПАА	ПВС _б	ПВС _н	крахмал
Без наполнителя	9.92	2.81	3.96	2.19
Zn–Al(x)	2.5	1.34	0.64	1.5
Ni–Al(x)	2.3	0.29	0.69	4.69
Zn–Al(p)	2.15	3.47	2.06	0.76
Ni–Al(p)	0.91	1.17	3.68	2.11

Таблица 5. Поверхностная энергия W_A и среднеквадратичная шероховатость поверхности R_a композитов

Наполнитель	W_A , мДж/м ²				R_a , нм			
	ПАА	ПВС _в	ПВС _н	крахмал	ПАА	ПВС _в	ПВС _н	крахмал
Исходный	137.29	139.73	143.7	135.16	13.2	11.77	9.0	14.13
Zn–Al(x)	72.8	106.66	142.28	126.75	80.49	24.85	12.9	23.11
Ni–Al(x)	122.6	134.68	142.34	138.2	20.18	13.77	11.3	21.6
Zn–Al(п)	78.96	95.47	100.39	131.24	74.15	39.07	25.8	17.7
Ni–Al(п)	124.05	92.57	116.48	137.52	19.8	43.74	23.4	15.74

ных образцов с одинаковой полимерной матрицей может быть также связано с различием в процессах агрегации наполнителя.

Все используемые в экспериментах полимеры являются водорастворимыми, а пленки без наполнителей – гидрофильными. Изменение свойств поверхностей композитных пленок определяли по краевым углам смачивания (свободная поверхностная энергия) (табл. 5). Внедрение наполнителей придает пленкам гидрофобные свойства. В случае композитов на основе ПАА внедрение слоистых структур существенно снижает по-

верхностную энергию пленок. Эффект ярко выражен в случае структур Zn–Al. Снижение поверхностной энергии (придание гидрофобности) может происходить за счет увеличения шероховатости поверхности (табл. 5; Дополнительные материалы, рис. Д2). Гидрофильность композитов на основе крахмала мало меняется при внедрении наполнителей. Эти результаты ожидаемы, поскольку гидрофобные поверхности таких композитов получаются в результате добавок гидрофобных органических агентов или графена [44, 45].

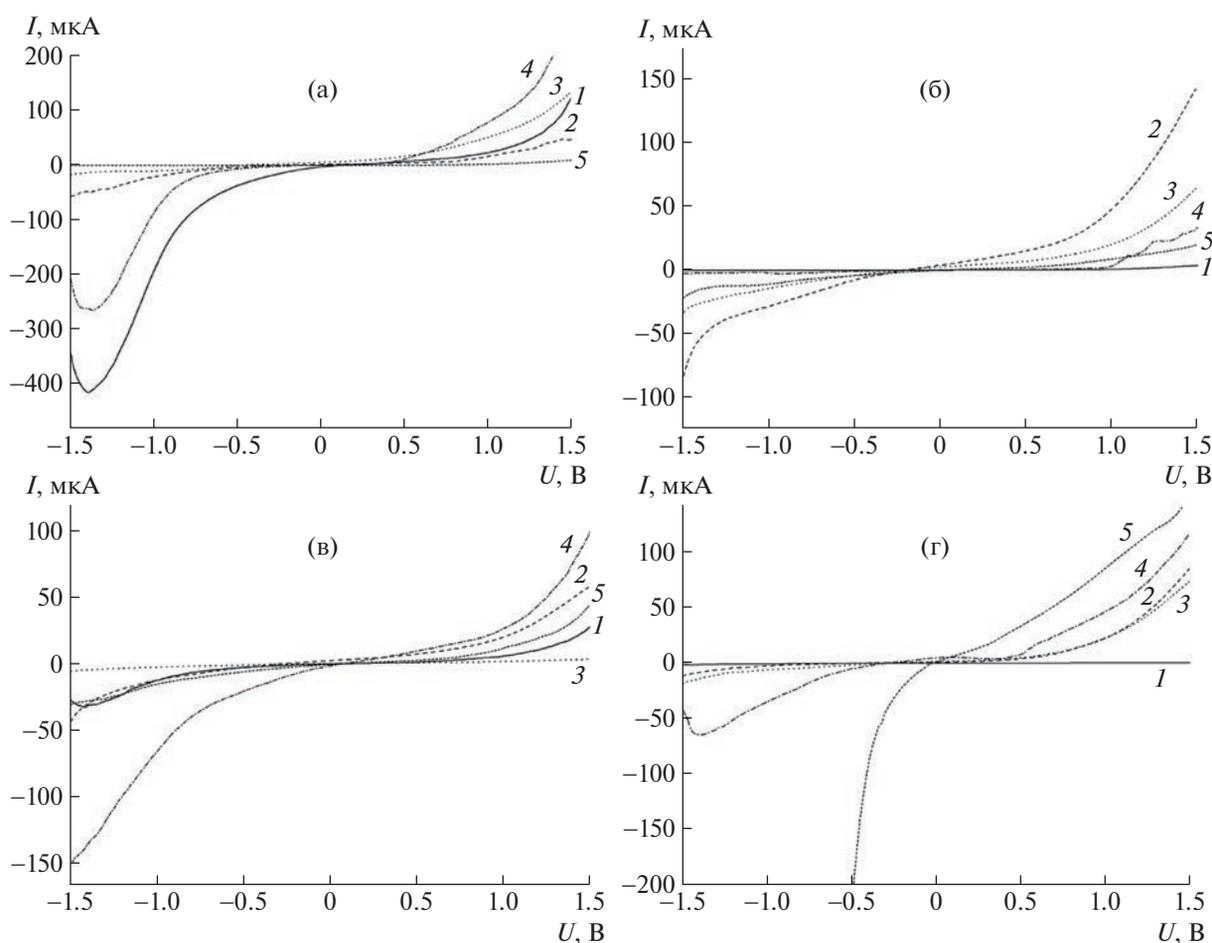


Рис. 4. Вольт-амперные кривые композитов на основе ПАА (а), ПВС_в (б), ПВС_н (в), крахмала (г) без наполнителя (1) и с наполнителем Zn–Al(x) (2), Ni–Al(x) (3), Zn–Al(п) (4) и Ni–Al(п) (5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Влияние метода синтеза слоистых двойных гидроксидов отражается в различиях осевого соотношения параметров решетки частиц: при химическом методе элементарная ячейка сжата в направлении оси *c*. Внедрение слоистых структур в полимерную матрицу приводит к встраиванию молекул полимера в межслойное пространство, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа и механических испытаний. Это позволяет рассматривать слоистые двойные гидроксиды Ni–Al и Zn–Al в качестве “контейнеров” по доставке лекарственных средств. Анализ электрических характеристик дает возможность считать композиты на основе биополимеров и слоистых структур перспективными элементами гибкой электроники.

