# СОДЕРЖАНИЕ

\_

\_

# Том 63, номер 3, серия А, 2021

\_

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА	
Ориентационная кристаллизация при растяжении сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Влияние термофиксации В 4 Герасин Б Ф Шкадрук M 4 Гусева 4 4 Пиразев	
И. Н. Межеумов, А. И. Иванова, П. М. Пахомов	163
Параметры стеклования в изопреновых каучуках по данным лифференциальной сканирующей калориметрии	
Н. Махиянов, М. Н. Хасанов	175
СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ	
Реологические и адгезионные свойства клеев-расплавов на основе нефтеполимерных смол и полиэтиленвинилацетата <i>А. В. Костюк, Н. М. Смирнова, С. В. Антонов, С. О. Ильин</i>	184
КОМПОЗИТЫ	
Магнитореологические жидкости на основе звездообразного и линейного полидиметилсилоксана С. А. Костров. П. А. Тихонов. А. М. Музафаров. Е. Ю. Крамаренко	198
Механические свойства и надмолекулярная структура ориентированных полиимидных пленок, наполненных углеролными нановолокнами	
В. Е. Смирнова, Н. Н. Сапрыкина, В. К. Лаврентьев, Е. Н. Попова, К. А. Колбе, Д. А. Кузнецов, В. Е. Юдин	210
ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ	
2D модель наноленты графена в полимерной матрице	
А. В. Савин	221
Правила для авторов	234
Список сокращений	238

### ——— СТРУКТУРА И СВОЙСТВА —

УДК 541.64:539.3:532.7

# ОРИЕНТАЦИОННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА. ВЛИЯНИЕ ТЕРМОФИКСАЦИИ

© 2021 г. В. А. Герасин<sup>*a*</sup>, Б. Ф. Шклярук<sup>*a*</sup>, М. А. Гусева<sup>*a*,\*</sup>, А. А. Пирязев<sup>*b*</sup>, И. Н. Межеумов<sup>*c*</sup>, А. И. Иванова<sup>*c*</sup>, П. М. Пахомов<sup>*c*</sup>

<sup>а</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук 119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия <sup>b</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова Факультет фундаментальной физико-химической инженерии 119991 Москва, Ленинские горы, Россия <sup>c</sup> Тверской государственный университет 170002 Тверь, Садовый пер., 35, Россия \*e-mail: guseva@ips.ac.ru Поступила в редакцию 11.09.2020 г. После доработки 02.12.2020 г. Принята к публикации 11.01.2021 г.

Монолитизацией насцентного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена при разной температуре получена серия образцов с различной морфологией. Подробно изучены упругопластические свойства пленок, спрессованных при 135°С, которые обладают наибольшей способностью к достижению высоких ориентационных удлинений. Установлено, что деформация сверхвысокомолекулярного полиэтилена при повышенных температурах содержит значительную упругую компоненту, и в момент разгрузки растянутых "лопаток" происходит их упругое сокращение, приводящее к снижению остаточного удлинения и разориентации цепей. Релаксационные процессы можно уменьшить, если деформируемый образец с закрепленными концами резко охладить. Ориентационная кристаллизация при термофиксации способствует увеличению степени кристалличности, фактора ориентации Германса и соответственно росту механических показателей образца.

DOI: 10.31857/S2308112021030056

### введение

Хорошо известно, что физико-механические свойства полимеров, полимерных смесей и композитов сильно зависят от температуры. Когда температура снижается до температуры хрупкости  $T_{xp}$ , в аморфных и аморфно-кристаллических полимерах происходит переход от пластического разрушения к хрупкому, образец разрывается до момента достижения предела текучести при удлинении в несколько процентов. Традиционно это объясняют уменьшением подвижности и "замораживанием" сегментального движения макромолекул при переход от высокоэластического к стеклообразному состоянию.

Ожидается, что увеличение подвижности молекул и их способности к перегруппировкам с ростом температуры будет приводить к увеличению предельной деформации, что и наблюдается для многих аморфных полимеров [1, 2]. Однако у ПЭНП с повышением температуры разрывное удлинение монотонно снижается [3]. У ПЭВП и сополимеров этилена с пропиленом (содержание пропиленовых звеньев 0.7–7.0 мол. %) с увеличением температуры деформации максимальная кратность вытяжки  $\lambda_{\text{макс}}$  сначала растет, а выше 50–60°С существенно снижается [4]. Авторы работы [4] делают предположение о возможной роли  $\alpha$ -релаксации в деформационном процессе, но физические причины "колоколообразной" зависимости деформации от температуры остаются не вполне непонятными.

Деформационные свойства сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭ с меньшей молекулярной массой сильно отличаются [5]. С ростом температуры предельная деформация сверхвысокомолекулярного ПЭ вследствие увеличения доли высокоэластической составляющей и, следовательно, способности к ориентационной вытяжке постепенно повышается, достигая очень высоких значений вблизи точки плавления кристаллитов. Благодаря этой особенности сверхвысокомолекулярный ПЭ является перспективным материалом для изготовления прочных волокон и ориентированных пленок [6—9]. Основная задача настоящей работы — изучить упругопластическую деформацию сверхвысокомолекулярного ПЭ при повышенных температурах (особенно вблизи точки плавления) и выяснить влияние условий деформирования и термообработки на структуру, сформировавшуюся в ходе растяжения.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил сверхвысокомолекулярный ПЭ партии № 399А, синтезированный в Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук на титан-магниевом катализаторе TC-71 при температуре 45°С и давлении 1.2 атм. Средневязкостная молекулярная масса полимера составляет 4.3 × 10<sup>6</sup>, насыпная плотность насцентного (реакторного) порошка 0.34 г/см<sup>3</sup>, средний размер частиц порошка 90 мкм.

Приготовление монолитных пленок из сверхвысокомолекулярного ПЭ включает две основные стадии: компактизация реакторного порошка при комнатной температуре и высоком давлении и монолитизация полученных таблеток при более высоких температурах [7–11]. Частицы реакторного порошка подвергали компактизации на гидравлической системе прессования таблеток PIKE Crush IR. Для этого 0.7 г порошка засыпали в пресс-форму с диаметром пуансона 13 мм и формовали таблетку под давлением 140 МПа при комнатной температуре в течение 15 мин. При компактизации получали непрозрачные таблетки с диаметром 13 мм и толщиной 7 мм, которые затем подвергали монолитизации (спеканию) при температуре ниже температуры плавления. При спекании происходит слияние отдельных частично контактирующих частиц полимера, увеличение количества когезионных связей между ними и формирование более прочной пленки. Температуру спекания выбирали на основании данных ДСК. Спекание таблеток сверхвысокомолекулярного ПЭ проводили в пресс-форме (медное кольцо с диаметром d = 5.5 см и толщиной 0.35 мм) между листами полиимидной пленки. Прессформу с полимером и подложками устанавливали на плиту пресса, предварительно нагретую до температуры монолитизации, выдерживали при этой температуре 5 мин и прессовали под давлением 5.0 МПа в течение 5 мин. После этого сверхвысокомолекулярный ПЭ охлаждали на воздухе. В результате прессования были получены пленки с диаметром d = 5.5 см и толщиной ~0.35 мм, из которых с помощью штампа вырубали двусторонние "лопатки" с размером рабочей части 10 ×  $\times 3 \times 0.35$  MM.