Исследования проведены на приборах Центра коллективного пользования Института химии растворов Российской академии наук.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект 0092-2019-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Luo X., Zhu L., Wang Y.C., Li J., Nie J., Wang Z.L. // Adv. Funct. Mater. 2021. V. 31. Art. 2104928.
- Гасанли Ш.М., Самедова У.Ф. // Журн. техн. физики. 2013. Т. 83. № 10. С. 132.
- Степашкина А.С., Алешин А.Н., Рымкевич П.П. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 14. С. 814.
- Shin S.H., Kwon Y.H., Lee M.H., Jung J.Y., Seol J.H., Nah J. // Nanoscale. 2016. V. 8. № 3. P. 1314.
- Guan N., Dai X., Babichev A.V., Julien F.H., Tchernycheva M. // Chem. Sci. 2017. V. 8. № 12. P. 7904.
- Кахраманов Н.Т.О., Коцева Н.С. // Перспективные материалы. 2019. Т. 3. С. 47.
- Zhou Y., Liu F., Wang H. // Polym. Compos. 2017. V. 38. № 4. P. 803.
- Botan R., Pinheiro I.F., Ferreira F.V., Lona L.M.F. // Mater. Res. Express, 2018. V. 5. P. 6500.
- Zhang Z., Qin J., Zhang W., Pan Y.-T., Wang D.-Y., Yang R. // Chem. Eng. J. 2020. V. 381. P. 122777.
- Quispe-Dominguez R., Naseem S., Leuteritz A., Kuehnert I. // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 658.
- Singh M., Somvanshi D., Singh R.K., Mahanta A.K., Maiti P., Misra N., Paik P. // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. № 27. P. 48894.
- Ruiz C.V., López-González M., Giraldo O. // Polym. Test. 2021. V. 94. P. 107057.
- Dinari M., Nabiyani A. // Polym. Compos. 2017. V. 38. P. E128.
- Du M., Ye W., Lv W., Fu H., Zheng Q. // Eur. Polym. J. 2014. V. 61. P. 300.
- Mochane M.J., Magagula S.I., Sefadi J.S., Sadiku E.R., Mokheba T.C. // Crystals. 2020. V. 10. № 7. P. 612.
- Ramaraj B., Nayak S.K., Yoon K.R. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 116. P. 1671.
- Zhou K., Gui Z., Hu Y. // Polym. Adv. Technol. 2017. V. 28. № 3. P. 386.
- Hu Z., Chen G. // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 34. P. 5950.
- Ma Z., Meng D., Zhang Z., Wang Y. // Thermochim. Acta. 2022. V. 707. Art. 179118.
- Zhao C.X., Liu Y., Wang D.Y., Wang D.L., Wang Y.Z. // Polym. Degrad. Stab. 2008. V. 93. P. 1323.
- De Carvalho A.J.F., Curvelo A.A.S., Agnelli J.A.M. // Carbohydr. Polym. 2001. V. 45. № 2. P. 189.
- Sierakowski M.R., Souza G.P., Wypych F. // Carbohydr. Polym. 2003. V. 52. P. 101.
- Yang F., Kadhim M.S., Babiker M., Elshekh H., Hou W., Huang G., Zhang Y., Zhao Y., Sun B. // Mater. Today Commun. 2019. V. 20. Art. 100573.
- Ali H.E., Khairy Y., Algarni H., Elsaedy H.I., Alshehri A.M., Yahia I.S. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2018. V. 29. Art. 20424.
- Elsaedy H.I., Ali H.E., Algarni H., Yahia I. S. // Appl. Phys. A. 2019. V. 125. P. 79.
- Bidadi H., Olad A., Parhizkar M., Aref S.M., Ghafouri M. // Vacuum. 2013. V. 87. P. 50.
- Das A.K., Dutta B., Sinha S., Mukherjee A., Basu S., Meikap A.K. // AIP Conf. Proceed. 2016. V. 1731. Art. 110036.
- Khlyustova A., Sirotkin N., Kraev A., Agafonov A., Titov V. // Polym. Compos. 2022. V. 43. № 6. P. 4029.
- Ma X., Yu J., Wang N. // Compos. Sci. Technol. 2008. V. 68. № 1. P. 268.
- Wang S., Zhang P., Li Y., Li J., Li X., Yang J., Ji M., Li F., Zhang C. // Carbohydr. Polym. 2023. V. 307. Art. 120627.
- Blyakhman F.A., Safronov A.P., Zubarev A.Y., Shklyar T.F., Makeyev O.G., Makarova E.B., Melekhin V.V., Laranova A., Kurlyandskaya G.V. // Res. Phys. 2017. V. 7. P. 3624.
- Ohm Y., Pan C., Ford M.J., Huang X., Liao J., Majidi C. // Nature Electronics. 2021. V. 4. № 3. P. 185.
- Khlyustova A., Sirotkin N., Kraev A., Agafonov A., Titov V. // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. № 40. Art. 51174.
- Agafonov A.V., Sirotkin N.A., Titov V.A., Khlyustova A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 3. P. 253.
- Agafonov A.V., Sirotkin N.A., Titov V.A., Khlyustova A.V. // Inorg. Mater. 2022. V. 58. № 11. P. 1137.
- Khlyustova A., Sirotkin N., Titov V., Agafonov A. // J. Alloys Compds. 2021. V. 858. Art. 157664.
- Agafonov A.V., Shibaeva V.D., Kraev A.S., Sirotkin N.A., Titov V.A., Khlyustova A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 1. P. 1.
- Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. // Catal. Today. 1991. V. 11. № 2. P. 173.
- Leroux F., Besse J.P. // Chem. Mater. 2001. V. 13. № 10. P. 3507.
- Jiang S.D., Tang G., Bai Z.M., Wang Y.Y., Hu Y., Song L. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 7. P. 3253.
- Козлов Г.В. // Успехи физ. наук. 2015. Т. 185. № 1. С. 35.
- Яновский Ю.Г., Козлов Г.В., Карнет Ю.Н. // Физ. мезомеханика. 2012. Т. 15. № 6. С. 21.
- Валиев Х.С., Квасков В.Б. Нелинейные металлооксидные полупроводники. М.: Энергоатомиздат, 1983.
- Wang X., Huang L., Zhang C., Deng Y., Xie P., Liu L., Cheng J. // Carbohydr. Polym. 2020. V. 240. Art. 116292.
- Gürler N., Torğut G. // Polym. Compos. 2021. V. 42. 1. P. 173.

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:542.9

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ДЕГРАДАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ЕСТЕСТВЕННЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

© 2023 г. Е. С. Петухова^а, А. Л. Федоров^а, А. Г. Аргунова^{а,*}

^аФедеральный исследовательский центр “Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”
Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук
677007 Якутск, ул. Автодорожная, 20, Россия

*e-mail: ag_argunova@mail.ru

Поступила в редакцию 19.06.2023 г.

После доработки 15.08.2023 г.

Принята к публикации 25.08.2023 г.

Условия эксплуатации изделий из полимерных материалов оказывают существенное влияние на срок их службы. В данной статье представлены результаты исследования продолжительности воздействия естественных климатических факторов Республики Саха (Якутия) (зона очень холодного климата) на структуру и свойства полиэтилена марки 273-83. С помощью метода ИК-спектроскопии установлено, что при продолжительном натурном экспонировании в материале протекают радикальные окислительные реакции, вызывающие снижение молекулярной массы полимера. Исследование показателя текучести расплава показало, что в полимере кроме реакций, сопровождающихся разрывом макромолекулярных цепей, протекают также процессы сшивания. Оба процесса приводят к снижению молекулярной массы полимера и расширению молекулярно-массового распределения. Изменение степени кристалличности и размеров ламелярных образований имеет немонотонный характер и определяется метеоусловиями в период экспонирования. Изменения интенсивности солнечного излучения, а также среднесуточных и сезонных температур окружающего воздуха в совокупности с химическими изменениями, протекающими в полимере при натурном экспонировании, приводят к появлению областей упорядоченных структур в аморфной фазе, в результате чего толщина аморфного пространства, обуславливающего пластичность материала, снижается. При этом напряжения в макромолекулярных цепях полимера, находящиеся в аморфной фазе повышаются настолько, что полимер демонстрирует поведение хрупкого материала.