Приготовленные "лопатки" растягивали на разрывной машине "TIRAtest-2000" (ГДР), снаб-

женной термокамерой, со скоростью 5 мм/мин до разрыва при разной температуре. При каждой температуре испытывали 7–10 образцов и измеряли следующие механические характеристики: модуль упругости E, предел текучести  $\sigma_{T}$ , удлинение в пределе текучести  $\varepsilon_{T}$ , прочность на разрыв  $\sigma_{p}$ , разрывное удлинение  $\varepsilon_{p}$ , остаточное удлинение после разгрузки  $\varepsilon_{ocT}$ , максимальную кратность вытяжки лосле разгрузки  $\lambda_{ocT}$ . Для всех параметров определяли среднее значение и стандартное отклонение от него.

Для исходного порошка, монолитных пленок, прессованных при разной температуре, и деформированных "лопаток" определяли термодинамические параметры плавления. Термограммы образцов с массой 15—20 мг регистрировали на калориметре DTAS-30 в температурном диапазоне от 20 до 190°С при скорости нагревания 8 град/мин. При прогревании до 190°С кристаллическая структура нативного сверхвысокомолекулярного ПЭ полностью разрушается, и кривые второго нагревания у образцов с разной термической предысторией полностью идентичны. В связи с этим регистрировали только кривые первого нагревания.

Фоторентгенограммы в больших углах дифракции получали на установке "Xenocs XeuSS SAXS/WAXS System" (источник Genix3D, детектор Pilatus 300k, излучение Cu $K_{\alpha}$ ). Для кристаллических рефлексов с индексами 110 и 200 и аморфного рассеяния определяли интегральную интенсивность, измеренную по всему дебаевскому кольцу. Площади рефлексов с другими индексами вносят незначительный вклад в рассеяние на кристаллической фазе [10], и их не учитывали. Степень кристалличности по данным PCA рассчитывали как отношение площади кристаллических рефлексов 110 и 200 к общей площади кристаллических максимумов и аморфного гало.

Для ориентированных образцов также находили  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  и фактор ориентации Германса  $F_{op}$ .

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_{0}^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_{0}^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi},$$
 (1)

где  $\theta$  — угол между осью цепи и направлением растяжения,  $I(\phi)$  — интенсивность при азимутальном угле  $\phi$ .

$$F_{\rm op} = (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1)/2 \tag{2}$$

ИК-спектры исследуемых образцов сверхвысокомолекулярного ПЭ записывали на спектрометре "VERTEX 70" фирмы "Bruker" в диапазоне 400–7000 см<sup>-1</sup>. Средний размер рассеивающих



**Рис. 1.** Дифрактограммы реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ (1) и пленок, прессованных под давлением 5.0 МПа в течение 5 мин при 115 (2), 135 (3) и 180°С (4). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

частиц оценивали из ИК-спектров пропускания по методике, описанной в работе [11]. Микрофотографии прессованных пленок и деформированных "лопаток" получали на растровом электронном микроскопе "JEOI 6610 LV". С целью улучшения качества изображения (для предотвращения скапливания заряда на поверхности) образцы покрывали тонким (не более 10 нм) слоем платины с помощью установки магнетронного напыления "JFC 1600".

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Влияние температуры монолитизации на деформируемость пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ

На первом этапе были изучены морфология и деформационные свойства сверхвысокомолекулярного ПЭ в зависимости от режима термообработки и подобраны условия монолитизации, обеспечивающие высокую деформируемость полученных пленок. На рентгенограмме исходного реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ (рис. 1) наряду с "обычными" рефлексами орторомбической решетки 110 и 200 наблюдается максимум с угловым положением  $2\theta \approx 19.5^{\circ}$ , соответствующий рефлексу 001 моноклинной фазы. Формирование кристаллитов моноклинной сингонии при синтезе связывают с особенностями кристаллизации в условиях ограниченного пространства [12, 13]. Дифракционные максимумы моноклинной формы 200 и 201 почти не проявляются на рентгенограмме, что может быть обусловлено малыми размерами моноклинных кристаллов или их небольшим количеством в исследуемом порошке. Моноклинная фаза, возникающая при синтезе и компактизации реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ, метастабильна и после отжига при 90–100°С переходит в орторомбическую [12, 13]. Соответственно дифрактограммы прессованных пленок содержат только рефлексы орторомбической решетки (рис. 1).

Плавление реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ происходит в интервале 115-155°C, а максимум интенсивности теплового потока приходится на 142°С (рис. 2). Высокие значения температуры и энтальпии плавления указывают на наличие в нативном полимере кристаллов с выпрямленными цепями (КВЦ) [14, 15]. КВЦ обычно образуются в процессе синтеза полимера, если растущие макромолекулы кристаллизуются со скоростью большей, чем скорость полимеризации, что позволяет избежать формирования складок и петель. Методом ТГА было установлено, что существенная термоокислительная деструкция в исследуемом сверхвысокомолекулярном ПЭ начинается около 190°С. На основании этих данных монолизитацию порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ проводили при температуре от 115 до 180°С.

У пленки, полученной при 115°С, форма и положение пика плавления практически такие же, как у насцентого порошка и изготовленной из него таблетки (рис. 2). Следовательно, при такой



**Рис. 2.** Термограммы насцентного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ (1), компактизованной таблетки (2) и пленок, прессованных при 115 (3), 120 (4), 125 (5), 130 (6), 135 (7), 145 (8), 180°С (9).

температуре прессования кристаллическая структура нативного полимера в значительной мере сохраняется. Начиная с температуры монолитизации 120°C, на термограммах появляется второй максимум при более низкой температуре (137°С), который связан с плавлением части исходных кристаллитов и их рекристаллизацией в виде кристаллитов со сложенными цепями (КСЦ). Они имеют меньшую температуру плавления, размеры и плотность, чем КВЦ [14, 15]. С увеличением температуры монолитизации максимум около 137°C растет по интенсивности, а пик плавления при 142°С уменьшается. В пленке, прессованной при 145°C, он почти совсем исчезает. Это указывает на то, что при нагревании выше 145°С исходная морфология кристаллитов полностью разрушается и после охлаждения не восстанавливается.