DOI: 10.31857/S2308113923700572, EDN: QNOTKD

ВВЕДЕНИЕ

При климатическом старении в полимерах под действием тепла, света и кислорода воздуха происходят различные окислительно-радикальные цепные химические реакции [1–5]. Отмечается, что механизмы протекающих при старении реакций существенно зависят от таких факторов, как интенсивность ультрафиолетового излучения, температурные амплитуды, влажность, воздействие кислорода, атмосферные явления (туман, метели, пыльные бури), продолжительность воздействия положительных и отрицательных температур и т.д. [6–9].

В литературных источниках описаны многочисленные экспериментальные исследования по ускоренному старению полимерных материалов под воздействием высоких температур и при интенсивном УФ-облучении [10–15]. Результаты, представленные в указанных работах, всесторонне описывают механизмы протекающих в поли-

мерных материалах реакций, однако не позволяют судить о сроке службы изделий при эксплуатации в конкретных климатических условиях. В связи с этим существует необходимость проведения натурных исследований на специализированных испытательных полигонах, расположенных в климатических зонах, в которых планируется использование изделий из того или иного полимерного материала. Исследование механизмов охрупчивания под влиянием климатических факторов позволит дать оценку работоспособности материалов и разработать рецептуры полимерных композиционных материалов, обеспечивающих наибольшую надежность и долговечность изделий из них в заданных эксплуатационных условиях.

В настоящее время используется несколько методов качественного и количественного определения содержания продуктов старения в полимерных образцах. Высокоэффективным методом

Таблица 1. Свойства ПЭНД 273-83 (ТУ 2243-104-00203335-2005)

Показатель	Норма
Плотность, г/см ³	0.950–0.955
Показатель текучести расплава, г/10 мин (190°С, 5 кг)	0.40–0.65
Разброс ПТР в пределах партии, % не более	±10
Количество включений, шт., не более	5
Массовая доля золы, %, не более	0.04
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0.09
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	22.6
Прочность при разрыве, МПа, не менее	29.4
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	700

исследования деградации полимерных материалов является жидкостная хроматография [16, 17]. Однако, как правило, для количественного определения продуктов старения методом жидкостной хроматографии требуются специальные калибровочные модели полимеров, которые не всегда доступны и информативны. Один из новейших методов исследования деградации полимеров — наноиндентирование, заключающийся во вдавливании в поверхность образца специального инструмента — индентора. Авторы [18] ожидают, что этот метод будет иметь высокую совместимость с анализом характеристик на основе больших данных, который будет разработан в будущем.

В настоящее время наиболее эффективным и информативным методом изучения физико-химических процессов охрупчивания полимеров является ИК-спектроскопия [19]. Так, в работах [20, 21] были исследованы процессы деградации в зависимости от различных сценариев атмосферных воздействий на поверхность полиэтиленовых труб. Показано, что метод ИК-спектроскопии можно применять для количественного контроля этапов фотоокислительной деградации полимерных труб. В работах авторов данной статьи [22, 23] метод ИК-спектроскопии использовался для оценки эффективности различных стабилизирующих добавок при климатическом старении полиэтилена низкого давления.

В настоящей работе представлены результаты исследований полиэтилена марки 273-83 после натурального экспонирования в условиях очень холодного климата (ГОСТ 16350-80) на территории Якутска (Республика Саха (Якутия)). Для установления причин охрупчивания полимерный материал был исследован методами ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), определены физико-механические характеристики и показатель текучести расплава (ПТР) состаренных материалов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования служил полиэтилен марки 273-83 (Публичное акционерное общество “Казаньоргсинтез”) — композиция полиэтилена низкого давления, предназначенная для литьевого формования трубных изделий (труб, фитингов, газовых труб и т.д.), а также выдувного формования емкостей различного объема. Свойства ПЭНД марки 273-83 представлены в табл. 1.

Образцы в виде лент были изготовлены из гранулированного ПЭ методом экструзии на лабораторном пластикордере “Brabender PL2200” (Германия) при температуре 180°С и скорости вращения шнека 10–15 об/мин.

План климатических испытаний был составлен с учетом требований ГОСТ 9.708-83. Экспонирование осуществляли на открытом полигоне климатических испытаний “Якутск” (Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук Якутск). Продолжительность испытаний составляла 18 месяцев в период с 14 августа 2021 года по 14 января 2023 года с этапами выемки после 1, 3, 6, 9, 12, 15, 18 месяцев экспонирования. Данные о суммарной солнечной радиации и температурах окружающего воздуха за период экспонирования отслеживались с использованием информационного источника [24].

Определение деформационных характеристик осуществляли по ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2: 2012) на универсальной разрывной машине UTS20-K UTS Telesysteme (Германия). Плотность образцов оценивали методом гидростатического взвешивания в спирте по ГОСТ 15139-69 (ISO 1183) с применением аналитических весов “VIBRA HTR-220CE Shinko Denshi” (Япония).

Исследование химических изменений, протекающих в материале под воздействием естественных климатических факторов, проводили методом ИК-спектроскопии на приборе “Nicolet Protege 460 ESP” (США) снабженном приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазной призмой. Спектры регистрировали в

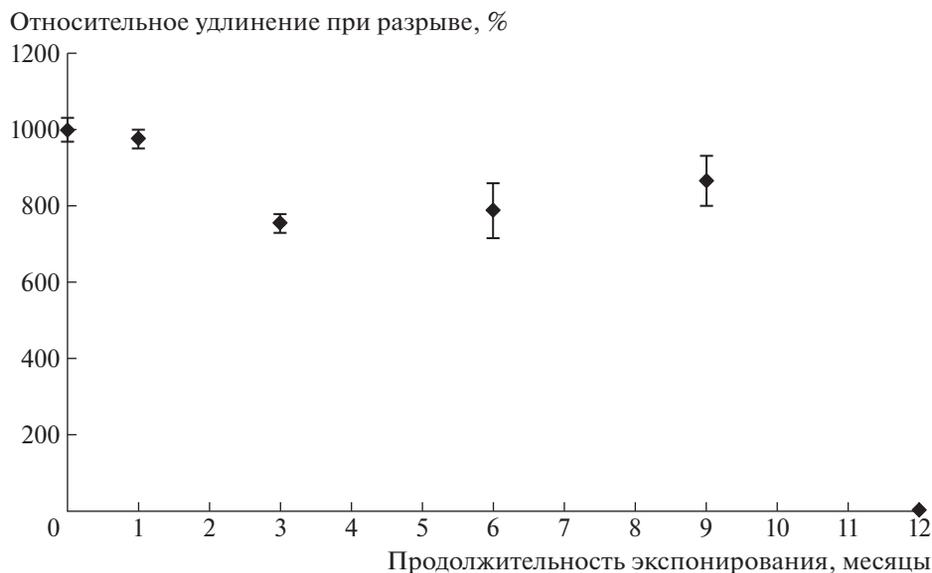


Рис. 1. Зависимость показателя удлинения при разрыве (%) от продолжительности экспонирования. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

диапазоне $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, с разрешением 2 см^{-1} . Количество сканирований для получения одного усредненного спектра составляло 32. Спектры обрабатывали в программе OMNIC.