При исследовании ИК-спектров (рис. 3) было обнаружено, что светопропускание у пластинок, прессованных при 115–125°С, существенно ниже, чем у образцов, полученных при 130–140°С. Обнаруженное различие обусловлено тем, что при "невысоких" температурах прессования в пленках сохраняются границы между исходными частицами реакторного порошка, на которых происходит рассеяние ИК-излучения. Средний размер рассеивающих частиц составляет ~5 мкм. Микротрещины и дефекты на поверхности пластинок, прессованных при 115–125°С, также наблюдаются на электронных микрофотографиях (рис. 4). По-видимому, при 115–125°С диффузия длинных молекул сверхвысокомолекулярного ПЭ происходит слишком медленно, и имеющиеся на поверхности исходных частиц порошка неровности, поры и дефекты не успевают "залечиться".

Для пленки с самой высокой температурой прессования (180°С) обнаружена повышенная интенсивность полос поглощения в области 1600–1800 см<sup>-1</sup>, отвечающих концевым группировкам С=О. Это указывает на начало заметной термической деструкции, приводящей к уменьшению светопропускания по сравнению с таковым у образцов, прессованных при 130–140°С.

Следующим этапом являлось изучение способности прессованных пленок к ориентационной вытяжке. Расчет для свободносочлененной цепи показывает, что ее максимальная кратность растяжения определяется числом ее элементарных звеньев n [16, 17]:

$$\lambda_{\text{макс}} = \sqrt{n} \tag{3}$$

Отсюда следует, что для полимера с  $M_w = 4.3 \times 10^6$  и сегментом Куна, равным восьми звеньям, теоретическое значение максимальной кратности вытяжки составляет 196. Помимо длины цепи для реальных полимерных образцов существует ряд других факторов, влияющих на величину разрывного удлинения.

Физико-механические свойства полученных при монолитизации образцов в значительной степени зависят от упаковки макромолекул в промежутках между исходными частицами. Максимальная кратность вытяжки  $\lambda_{\text{макс}}$  проходит че-

166



**Рис. 3.** ИК-спектры пропускания пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ, подвергнутых монолитизации при 115 (1), 135 (2) и 180°С (3).



Рис. 4. Микрофотографии поверхности пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ, прессованных при 115 (а) и 135°С (б).

рез максимум при температуре монолитизации немного ниже температуры плавления КВЦ (135°С), где она достигает 22-25 (рис. 5). Образцы, прессованные при 115–125°С, имеют низкую предельную деформируемость вследствие недостаточной монолитности пленок. Из-за наличия межзеренных границ с низкой адгезионной прочностью напряжения в объеме таких образцов распределяются неравномерно и возникают участки с различной локальной деформацией полимера. В местах с наибольшей локальной деформацией происходят разрывы, и "лопатки" разрушаются при небольшом номинальном удлинении. В связи с этим в данном случае потенциально высокий ресурс деформируемости сверхвысокомолекулярного ПЭ остается нереализованным.

Пластинки, полученные при разной температуре монолитизации, отличаются не только значениями предельного удлинения, но и характером деформирования в целом (рис. 6). У пленки с температурой прессования 135°С, имеющей наибольшее удлинение, во всей области пластической деформации диаграмма растяжения проходит почти полого и напряжение изменяется незначительно (от 0.5 до 1.3 МПа). У пленок, прессованных при 180°С, на этом этапе деформации напряжение увеличивается намного сильнее (от 1.2 до 7.0 МПа). При температурах монолитизации менее 145°С в пленках исследуемого сверхвысокомолекулярного ПЭ сохраняется некоторое количество имевшихся в реакторном порошке КВЦ, соединенных распрямленными проходными молекулами. При температуре 180°С происходит полная перекристаллизация кристаллов сверхвысокомолекулярного ПЭ, а в межламелярных прослойках образуется сетка с большим чис-



Рис. 5. Максимальная кратность вытяжки в зависимости от температуры монолитизации.



**Рис. 6.** Диаграммы растяжения при 135°C пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ, прессованных при 115 (1), 135 (2) и 180°C (3).

лом физических узлов. При деформации на узлах сетки зацеплений концентрируются высокие напряжения, что объясняет увеличение нагрузки и снижение предельного удлинения у образцов с  $T_{\rm npec} = 180^{\circ}$ С по сравнению с образцами с  $T_{\rm npec} = 135^{\circ}$ С. Дальнейшие исследования проводили для пленок, полученных при  $T_{\rm npec} = 135^{\circ}$ С, которые имеют наибольшую деформацию при разрыве.

#### Упругопластические свойства пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ при разной температуре растяжения

Диаграммы растяжения пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ при различных температурах деформации представлены на рис. 7, а определенные из них механические параметры суммированы в табл. 1.



**Рис.** 7. Диаграммы растяжения пленок сверхвысокомолекулярного при 20 (1), 60 (2), 100 (3), 115 (4) и 135°C (5). Скорость растяжения 50%/мин. Пленки получены при температуре монолитизации 135°C.

Повышение температуры вытяжки приводит к изменению характера деформации. При температурах 135 и 115°С на кривых растяжения отсутствует четко выраженный "зуб текучести" (напряжение в пределе текучести определяли в точке с максимальным радиусом кривизны на зависимости  $\sigma$ – $\lambda$ ). При температурах ниже 115°С пластическая деформация не развивается, сразу после предела текучести начинается участок усиления. Такое поведение связано с большой длиной цепи сверхвысокомолекулярного ПЭ; у ПЭ средней молекулярной массы на кривой всегда присутствует участок пластического течения.

При более высоких температурах сверхвысокомолекулярный ПЭ деформируется как пластичное тело до больших удлинений под действием меньших напряжений (скорость нагружения поддерживали постоянной и равной 50%/мин). Температура 135°С – это наибольшая температура, при которой пленки исследованного сверхвысокомолекулярного ПЭ способны деформироваться как твердое тело, при дальнейшем повышении температуры в термокамере разрывной машины они начинают плавиться в зажимах.

Следует отметить, что деформация в пределе текучести, с точностью до ошибки измерения, не зависит от температуры (модуля упругости), а напряжение в пределе текучести возрастает с увеличением модуля упругости (уменьшением температуры) (рис. 8).

Во всем исследованном интервале температур пленки сверхвысокомолекулярного ПЭ растягиваются с образованием шейки, но шейка выражена довольно слабо и не имеет таких четких границ, как у ПЭ с меньшей молекулярной массой  $(M_w = 38 \times 10^4)$  (рис. 9).