Степень кристалличности, температуру и энタルпию плавления изучали методом ДСК на приборе “NETZSCH DSC 204 HP Phoenix” (Германия). Образцами служили вырезанные из экспонированных полимерных лент параллелепипеды размером $\approx 3.5 \times 3.5 \times 1.5\text{ мм}$ и массой $20 \pm 1\text{ мг}$. Для исследования использовали закрытые алюминиевые тигли. Нагревание осуществлялось в температурном диапазоне $40\text{--}180^\circ\text{C}$ со скоростью 20 град/мин при постоянной продувке измерительной ячейки калориметра газообразным азотом со скоростью потока 30 мл/мин .

Значения ПТР определяли на пластометре “XNR-400B” (Китай) по ГОСТ 11645-2021 (ISO 1133) при температуре 190°C и нагрузке 5 кгс (49.05 Н), интервал между отсечениями экструдата составлял 120 с , число отрезков — 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование механических характеристик образцов ПЭ после экспонирования на открытом испытательном полигоне показали, что наиболее чувствительным параметром, характеризующим степень деградации ПЭ при продолжительном воздействии солнечного излучения и перепадов температур, являются деформационные свойства. На рис. 1 представлены результаты определения относительного удлинения при разрыве в зависимости от продолжительности экспонирования.

После 12 месяцев экспонирования на открытом испытательном полигоне образцы ПЭ охрупчились, что не позволило получить из них образ-

цы-лопатки для проведения испытаний на разрывной машине. Видно, что экспонирование в течение 9 месяцев приводит к некоторому снижению исследуемого показателя, однако значение превышало допустимое согласно ТУ 2243-104-00203335-2005 значение (табл. 1). После 9 месяцев экспонирования образцы имеют хрупкий характер разрушения.

На рис. 2 приведен ИК-спектр ПЭ марки 273-83. Стандартный спектр ПЭ этой марки характеризуется наличием интенсивных полос поглощения при 2913 и 2847 см^{-1} , которые соответствуют симметричным и асимметричным валентным колебаниям метиленовых групп. Менее интенсивные дуплеты при 1472 и 1462 см^{-1} , а также 730 и 720 см^{-1} относятся к ножничным и деформационным колебаниям маятникового типа метиленовых групп соответственно. Указанные выше характеристические полосы являются стандартными для любой марки ПЭ. Отличительной чертой исследуемой марки ПЭ является наличие полос поглощения при 909 и 990 см^{-1} , которые соответствуют неплоским деформационным колебаниям C—H в концевой винильной группе, появление которой взаимосвязано с особенностями применяемого при синтезе метода полимеризации.

Исследования образцов методом ИК-спектроскопии после климатического экспонирования показали, что на спектрах в области $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ появляются характеристические полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям карбонильной группы, в основном в кетонах, альдегидах (1712 см^{-1}) и сложных эфирах (1740 см^{-1}) (рис. 3). Причем, видно, что интенсивность данных полос возрастает с увеличением продолжительности воздействия естественных климатических факторов.

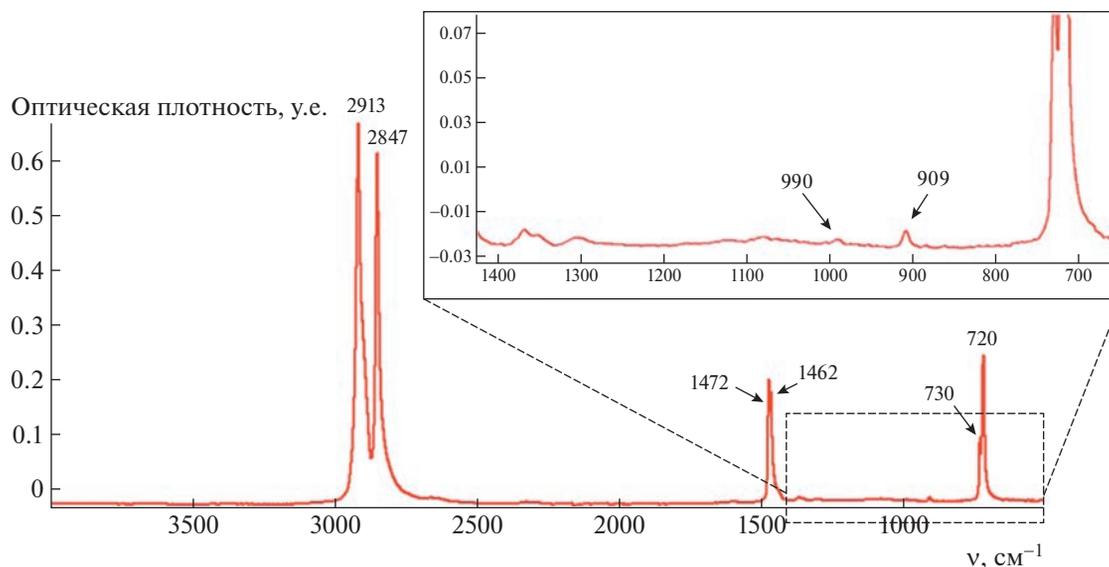


Рис. 2. ИК-спектр ПЭ марки 273-83.

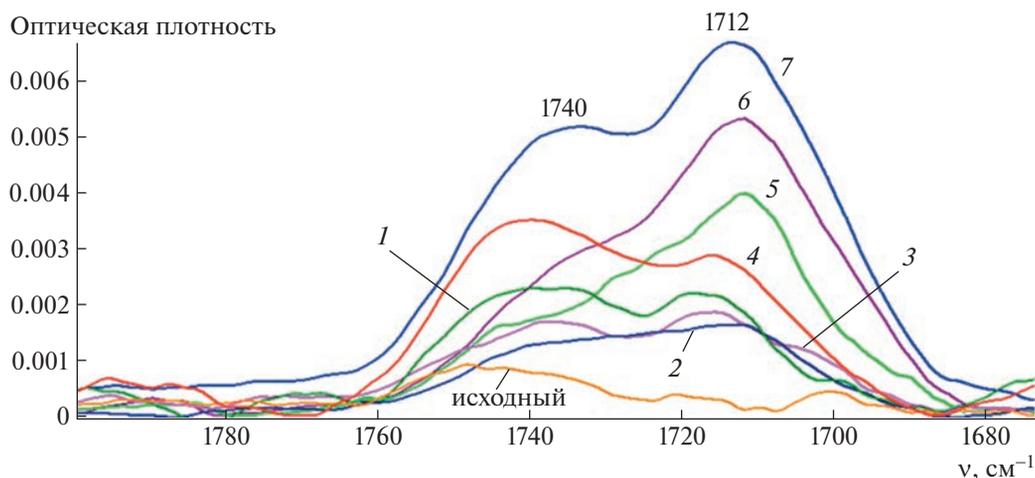


Рис. 3. ИК-спектры поверхностей образцов 273-83 после климатического экспонирования (фрагмент в диапазоне 1850–1650 см⁻¹). Продолжительность воздействия естественных климатических факторов 1 (1), 3 (2), 6 (3), 9 (4), 12 (5), 15 (6) и 18 месяцев (7).

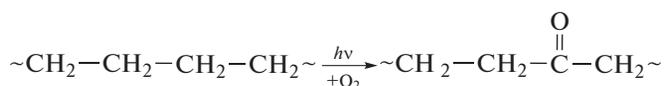
Также установлено, что с увеличением продолжительности экспонирования на поверхности образцов происходит изменение количества винильных групп (рис. 4).