**Таблица 1.** Механические характеристики пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ при разной температуре растяжения  $T_{\text{деф}}$ 

$T_{\text{ge}\phi}, ^{\circ}\text{C}$	<i>Е</i> , МПа	$\sigma_{_{\rm T}}$ , МПа	ε <sub>т</sub> , %	σ <sub>p</sub> , МПа	$\lambda_{\text{макс}}$	$\lambda_{oct}$
20	$288 \pm 39$	$18.7 \pm 1.3$	$68 \pm 7$	$27.2 \pm 1.8$	$5.74\pm0.53$	$4.05\pm0.24$
60	$92.5\pm13.8$	$10.5\pm0.7$	$80\pm7$	$26.2\pm4.8$	$8.0\pm0.6$	$5.2\pm0.3$
100	$31.9\pm5.6$	$5.7 \pm 0.2$	$68 \pm 4$	$23.5\pm2.1$	$8.9\pm0.7$	$5.7\pm0.6$
115	$14.5 \pm 3.1$	$5.0 \pm 0.7$	$74 \pm 5$	$15.5\pm2.0$	$10.2\pm1.3$	$8.5 \pm 1.4$
135	$1.88\pm0.24$	$0.67\pm0.07$	$85\pm5$	$1.17\pm0.24$	$22.3\pm1.5$	$13.1 \pm 2.2$

Примечание. Температура монолитизации 135°С. При температурах растяжения 115 и 135°С "предел текучести" определяли в точке перегиба на кривой нагружения.



Рис. 8. Зависимости деформации в пределе текучести (1) и напряжения в пределе текучести (2) от модуля упругости.

Характер деформации полимеров изменяется с повышением степени вытяжки. На начальной стадии растяжения преобладает упругая компонента, которая увеличивается почти линейно с ростом номинального удлинения [18]. В области деформаций, соответствующих пределу текучести, упругая составляющая выходит на плато, пластическая компонента резко возрастает, и в деформируемом полимере начинают формироваться фибриллы. Далее пластическая деформация в основном развивается в узкой зоне распространения шейки. В фибриллизованном образце скорость роста пластической составляющей де-



Рис. 9. Оптические фотографии деформируемых полимеров: а – сверхвысокомолекулярный ПЭ, растянутый при 135°С на 250%; б – ПЭ, растянутый при 118°С на 250%.

формации резко понижается и одновременно сильно увеличивается скорость роста упругой компоненты.

Количество узлов в сетке зацеплений неупорядоченной фазы в первую очередь определяется молекулярной массой полимера и практически не зависит от температуры. Также роль узлов трехмерной сетки в аморфно-кристаллических полимерах выполняют кристаллиты. Прочность таких узлов понижается с повышением температуры вследствие увеличения подвижности молекул в кристаллической фазе. В связи с этим составляющая напряжения, обусловленная сопротивлением деформации кристаллитов, с ростом температуры уменьшается [18].

На деформационной кривой предел текучести разделяет область упругих и пластических деформаций и соответствует напряжению, при котором в полимере начинаются необратимые перестройки структуры и процесс ориентации. В механике полимеров пластическое течение традиционно рассматривают как активационный процесс, зависящий от скорости воздействия, когда приложенное напряжение снижает потенциальный барьер начала перемещения сегментов макромолекул. Количественную связь между пределом текучести **б**<sub>т</sub>, скоростью растяжения È и температурой устанавливает уравнение [19]

$$\sigma_T = \frac{E}{V} + \frac{RT}{V} \ln\left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0}\right),\tag{4}$$

где E — энергия активации пластического течения, V — активационный объем,  $\dot{\epsilon}_0$  — частота атомных колебаний (10<sup>13</sup> с<sup>-1</sup>). Скорость растяже-



**Рис. 10.** Зависимость предела текучести сверхвысокомолекулярного ПЭ от температуры растяжения для пленок, прессованных при 135°С.

ния  $\dot{\varepsilon}$  всегда значительно меньше  $10^{13} \, \mathrm{c}^{-1}$ , и  $\ln \left( \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right)$ имеет отрицательное значение, так что данное уравнение предсказывает линейное снижение предела текучести с ростом температуры (при условии неизменности активационного объема *V*).

Определенный из диаграмм растяжения на рис. 7 предел текучести в зависимости от температуры деформации представлен на рис. 10. Полученная нами для сверхвысокомолекулярного ПЭ зависимость  $\sigma_{T}(T)$  качественно похожа на аналогичную зависимость для изотактического ПП и ПЭ средней молекулярной массы [19]. Предел текучести сверхвысокомолекулярного ПЭ существенно уменьшается при увеличении температуры. Экстраполяция полученной зависимости показывает, что температура деформации, при которой предел текучести равняется нулю, практически равна температуре плавления кристаллической фазы. Таким образом, наличие предела текучести в гибкоцепном ПЭ определяется присутствием кристаллической фазы. Вследствие того, что активационный объем V (объем фрагмента макромолекулы, участвующего в пластическом течении) не является константой материала и возрастает с температурой, график  $\sigma_{T}(T)$  несколько отклоняется от линейного.

При температуре выше комнатной в сверхвысокомолекулярном ПЭ проявляются два основных перехода: релаксационный α-переход, начинающийся при 50–60°С и фазовый переход плавления в диапазоне 115–155°С. Большинство исследователей связывает α-релаксацию с началом колебаний макромолекул в кристаллической фазе ПЭ. На диаграммах растяжения (рис. 7) видно, что для сверхвысокомолекулярного ПЭ разрывное удлинение λ<sub>макс</sub> при температуре деформации 60°С всего в ~1.4 раза больше, чем при комнатной температуре. Это означает, что α-переход не оказывает существенного влияния на деформируемость сверхвысокомолекулярного ПЭ, что отличает его от образцов ПЭ, изученных в работе [4]. Максимальная вытяжка пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ достигается при температуре деформации 135°С ( $\lambda_{\text{макс}} = 22-25$ ), когда кристаллическая фаза частично расплавлена. Повидимому, при данной температуре сильно облегчаются процессы разворачивания складок ламелей и образования микрофибрилл. Макрофибриллы, представляющие собой пучок плотно упакованных микрофибрилл, наблюдаются на электронных фотографиях (рис. 11).

После разрыва и прекращения действия внешней силы в деформированных образцах происходит усадка, и их длина существенно уменьшается. На рис. 12 представлен параметр к (аналогичный параметру к из работы [20]), показывающий долю остаточной необратимой деформации в общей деформации образца. Сложный характер процессов развития деформации в различных условиях (температура, стадия растяжения) влияет на величину остаточной деформации после предельного растяжения образцов.

При повышении температуры деформации от 20 до 100°С, возрастает составляющая деформации, обусловленная разрушением ван-дер-ваальсовых связей, а количество узлов в сетке зацеплений остается практически постоянным, что



**Рис. 11.** Микрофотографии образцов сверхвысокомолекулярного ПЭ, полученных при различных режимах ориентационной вытяжки: а – растяжение без термофиксации ( $\lambda_{\text{макс}} = 22$ ,  $\lambda_{\text{ост}} = 13$ ), б – растяжение с термофиксацией ( $\lambda_{\text{макс}} = 20$ ,  $\lambda_{\text{ост}} = 19$ ).



Рис. 12. Зависимости параметра к от температуры деформации (а) и от кратности растяжения (б).

способствует увеличению доли вязкоупругой деформации. В результате после снятия нагрузки происходит значительная усадка, остаточная деформация образцов, растянутых при этих температурах, невысока и составляет около 0.65 от предельной. По-видимому, дальнейшее повышение температуры приводит к росту пластической деформации вследствие вытягивания части макромолекул из кристаллов, что увеличивает долю остаточной деформации при снятии нагрузки. При температуре деформации выше 115°С происходит значительная ориентационная вытяжка ( $\lambda > 20$ ) всех полимерных цепей, в результате после снятия нагрузки наблюдается наибольшая усадка образцов.

Таким образом, даже при высоких степенях растяжения деформация сверхвысокомолекулярного ПЭ содержит значительную упругую составляющую. В момент разгрузки образца на полимерные цепи начинают действовать силы энтропийной упругости, стремящиеся свернуть вытянутые макромолекулы, что в свою очередь приводит к уменьшению длины растянутых "лопаток". Энтропийная сила, действующая на цепь, пропорциональна расстоянию между ее концами (кратности растяжения) и абсолютной температуре [16, 17], поэтому наибольшая усадка, вызванная действием данной силы, наблюдается при температуре деформации 135°С.

Величина остаточных деформаций  $\lambda_{oct}$  имеет важное значение, так как именно она, а не удлинение в момент разрыва  $\lambda_{\text{макс}}$  определяет степень ориентации волокон и ориентированных пленок. Ранее было установлено, что у образцов ПЭ с  $M_w = 38 \times 10^4$ , растянутых при максимально возможной температуре 118°C до  $\lambda = 18$ , упругая усадка  $\Delta\lambda$  составляет ~2.5, тогда как у сверхвысокомолекулярного ПЭ при температуре деформации 135°C величина  $\Delta\lambda \sim 9$ .

На следующем этапе работы изучали механические свойства при комнатной температуре у пленочных нитей, полученных ориентационной

T <sub>op</sub> , °C	Метод приготовле- ния	$\lambda_{\text{makc}}/\lambda_{\text{oct}}$	<i>Е</i> , МПа	<b>σ</b> <sub>p</sub> , МПа	ε <sub>p</sub> , %	С <sub>кр</sub> , %	cos <sup>2</sup> θ	F <sub>op</sub>
60	А	8.0/5.2	$294\pm 61$	$153\pm15$	$123\pm21$	53	0.633	0.45
60	Б	7.0/6.3	331 ± 16	$202\pm40$	$166\pm27$	55	0.667	0.50
100	Α	8.9/5.7	$346\pm68$	$268\pm20$	$167\pm35$	51	0.720	0.58
100	Б	8.0/7.1	$420\pm82$	$284\pm58$	$156\pm44$	55	0.741	0.61
115	А	10.2/8.5	$525\pm145$	$318\pm44$	$204\pm71$	60	0.773	0.66
115	Б	9.0/8.3	$606 \pm 84$	$337 \pm 41$	$148 \pm 31$	68	0.793	0.69
135	А	22.3/13.1	$741\pm82$	$145\pm26$	$74 \pm 10$	62	0.789	0.68
135	Б	20.0/19.2	$2717 \pm 371$	$231 \pm 25$	$15 \pm 2$	71	0.902	0.85

Таблица 2. Зависимость механических характеристик, степени ориентации и кристалличности пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ от условий растяжения

Примечание.  $T_{op}$  – температура ориентации,  $\lambda_{\text{макс}}$  – кратность ориентационной вытяжки в момент разрыва,  $\lambda_{oct}$  – кратность ориентационной вытяжки после упругой усадки,  $F_{op}$  – фактор ориентации,  $C_{\text{кр}}$  – степень кристалличности, определенная методом РСА.

вытяжкой при разной температуре (табл. 2, метод А). Методом РСА определяли степени ориентации и кристалличности растянутых пленок. Обнаружено, что модуль Юнга монотонно увеличивается с ростом температуры вытяжки, а прочность проходит через максимум при 115°C и затем снижается. Для кристаллизующихся полимеров модуль упругости примерно пропорционален степени кристалличности [21, 22], а прочность при разрыве зависит от разных факторов, наиболее важным из которых является число проходных цепей, соединяющих кристаллиты [14, 15]. В исследованной серии образцы, растянутые при 135°С, имеют самую высокую кратность вытяжки и соответственно высокие степени кристалличности и ориентации, что приводит к росту модуля упругости. Кроме того, при таких больших удлинениях в полимерах значительно увеличивается концентрация молекулярных разрывов [23], что ослабляет образец. При этом в первую очередь разрываются самые натянутые цепи, связывающие кристаллиты. Как следствие, прочность у нитей, полученных при 135°С, ниже, чем у нитей, изготовленных при 115°С.

#### Влияние термофиксации на структуру и механическое поведение ориентированных пленок

Чтобы уменьшить релаксационные процессы в момент разгрузки "лопаток" сверхвысокомолекулярного ПЭ, использовали следующую процедуру (метод Б). При удлинениях чуть меньше разрывных ( $\lambda \approx \lambda_{\text{макс}} - 1$ ) траверсу разрывной машины останавливали и деформируемый образец быстро охлаждали в зажимах до комнатной температуры, чтобы предотвратить усадку и зафиксировать образовавшуюся при растяжении структуру с большим количеством распрямленных методом Б, при всех температурах деформации усадка незначительна ( $\Delta\lambda \sim 0.8$ ), что обеспечивает сохранение полученной при растяжении ориентированной фибриллярной структуры. Без термофиксации в момент прекращения действия растягивающей силы происходит усадка сегментов молекул во внутрифибриллярных неупорядоченных областях, и микрофибриллы слабо ориентируются вдоль оси деформации (рис. 11).

По сравнению с ориентированными пленками из серии А образцы, подвергнутые термофиксации, имеют более высокую степень кристалличности  $C_{\rm kp}$  и фактор ориентации  $F_{\rm op}$  (табл. 2), а также больший размер кристаллитов в направлении 002 (18 и 22 нм соответственно). Это свидетельствует о том, что при резком охлаждении вытянутых пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ, находящихся в поле механических напряжений, в них интенсивно идет процесс ориентационной кристаллизации, причем образующиеся кристаллы ориентированы с-осью в направлении действующей силы. Наибольший прирост С<sub>кр</sub> и F<sub>ор</sub> наблюдается для пленок, растянутых при максимальной температуре (135°С), при которой кристаллизация межламелярных прослоек проходит с наибольшей скоростью. У таких пленок термофиксация приводит к росту модуля упругости почти в 4 раза и существенному увеличению прочности.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучена деформация пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ со средневязкостной молекулярной массой 4.3 × 10<sup>6</sup> в зависимости от режима термообработки и условий растяжения. Установлено, что при температуре монолитизации T < 120°C в прессованных пленках в значительной степени сохраняется морфология реакторного порошка, лля которой характерно высокое солержание кристаллической фазы, состоящей из КВЦ. В межкристаллитных прослойках КВЦ находятся главным образом распрямленные проходные молекулы с небольшим количеством складок и петель. Рекристаллизация при  $T > 145^{\circ}$ С приводит к снижению обшей степени кристалличности, образованию КСШ и сильному перепутыванию цепей в неупорядоченно зоне, что снижает предельную кратность вытягивания таких пленок. Пленки, полученные монолитизацией при 120-140°C, имеют комбинированную структуру. Предельная кратность растяжения пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ увеличивается с повышением температуры вытягивания, достигая максимального значения вблизи температуры плавления (135°С). Вытянутые "лопатки" имеют ориентированную микрофибриллярную структуру. После разгрузки образцов сверхвысокомолекулярного ПЭ происходит значительная усадка, вызывающая снижение предельной кратности вытяжки и разориентацию молекулярных цепей. Термофиксация (резкое охлаждение образца с закрепленными концами) позволяет зафиксировать структуру с большим количеством выпрямленных сегментов молекул. Увеличение фактора ориентации и степени кристалличности ориентированных пленочных нитей приводит к росту их механических показателей.