Для количественной оценки образующихся при климатическом воздействии или имеющихся функциональных групп были рассчитаны карбонильный и винильный индексы:

$$C_I = A_{1712}/A_{1472} \quad \text{и} \quad V_I = A_{909}/A_{1472}, \quad (1)$$

где A_{1712} – оптическая плотность пика карбонильной группы в альдегидах или кетонах, A_{909} – опти-

ческая плотность пика, относящегося к деформационным колебаниям винильной группы, A_{1472} – оптическая плотность пика деформационных колебаний метиленовых групп. Результаты расчетов представлены на рис. 5. Видно, что с увеличением продолжительности натурального экспонирования количество карбонильных и винильных групп на поверхности образцов повышается. Рост количества карбонильных групп связан с протеканием окислительных процессов с участием кислорода воздуха, инициированных УФ-частью спектра солнечного излучения [25, 26]:



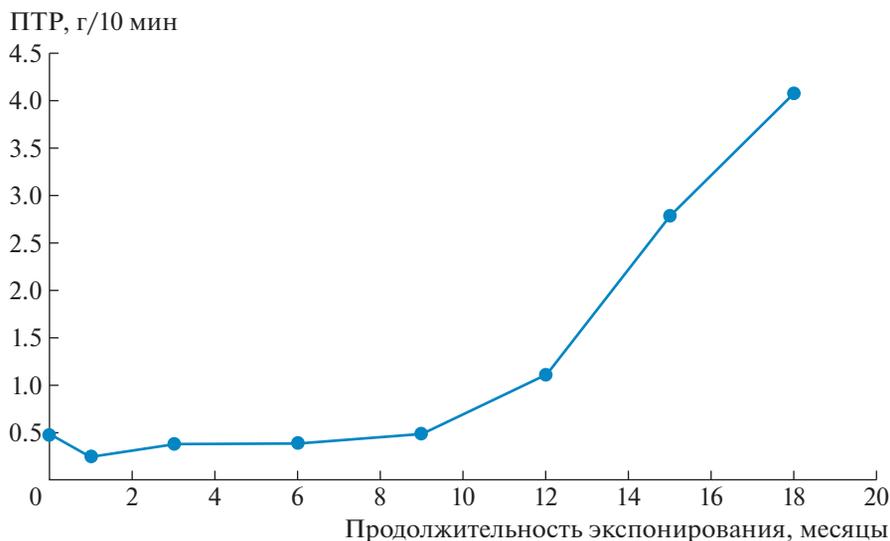
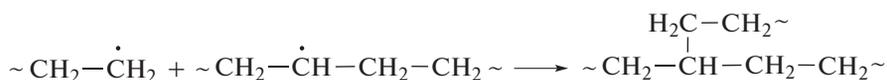


Рис. 6. Зависимость ПТР от продолжительности натурального экспонирования.

Химические изменения, происходящие на поверхности и в объеме экспонируемого ПЭ, вызывают изменение его физико-химических характеристик. В работе [29], показано, что изменение молекулярных характеристик полимера сказывается на реологии его расплава. Поскольку исследования методом ИК-спектроскопии показали, что при натурном экспонировании в материале протекают процессы, сопровождающиеся разрывом макромолекулярных цепей, что может сказаться на вязкости ПЭ, были проведены исследования ПТР экспонированных образцов ПЭ (рис. 6).

Согласно полученным данным, ПТР полимера после 1 месяца экспонирования снижается, в период с 3 до 9 ПТР полиэтилена незначительно возрастает. После 9 месяцев натурального экспонирования вязкость расплава снижается до 9 раз. Полученный результат свидетельствует о том, что на начальном этапе экспонирования в полимерном материале кроме окислительно-радикальных реакций, сопровождающихся разрывом макромолекулярных цепей, протекают процессы радикального сшивания:



Вероятно, в период с 3 до 9 месяцев экспонирования скорости протекания процессов сшивания и деструкции выравниваются. Резкое снижение ПТР после 9 месяцев натурального экспонирования указывает на резкое повышение скорости протекания процессов разрыва макромолекулярных цепей, приводящих к уменьшению молекулярной массы полимера и увеличению диапазона молекулярно-массового распределения. Аналогичные результаты отражены в работе [30].

В статье [31] напротив показано, что при УФ-облучении ПТР полиэтилена неуклонно уменьшается. Авторы также связывают снижение ПТР с протеканием процессов сшивания в результате фотодеградации. Полученное противоречие можно объяснить тем, что, во-первых, срок экспонирования образцов ПЭ в указанной работе состав-

лял 4.5 месяца и в материале не успели начаться ощутимые процессы деструкции макромолекул, сопровождающиеся значительным снижением молекулярной массы, что несомненно бы привело к повышению значений ПТР, и, во-вторых, тем, что испытаниям подвергалась другая марка ПЭ.

Структурные и химические изменения, протекающие в полимерах при различных типах физического воздействия, оказывают влияние на значения плотности. На рис. 7 представлены результаты исследования плотности ПЭ марки 273-83 в зависимости от продолжительности экспонирования.

Видно, что плотность исследуемого материала после 1–3 месяцев экспонирования снижается. В работе [32] показано, что образование пространственно-сшитой структуры приводит к сни-

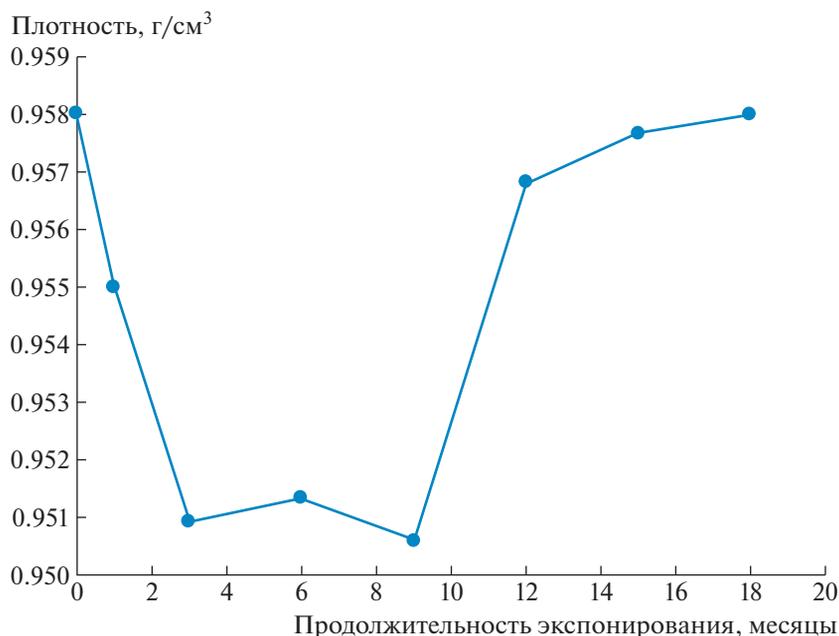


Рис. 7. Зависимость плотности ПЭ марки 273-83 от продолжительности натурального экспонирования.

жению плотности ПЭ. Авторы [33] в свою очередь отмечают, что зависимость показателя плотности от степени сшивания может быть различной и зависит от длины ответвлений полимерных цепей в зоне сшивания. Короткие ответвления легко структурируются, приводя к повышению плотности упаковки макромолекул и, напротив, длинные ответвления препятствуют протеканию процессов кристаллизации, что способствует аморфизации структуры и снижению плотности материала. Следует отметить, что в данном литературном источнике представлены результаты исследования после кристаллизации ПЭ из расплава, когда речь идет о фазовых переходах первого рода. При воздействии на материал естественных климатических факторов речь идет о фазовых переходах второго рода, когда структурированию подвергается прежде всего аморфная фаза полимера. Учитывая длительность воздействия достаточно высоких летних температур окружающего воздуха, а также протекание в материале конкурирующих процессов сшивания/деструкции в рассматриваемый период в материале начинают накапливаться структурные дефекты, снижающие способность материала к кристаллизации, что приводит к снижению плотности. С 3 до 9 месяцев экспонирования на графике зависимости плотности от продолжительности климатических испытаний наблюдается плато. Как уже отмечалось, на данном этапе, вероятно, скорости процессов сшивания и деструкции выравниваются и замедляются. Интен-

сификация процессов разрыва макромолекулярных цепей и уменьшение молекулярной массы в период с 12 до 18 месяцев экспонирования обеспечивают условия, при которых фазовые переходы второго рода также ускоряются, что приводит к вторичной кристаллизации и повышению плотности полимера.