В заключение выражаем благодарность В.П. Галицыну за любезно предоставленные образцы реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН (тема 45).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Гуль В.Е., Кулезнёв В.Н.* Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1972.
- 2. *Бартенев Г.М.* Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
- Enikolopian N.S., Akopian E.L., Styrikovitch N.M., Ketchekian A.S., Nikolskii V.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1987. V. 25. № 6. P. 1203.
- Antipov E.M., Artamonova S.D., Samusenko I.V., Pelzbauer Z. // J. Macromol. Sci., Phys. 1991. V. 30. № 3. P. 245.

- 5. Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.И., Печенкин А.Д., Бухгалтер В.И., Поляков А.В. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. Л.: Химия, 1982.
- 6. *Пахомов П.М., Галицын В.П., Хижняк С.Д., Чмель А.Е.* Высокопрочные и высокомодульные полимерные волокна. Тверь: Тверской гос. ун-т, 2012.
- Ozerin A.N., Ivanchev S.S., Chvalun S.N., Aulov V.A., Ivancheva N.I., Bakeev N.F. // Polymer Science A. 2012. V. 54. № 12. P. 950.
- 8. Иванчев С.С., Руппель Е.И., Озерин А.Н. // Докл. РАН. 2016. Т. 468. № 5. С. 538.
- 9. Мясникова Л.П., Варюхин В.Н., Марихин В.А., Дроботько В.Ф., Письменова Н.Е., Терехов С.А. // Физика и техника высоких давлений. 2017. Т. 27. № 1. С. 7.
- 10. Hermans P.H., Weidinger A. // Makromolek. Chem., Macromol. Chem. Phys. 1961. V. 44. № 1. P. 24.
- Ситникова В.Е., Хижняк С.Д., Курындин И.С., Ельяшевич Г.К., Пахомов П.М. // Вест. ТвГУ. Сер. Химия. 2013. Вып. 16. С. 106.
- Байдакова М.В., Дороватовский П.В., Зубавичус Я.В., Иванькова Е.М., Иванчев С.С., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Яговкина М.А. // Физика тв. тела. 2018. Т. 60. № 9. С. 1847.
- Aulov V.A., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Makarov S.V., Kuchkina I.O., Pantyukhin A.A., Bakeev N.F., Pavlov Yu.S. // Polymer Science A. 2004. V. 46. № 6. P. 620.
- 14. *Марихин В.А., Мясникова Л.П.* Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
- 15. *Oleinik E.F.* // Polymer Science C. 2003. V. 45. № 12. P. 17.
- Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976.
- 17. *Treloar L.R.G.* Introduction to Polymer Science. London: Wikeham Publ. LTD, 1970.
- Hong K., Strobl G. // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 5. P. 483.
- Hartmann B., Lee G.F., Wong W. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 11. P. 823.
- 20. *Garishin O.K., Gerasin V.A., Guseva M.A.* // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 12. P. 1187.
- 21. *Peacock A.J., Mandelkern L.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 11. P. 1917.
- 22. Kennedy M.A., Peacock A.J., Mandelkern L. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 19. P. 5297.
- Цобкалло Е.С., Корсуков В.Е., Сталевич А.М., Савицкий А.В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. Р. 1100.

2021

Nº 3

## === СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ==

УДК 541.64:536.628.3

# ПАРАМЕТРЫ СТЕКЛОВАНИЯ В ИЗОПРЕНОВЫХ КАУЧУКАХ ПО ДАННЫМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

© 2021 г. Н. Махиянов<sup>а,\*</sup>, М. Н. Хасанов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Публичное акционерное общество "Нижнекамскнефтехим" (группа компаний ТАИФ) 423574 Нижнекамск, Соболековская ул., 23, Россия \*e-mail: nail-nk@rambler.ru Поступила в редакцию 14.06.2020 г. После доработки 12.11.2020 г. Принята к публикации 26.11.2020 г.

Методами ДСК, спектроскопии ЯМР (700 МГц) и ГПХ исследованы натуральные и синтетические, полученные на титан-, неодим- и гадолинийсодержащих каталитических системах, изопреновые каучуки. По термограммам ДСК определены значения таких параметров стеклования, как температура и ширина перехода, скачок теплоемкости. Рассмотрена зависимость температуры перехода от конфигурационно-изомерного состава полиизопренов с высоким содержанием *цис*-звеньев. Указано на недопустимость использования натуральных каучуков в качестве количественного эталона, соответствующего реперной позиции "полностью (100%) *цис*-полиизопрена" с самым низким значением температуры перехода, при рассмотрении зависимости от изомерного состава.

DOI: 10.31857/S2308112021030093

#### введение

Исследование стеклования в диеновых полимерах актуально прежде всего с практической точки зрения. Во-первых, температура перехода  $T_a$ и для натурального каучука, и для синтетических диеновых каучуков достигает -100°С. Для соответствующих вулканизатов величины Т<sub>е</sub> выше, что ухудшает свойства шин и резинотехнических материалов в условиях умеренных и северных широт. Поэтому проблема определения и предсказания величины Т<sub>е</sub> приобретает статус прогнозирования потребительских свойств промышленного продукта. Во-вторых, диеновые полимеры удобная модель для исследования стеклования. Параметры перехода зависят от структуры, а известные способы полимеризации диенов позволяют широко варьировать изомерный состав. И в данном случае диеновые полимеры – информативный объект для построения зависимостей типа "структура-свойства".

Интерес к стеклованию полимеров не ослабевает [1–8]. Этому способствует рост возможностей экспериментальных и расчетных методов исследования. Между тем, меняются и(или) ужесточаются современные требования к используемым материалам. Все это диктует необходимость дополнения и уточнения количественных соотношений "структура–свойства". Изложенное выше касается и таких представителей диеновых полимеров, как натуральный каучук и его синтетический аналог - полиизопрен с высоким содержанием цис-звеньев (СКИ). Известна зависимость T<sub>g</sub> от изомерного состава для продуктов анионной полимеризации изопрена [9-13]. Но при исследовании стеклования в натуральном каучуке и СКИ [11, 14-34], почти во всех случаях (табл. 1) были изучены единичные образцы. Структурный диапазон, соответствующий изомерному составу изопреновых каучуков, оставался как бы выпавшим за пределы внимания. Вместе с тем, обращение к промышленным образцам, в дополнение к очевидной практической значимости, позволяет также и упростить проблему. Молекулярные характеристики натурального каучука и СКИ близки, а молекулярные массы высокие (до 400000 и более). Поэтому из возможных факторов влияния на T<sub>g</sub> можно исключить ММР, разветвленность и терминальные участки. Также вследствие низкой скорости термической кристаллизации иис-полиизопрена воздействием этого явления на стеклование можно пренебречь.

Благодаря информативности, точности, скорости анализа, простоте основных этапов измерения и небольшой ( $\leq 10$  мг) массе исследуемой пробы при изучении температурных переходов в полимерах популярен метод ДСК. Но в большинстве случаев исследование стеклования методом ДСК сводится к рассмотрению величины  $T_g$ . Ши-

# МАХИЯНОВ, ХАСАНОВ

Таблица 1. Параметры стеклования (метод ДСК) в изопреновых каучуках по данным работ [11, 14–34]

	<u> </u>			· -			-
Литература	Мономер	оные звены	я, мол. %	Нагревание,	T °C	$\Delta T_g$ ,	$\Delta C_p$ ,
	цис-	транс-	3,4-	град/мин	rg, C	град	Дж/(г град)
[11]	~100	_	_	0	$T_g^{mp} = -71 \pm 1$		-
[14]	98	1.5	0.5	20	$T_{g}^{mp} = -64$	4.0	_
[15]	~100	—	_	10	-60	_	_
	~97	—	_	_	-58	—	-
	~93	_	_	—	-56	_	-
[16]	~100	—	_	10	-69	—	-
[17]	~100	—	_	20	$T_g^f = -66.9 \pm 0.1, T_g^{mp} = -65.0 \pm 0.2$	3.8	$0.435 \pm 0.029$
	97-98	—	_	—	$T_g^f = -65.4 \pm 0.2, T_g^{mp} = -63.4 \pm 0.3$	4.0	$0.461 \pm 0.017$
[18]	~100	_	_	20	$T_g^f = -66.4 \pm 0.2$	_	-
[19]	~100	—	—	5	$T_g^f = -69.5 \pm 0.1$	_	-
[20]	92	5	3	5	-60	_	_
[21]	97	2	1	20	$T_{g}^{e} = -58$	6.0	_
[22]	92	5	3	5	-62	_	_
[23]	~100	—	—	10	$-62.2 \pm 0.1$	_	-
[24]	~100	—	_	10	$T_g^{mp} = -62.8, T_i = -62.5$	—	0.670
	~100	—	_	20	$T_g^f = -61.4, T_g^{mp} = -59.5, T_i = -59.0$	3.8	-
	97–98	_	_	20	$T_g^f = -60.7, T_g^{mp} = -58.0, T_i = -58.2$	5.4	_
[25]	~100	—	_	20	$T_g^{mp} = -62.3$	_	_
	97	—	_	10	$T_g^{mp} = -55.5$	_	-
[26]	~100	—	_	10	$T_g^i = -6463$	_	-
[27]	~96	—	_	10	-66.1	—	-
[28]	~100	—	_	10	-63.3	—	-
	98.0	1.5	0.5	—	-63.1	—	—
	97.5	0.3	2.2	—	-61.4	—	-
	97.0	0.0	3.0	_	-60.3	_	-
[29]	98.3	—	_	10	-65.3	_	-
	98.8	—	_	—	-64.4	—	_
	-	—	_	—	-64.6	_	_
	99.2	—	_	—	-64.9	_	-
[30]	~100	—	_	10	$T_g^f = -66, T_g^{mp} = -64$	4.0	0.530
[31]	~92	5.8-7.4	1.8-0.6	10	$T_g^{mp} = -64.063.6$	—	-
[32]	94.5	5.5	0	10	-65	—	-
[33]	~100	—	—	10	-70	—	-
[34]	~100		—	5	$T_g^f = -66.9 \pm 0.3$	—	—

рина перехода  $\Delta T_g$  и скачок теплоемкости  $\Delta C_p$ , информацию о которых содержит термограмма ДСК, остаются без внимания (табл. 1). В настоящей работе предпринята попытка устранить этот пробел, поскольку и  $\Delta T_g$ , и  $\Delta C_p$  – величины, отражающие природу стеклования.

Цель работы — определение  $T_g$ ,  $\Delta T_g$  и  $\Delta C_p$  изопреновых каучуков методом ДСК, а также зависимости этих величин от структуры.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали каучуки, полученные на различных каталитических системах, таких как "титановой" (СКИ-3 – ПАО "Нижнекамскнефтехим", ОАО "Синтезкаучук" Стерлитамак и ОАО "Тольяттисинтезкаучук"; Nipol-IR-2200; Natsyn-2200; Aldrich-18,214-1), "неодимовой" (СКИ-5) и "гадолиниевой" (СКИ-Gd) производства ОАО "Синтезкаучук", а также различные марки натурального каучука (табл. 2, образцы 1-8). Содержание цис-, транс- и 3,4-звеньев определяли спектроскопией ЯМР [35]. Спектры снимали на приборе "Bruker-Avance-III-HD-700" с магнитным полем 16.4 Тл (частота Лармора при резонансе на ядрах  ${}^{13}C - 176$  МГц, на протонах – 700 МГц). Условия съемки спектров соответствовали требованиям для количественных измерений [36].

Измерения методом ГПХ осуществляли на приборе "Alliance-GPCV-2000 Waters" (раствор в толуоле.  $T = 55^{\circ}$ С, четыре колонки на  $10^2 - 10^7$  г/моль. рефрактометрический детектор). Прибор калибровали по полистирольным стандартам — образцам с узкими ( $D \le 1.1$ ) MMP и значениями MM, перекрывающими диапазон от  $5 \times 10^2$  до  $9 \times 10^6$ . Калибровочные зависимости строили по коэффициентам Куна-Марка-Хаувинка-Сакурады: для растворов ПС в толуоле  $a = 0.720, K = 0.0923 \times$  $\times 10^{-3}$  дл/г [37] и для растворов каучука в толуоле  $a = 0.740, K = 0.174 \times 10^{-3}$  дл/г [38]. Метод ГПХ, так же как и ранее в работе [28], показал, что натуральный каучук и СКИ имеют среднечисленные  $M \sim 350 \times 10^3$ . При двух-трехфункциональных разветвлениях в макромолекуле [39] это позволяет оценить протяженность линейных участков цепи величиной не менее 500-800 мономерных звеньев, что соответствует значениям  $M = (35-55) \times 10^3$ . Для *цис*-полиизопренов известно, что, начиная со значений ММ уровня 15 × 10<sup>3</sup>, *T<sub>g</sub>* перестает изменяться с протяженностью цепи [9, 10, 40]. Следовательно, как и предполагалось выше, при рассмотрении влияющих на  $T_g$  факторов молекулярные параметры можно исключить.