Эффективным методом исследования структурных изменений, протекающих в полимерах при различных типах физического воздействия, является ДСК. В табл. 2 представлен ряд характеристик образцов ПЭ до и после экспонирования, полученных с использованием метода ДСК. Для понимания процессов, происходящих в материале при экспонировании, в табл. 2 приведены среднесуточные температуры за период экспонирования, а также суммарная солнечная радиация за отдельные периоды и за весь период экспонирования.

Известно, что старение ПЭ в строго контролируемых условиях под воздействием искусственного источника УФ-излучения приводит к постепенному росту степени кристалличности, как это показано в работах [34, 35]. При натурном экспонировании ПЭ марки 273-83 (табл. 2) изменение степени кристалличности в большей степени зависит от уровня суммарной солнечной радиации и среднесуточной температуры воздуха. В периоды, характеризующиеся низкими значениями температур и радиации, ПЭ кристаллизуется, с

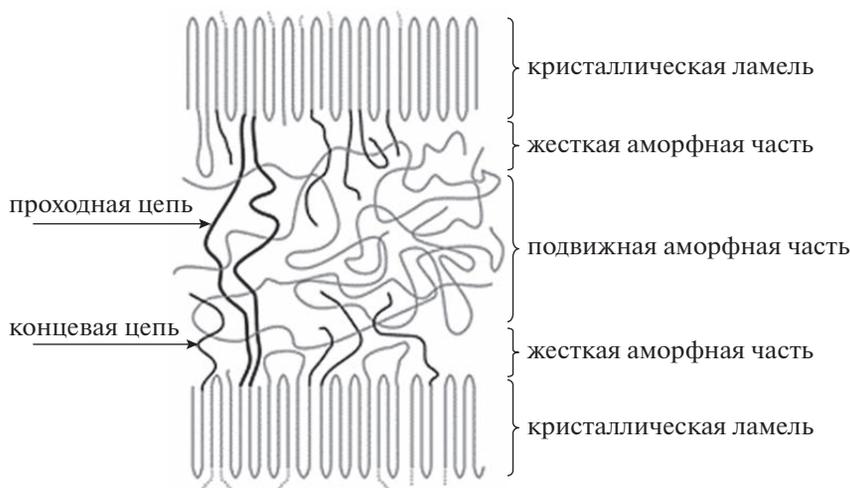
Таблица 2. Результаты исследования экспонированных образцов ПЭ методом ДСК в зависимости от метеоусловий

Период	Продолжительность экспонирования, месяцы	Среднесуточная температура воздуха за период экспонирования, °С	Суммарная солнечная радиация, МДж/м ²	Суммарная солнечная радиация за весь период экспонирования, МДж/м ²	Энтальпия плавления, Дж/г	Степень кристалличности α , %	$\Delta\alpha$, %	Температура плавления $T_{пл}$, °С	Толщина ламелей l_c , нм
Исх. (Июль 2021)	0	—	—	—	—192.7	65.8	—	138.6	20.0
Август, 2021 г	1	+20.3 (от +7 до +31)	450.1 (июль–август)	450.1	—193.8	66.1	+0.3	138.9	22.0
Октябрь, 2021 г	3	+7.5 (от +29 до –8)	519.5 (август–октябрь)	969.6	—176.7	60.3	–5.8	138.3	18.4
Январь, 2022 г	6	–27.8 (от +4 до –49)	108.0 (октябрь–январь)	1077.6	–205.0	70.0	+9.7	137.2	14.2
Апрель, 2022 г	9	–23.6 (от –43 до +4)	610.8 (январь–апрель)	1688.4	–195.1	66.6	–3.4	137.6	15.5
Июль, 2022 г.	12	+12.1 (от –11 до +34)	1753.7 (апрель–июль)	3442.1	–198.9	67.0	+0.4	139.3	25.2
Октябрь 2022 г.	15	+10.6 (от –7 до +35)	1004.1 (июль–октябрь)	4446.2	–182.3	62.2	–4.8	138.8	21.3
Январь, 2023 г	18	–29.4 (от +2 до –54)	113.0 (октябрь–январь)	4559.2	–211.0	72.0	+9.8	139.4	26.2

Примечание. α – степень кристалличности; $\Delta\alpha$ – изменение степени кристалличности при переходе от одного этапа выемки к другому; $T_{пл}$ – температура плавления; l_c – толщина ламелей.

ростом интенсивности воздействия солнечного излучения и повышением температуры воздуха доля аморфной фазы увеличивается.

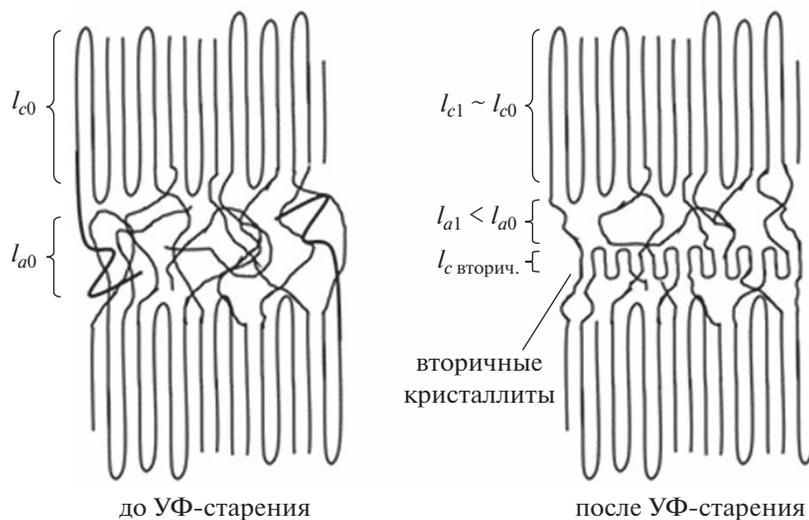
Ниже схематически представлена фазовая структура полукристаллических полимеров, включая ПЭ.



Упорядоченные ламели, состоящие из свернутых, упакованных цепей, составляют кристаллическую фазу, которая окружена беспорядочно переплетенными клубками полимерных цепей, составляющих аморфную фазу. Видно, что аморфная фаза имеет менее плотную упаковку по сравнению с кристаллической. Кроме того, аморфная фаза ПЭ неоднородна по толщине и подразделяется на подвижную и жесткую части. Пластич-

ность материала обусловлена деформацией преимущественно подвижной части аморфной области. Жесткая часть аморфной области, примыкающая к кристаллитам, характеризуется значительно меньшей подвижностью [36].

Ниже схематически представлено образование вторичных кристаллитов в аморфной области полимера при УФ-экспозиции ПЭ [27].



Здесь l_{c0} — толщина ламели до старения, l_{c1} — толщина ламели после старения, l_{a0} — толщина аморфного пространства до старения, l_{a1} — толщина аморфного пространства после старения, $l_{c \text{ втор}}$ — толщина вторичных ламелей.

Повышение степени кристалличности ПЭ является следствием вторичной кристаллизации, которая инициируется в результате разрыва макромолекул при окислении, прежде всего в аморфной части, характеризующейся наименее плотной упаковкой, как это показано в работах [30,

34]. При этом в аморфной части полимера возникают новые зоны упорядочения, что приводит к уменьшению толщины аморфной фазы, прежде всего подвижной ее части, в результате чего пластичность снижается.

Протекание процессов рекристаллизации способствует изменению размеров надмолекулярных образований, в частности ламелей, образующих структурированную часть ПЭ. В табл. 2 представлены результаты расчета толщины ламелей в исследуемых образцах ПЭ в зависимости от продолжительности натурального экспонирования. Расчет выполнен с использованием уравнения Гиббса–Томсона [30] на основании значений температуры плавления (табл. 2), полученных при исследовании экспонированных материалов методом ДСК:

$$l_c = \frac{2T_{m0}W}{\rho_c \Delta H_{m0}} \frac{1}{T_{m0} - T_m}, \quad (2)$$

где ρ_c – плотность кристаллической фазы, г/см³; T_m – экспериментально определенная температура плавления, °С; T_{m0} – равновесная температура плавления, °С; ΔH_{m0} – энтальпия плавления ПЭ с кристаллическостью 100%, Дж/г; W – поверхностная энергия, мДж/м². Значения указанных выше параметров для ПЭ приведены в [37] и составляют: $T_{m0} = 142^\circ\text{C}$, $W = 70$ мДж/м², $\rho_c = 1000$ г/см³, $\Delta H_{m0} = 292$ Дж/г.

Видно (табл. 2), что толщина ламелярных образований до 9 месяцев экспонирования неуклонно снижается с небольшим повышением после 1 месяца экспонирования. Полученный результат может быть взаимосвязан с накоплением дефектов на поверхности и в объеме материала, вызванным химическими и структурными изменениями, происходящими при натурном экспонировании образцов ПЭ. Интенсификация процессов деструкции полимерных цепей после 12 месяцев экспонирования, приводящая к разрыву макромолекулярных цепей и появлению множества укороченных ответвлений, в свою очередь вызывает рост толщины ламелярных образований. Непрямолинейный характер изменения исследуемой величины после 12 месяцев экспонирования, вызван, вероятно, неоднородностью распределения температур окружающего воздуха в рассматриваемый период, что оказывает влияние на тепловую флуктуацию макромолекул в кристаллической фазе полимера и способность к упорядочению макромолекул в аморфной фазе. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами исследования физико-механических характеристик, плотности и ПТР образцов экспонированного ПЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной статье исследовано влияние воздействия климатических условий Республики Саха (Якутия) на структуру и физико-механические и технологические свойства ПЭ марки 273-83. Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что под воздействием естественных климатических факторов на поверхности образцов ПЭ протекают процессы окисления, которые сопровождаются разрывом макромолекулярных цепей, что приводит к изменению структуры полимера и уменьшению его молекулярной массы. Результаты исследования ПТР указывают на то, что кроме процессов разрыва макромолекулярных цепей в полимерном материале протекают конкурирующие реакции радикального сшивания. Показано, что с увеличением продолжительности экспонирования соотношение образующихся продуктов меняется, что свидетельствует о преобладании тех или иных процессов над другими. Изменение значений ПТР указывает на то, что на начальных этапах экспонирования в более заметной степени происходят процессы сшивания макромолекул, при этом наблюдается снижение значений данного показателя. Затем значения ПТР начинают постепенно повышаться, что свидетельствует о преобладании процессов деструкции макромолекулярных цепей над процессами сшивания. На основании данных ДСК рассчитана толщина ламелей, которая находится в хорошей корреляции с данными по плотности, удлинению при разрыве и ПТР экспонированных материалов. Установлено, что причиной охрупчивания образцов ПЭ является снижение молекулярной массы вследствие протекания процессов окисления и уменьшение сегментальной подвижности макромолекул в аморфной фазе при вторичной кристаллизации. Вторичная кристаллизация подразумевает появление областей упорядоченных структур в аморфной фазе, в результате чего толщина аморфного пространства, обуславливающего пластичность материала, снижается. При этом возникающие на поверхности и в объеме материала напряжения, а также накапливающиеся вследствие частой перестройки структурных элементов полимера дефекты приводят к охрупчиванию ПЭ.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 122011100162-9 с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра “Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук” (грант № 13.ЦКП.21.0016).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abdelhafidi A., Babaghayou I.M., Chabira S.F., Sebaa M.* // *Procedia Soc. Behav. Sci.* 2015. V. 195. P. 2922.
2. *Andrady A.L., Hamid S.H., Hu X., Torikai A.* // *J. Photochem. Photobiol. B.* 1998. V. 46. P. 96.
3. *Oliveira M.C.C. de, Diniz Cardoso A.S.A., Viana M M., Lins V. de F.C.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. V. 81. № 2. P. 2299.
4. *Neiman M.B.* // *Aging and Stabilization of Polymers.* Moscow: Science, 1964.
5. *Emanuel N.M., Buchachenko A.L.* *Chemical Physics of Molecular Destruction and Stabilization of Polymers.* Moscow: Science, 1988.
6. *Kablov E.N., Startsev V.O.* // *Russ. Metall. (Met.).* 2020. V. 2020. № 10. P. 1088.
7. *Zha S., Lan H.-q., Lin N., Meng T.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2023. V. 208. P. 208.
8. *Gong Y., Wang Sh.-H., Zhang Z.-Y., Yang X.-L., Yang Zh.-G., Yang H.-G.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2021. V. 194. P. 109752.
9. *Freile-Pelegrín Y., Madera-Santana T., Robledo D., Vélvica L., Quintana P., Azamar J.A.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2007. V. 92. № 2. P. 244.
10. *Therias S., Rapp G., Masson C., Gardette J.-L.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2021. V. 183. P. 109443.
11. *Rapp G., Tireau J., Bussiere P.-O., Chenal J.-M., Rousset F., Chazeau L., Gardette J.-L., Therias S.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2019. V. 163. P. 161.
12. *Khelid N., Colin X., Audouin L., Verdu J., Monchy-Leroy C., Prunier V.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2006. V. 91. № 7. P. 1598.
13. *Pickett J.E., Kuvshinnikova O., Sung L.-P., Ermi B.D.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2019. V. 166. P. 135.
14. *Weon J.-Il.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2010. V. 95. № 1. P. 14.
15. *Babkina N.V., Kosyanchuk L.F., Todosiichuk T.T., Kozak N.V., Menzheres G.Y., Nesterenko G.M.* // *Polymer Science A.* 2012. V. 54. № 2. P. 125.
16. *Озеров Д.С., Лапуков П.В., Баранцева М.Ю., Пахомова А.А., Мухамедиева Л.Н.* // Сб. тр. конф. “Климат-2021: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы”. М., 2021. С. 246.
17. *Leonard M., Ver V.* // *J. Chromatogr. Sci.* 1999. V. 37. P. 486.
18. *Zha S., Lan H.-Q., Lin N., Liu Yu., Meng T.* // *J. Mater. Res. Technol.* 2023. V. 24. P. 3383.
19. *Bredács M., Kanatschnig E., Frank A., Oreski G., Pinter G., Gergely S.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2023. V. 212. P. 110345.
20. *Maria R., Rode K., Brüll R., Dorbath F., Baudrit B., Bastian M., Brendlé E.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2011. V. 96. № 10. P. 1901.
21. *Maria R., Rode K., Schuster T., Geertz G., Malz F., Sannonia A., Oehler H., Brüll R., Wenzel M., Engelsing K., Bastian M., Brendlé E.* // *Polymer.* 2015. V. 61. P. 131.
22. *Федоров А.Л., Петухова Е.С., Аргунова А.Г.* // Сб. тр. Всеросс. конф. “Климат-2022: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы”. М., 2022. С. 109.
23. *Petukhova E.S., Fedorov A.L.* // *Procedia Structural Integrity Part of special issue: IX Eurasian Symposium on the problems of strength and resource in low climatic temperatures (EURASTRENCOLD-2020).* 2020. V. 30. P. 105.
24. Архив метеоусловий [Электронный ресурс]. URL: <https://gp5.ru>.
25. *Gardette M., Perthue A., Gardette J.-L., Janecska T., Földes E., Pukánszky B., Therias S.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2013. V. 98. № 11. P. 2383.
26. *Denisov E.T.* // *Kinetics of Homogeneous Chemical Reactions.* Moscow: High School, 1988.
27. *Kamalian P., Khorasani S.N., Abdolmaleki A., Karevan M., Khalili Sh., Shirani M., Neisiany R.E.* // *J. Polym. Eng.* 2020. V. 40. № 2. P. 181.
28. *Hsu Yu-Ch., Weir M.P., Truss R.W., Garvey C.J., Nicholson T.M., Halley P.J.* // *Polymer.* V. 53. № 12. P. 2385.
29. *Abbas-Abadi M.S., Haghghi M.N., Yeganeh H.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 126. № 5. P. 1739.
30. *Rodriguez A.K., Mansoor B., Ayoub G., Colin X., Benzerger A.A.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2020. V. 180. P. 109185.
31. *Becerra A.F.C., D'Almeida J.R.M.* // *Polym. Polym. Compos.* 2017. V. 25. № 5. P. 327.
32. *Seunggun Yu., Cheolmin P., Soon Man H., Chong Min K.* // *Thermochim. Acta.* 2014. V. 583. P. 67.
33. *Liu Ya., Sun J., Chen Sh., Sha J., Yang J.* // *Thermochim. Acta.* V. 713. P. 179231.
34. *Yusuke H., Takumitsu K., Kento T., Toshio I., Koh-hei N.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2018. V. 150. P. 67.
35. *Czarnecka-Komorowska D., Chandra S., Kopeć B., Borowski J., Garbacz T.* // *J. Adv. Sci. Technol. Res.* 2022. V. 16. № 4. P. 38.
36. *Wietzke S., Jansen C., Reuter M., Jung T., Hehl J., Kraft D., Chatterjee S., Greiner A., Koch M.* // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. № 2. P. 022901.
37. *Van Krevelen D.W.* // *Properties of Polymers Correlations with Chemical Structure.* London; New York: Elsevier, 1972.

НЕКРОЛОГ

ТИГЕР РОАЛЬД ПАВЛОВИЧ
3 марта 1937 г. — 8 ноября 2023 г.

DOI: 10.31857/S230811392360003X, EDN: AOZJHN



8 ноября после болезни скончался один из старейших членов редколлегии нашего журнала, доктор химических наук, профессор Роальд Павлович Тигер.

Роальд Павлович пришел в Институт химической физики РАН в далеком 1959 году, будучи студентом Института тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (кафедра синтеза полимеров). В то время группа С.Г. Энтелиса в лаборатории Н.М. Чиркова, где Роальд Павлович выполнял дипломную работу, еще не перешла целиком на полимерную тематику, и ему довелось заниматься кинетикой кислотного катализа и механизмом реакции гидридного переноса — весьма экзотической по тем, да и нынешним, временам реакции. Столкнувшись со спецификой протекания жидкофазных процессов, Роальд Павлович на всю жизнь приобрел к ним интерес. В дальнейшем, уже занимаясь химией полимеров, он в 1973 г. вместе с С.Г. Энтелисом написал монографию “Кинетика реакций в жидкой фазе”, английское издание которой, вышедшее в 1976 г. в США, рекомендуется в качестве учебного пособия в ряде университетов.

Работая в области химии полимеров, Роальд Павлович подробно исследовал механизм и катализ процессов образования полиуретанов и реак-

ций с участием изоцианатов. Им была установлена определяющая роль автоассоциации гидроксильных групп в этих процессах, открыт механизм их катализа оловоорганическими соединениями и разработаны эффективные катализаторы на полимерных носителях. Результаты изучения реакции циклотримеризации изоцианатов использованы при разработке процессов получения жестких полиуретанов, содержащих изоциануратные узлы разветвления. Работы в области полиуретанов легли в основу докторской диссертации Роальда Павловича (1980 г.).

Исследование процессов в ассоциированных растворах привело Роальда Павловича к созданию оригинальной кинетической модели жидкофазной реакции в самоорганизованной среде, в основе которой лежат представления о псевдополимерной природе ассоциированных растворов и участии в реакции функциональных групп Н-связанных цепей и фрактальных кластеров. Тем самым получили обоснование высокие, нецелочисленные кинетические порядки реакций с участием спиртов, аминов, воды, как реагентов, способных к ассоциации.

В последние годы Роальд Павлович вместе со своими учениками развивал новое направление в области полимеров — зеленую химию. Путем термической перегруппировки ацилазидов и дальнейшей реакции уретанообразования, протекающей между аминами и циклокарбонатами, удалось уйти от использования высокотоксичных изоцианатов в качестве мономеров. Циклокарбонаты в свою очередь получают путем фиксации диоксида углерода эпоксидами, в том числе с использованием возобновляемого сырья — растительных масел. В этой новой области химии полиуретанов уже удалось установить ряд принципиальных деталей механизма реакций, используя большой опыт коллектива Роальда Павловича в области химической кинетики и квантовой химии. Данные работы широко цитируются специалистами в области новой химии полиуретанов.

Есть люди, которых можно считать лицом Института химической физики. С полным основанием так можно сказать и о Роальде Павловиче. И дело не только в его научных заслугах, но и, в не меньшей степени, в гуманитарной составля-

ющей его личности. Роальд Павлович был человеком очень широкого мировоззрения, глубоко знающим и понимающим современную и классическую литературу. Он придумывал остроумные эпиграммы для друзей и коллег. Когда-то, увлекшись историей русской литературной эмиграции 20-х годов в Берлине, вместе с сыном написал интересное исследование на эту тему. Все это позволяло Роальду Павловичу не только постигать механизмы химических реакций, но и тонко чувствовать особенности человеческих взаимоотношений в коллективе, давая зачастую мудрые советы в разных жизненных ситуациях.

Долгие годы Роальд Павлович был членом редколлегии и научным редактором журнала “Высокомолекулярные соединения”, где через его “литературную обработку” прошли сотни, если

не тысячи статей. Коллеги часто обращались к нему за советами, как лучше сформулировать название статьи или выводы в диссертации, так, чтобы читаемое было понятно и интересно не только специалистам, но и широкому кругу читателей. Роальд Павлович дважды являлся Лауреатом Премии Издательства МАИК “Наука/Интерпериодика” за лучшую публикацию в издаваемых им журналах. Он также Лауреат Премии Издательства Springer за публикацию в области зеленой химии, имеющую наибольшее количество обращений на сайте.

Светлая память о Роальде Павловиче останется с нами.

А. В. Горшков