Термограммы получали на приборе ДСК "Netzsch-DSC-204F1-Phoenix". Пробы каучуков дискообразной формы массой ~10 мг запечатывали в алюминиевые тигли. Инертный газ – аргон. Программа эксперимента была следующей: проводили нагревание со скоростью 20 град/мин до 100°С и выдерживали в течение 3 мин; охлаждение со скоростью 10 град/мин осуществляли до – 130°С и также выдерживали 3 мин; повторное нагревание вели до 50°С со скоростью 5 град/мин. Такая скорость нагревания позволяет выдерживать достаточно высокое отношение сигнал/шум в термограммах; исключить высокие температурные градиенты в пробе; уменьшить влияние скорости сканирования при калибровке прибора по стандартным веществам. Здесь следует учесть, что исследований цис-полиизопренов при нагревании со скоростью 5 град/мин проведено заметно меньше по сравнению со скоростью сканирования 10 и 20 град/мин (см. табл. 1).

Для определения параметров перехода по участку термограммы для повторного нагревания использовали различные графические способы [41–43]. Начальная  $T_g^f$  и конечная  $T_g^e$  точки перехода соответствуют пересечениям касательной к наклонному участку термограммы с экстраполированными базовыми линиями. Ширину перехода определяли, как  $\Delta T_g = T_g^e - T_g^f$ . Величина  $T_g^{mp}$  относится к точке пересечения наклонного vчастка кривой ДСК с прямой линией, равноудаленной от верхней и нижней экстраполированных базовых линий термограммы. По положению точки "перегиба" на кривой ДСК в области перехода стеклования находили величину  $T_g^i$ ; это соответствует максимуму первой производной функции зависимости теплового потока от температуры. Значение  $\Delta C_p$  соответствует разнице положений точек пересечения вертикали, проведенной через температуру  $T_g^{mp}$ , с экстраполиро-ванными базовыми линиями. Для каждого образца проводили не менее пяти параллельных измерений. Учитывая чувствительность ДСК к особенностям структуры, состава исследуемого вещества и малую навеску, для соблюдения условий воспроизводимости измерений пробы отбирали с глубины не менее 1 см и в пределах объема образца, сопоставимых с объемом пробы.

При температурной калибровке прибора ДСК использовали индий, олово, висмут, цинк и ртуть (позиция 6.239.2–91.300 каталога "Netzsch"), бидистиллированную воду (ТУ 6-09-2502-77) и октан (CAS 111-65-9) в качестве стандартных веществ. По результатам калибровочных измерений составили линейный график, который можно экстраполировать на температурную область стеклования изучаемых каучуков. Термическое запаздывание в этой области не превышало 0.5°. Калибровку по тепловому потоку осуществляли по переходам плавления циклогексана (CAS 110-82-7), додекана (CAS 112-40-3) и тетрагидрофурана (CAS 109-99-9). Значения температуры

2021

Nº 3

# МАХИЯНОВ, ХАСАНОВ

Таблица 2. Параметры стеклования (ДСК, 5 град/мин) и структура (ЯМР, 700 МГц) изопреновых каучуков

Обра-	Марка	Мономер	оные звень	я, мол. %	Параметры перехода стеклования					
зец, №		цис-	транс-	3,4-	$T_g^f$ , °C	$T_g^{mp}, {}^{\circ}\mathrm{C}$	$T_g^i$ , °C	$\Delta T_{g}$ , град	Δ <i>C<sub>p</sub></i> , Дж/(г град)	
1	SVR-20	~100.0	0	0	$-67.1 \pm 0.1$	$-65.1 \pm 0.1$	$-63.6 \pm 0.1$	$4.3\pm0.2$	$0.45\pm0.02$	
2	SVR-3L	~100.0	0	0	$-66.7\pm0.1$	$-64.4 \pm 0.2$	$-63.2\pm0.2$	$4.7\pm0.2$	$0.43\pm0.01$	
3	RSS	~100.0	0	0	$-66.9\pm0.1$	$-64.8\pm0.1$	$-63.2\pm0.1$	$4.3\pm0.1$	$0.46 \pm 0.01$	
4	STR-20	~100.0	0	0	$-66.7\pm0.2$	$-64.4\pm0.1$	$-63.2\pm0.2$	$4.6\pm0.2$	$0.48\pm0.01$	
5	STR-20BD	~100.0	0	0	$-66.3\pm0.2$	$-64.2\pm0.1$	$-63.1\pm0.1$	$4.4\pm0.2$	$0.45\pm0.01$	
6	SIR-20	~100.0	0	0	$-66.2\pm0.1$	$-63.9\pm0.1$	$-62.9\pm0.1$	$4.4\pm0.2$	$0.43\pm0.02$	
7	SMR-GP	~100.0	0	0	$-66.6\pm0.2$	$-64.3\pm0.1$	$-62.9\pm0.1$	$4.6\pm0.2$	$0.46\pm0.02$	
8	SIR-20-SFL	~100.0	0	0	$-66.4\pm0$	$-64.3\pm0.1$	$-62.9\pm0.2$	$4.4\pm0.1$	$0.44\pm0.01$	
9	СКИ-3	98.0	1.6	0.4	$-66.4\pm0.1$	$-64.2\pm0$	$-63.2\pm0.2$	$4.4\pm0.1$	$0.45\pm0.01$	
10	(Стерлитамак)	98.1	1.4	0.5	$-66.3\pm0.1$	$-64.3\pm0.1$	$-63.1\pm0.1$	$4.2\pm0.1$	$0.45\pm0.01$	
11	»	97.6	1.7	0.7	$-66.4\pm0.1$	$-64.3\pm0.1$	$-63.1\pm0.1$	$4.4\pm0.1$	$0.47\pm0$	
12	»	97.5	1.8	0.7	$-66.6\pm0.2$	$-64.4 \pm 0.2$	$-63.1\pm0.1$	$4.3\pm0.2$	$0.47\pm0.01$	
13	*	98.1	1.4	0.5	$-66.3\pm0.2$	$-64.2\pm0.1$	$-63.1\pm0.1$	$4.3\pm0.2$	$0.43\pm0.02$	
14	СКИ-3	97.9	1.5	0.6	$-66.7\pm0.1$	$-64.6\pm0.1$	$-63.3\pm0.1$	$4.2\pm0.2$	$0.45\pm0.01$	
15	(Нижнекамск)	98.3	1.3	0.4	$-66.4\pm0.1$	$-64.4\pm0.1$	$-63.3\pm0.1$	$4.0\pm0.2$	$0.43\pm0.01$	
16	»	98.4	1.2	0.4	$-66.5\pm0.2$	$-64.5\pm0.1$	$-63.3\pm0.0$	$4.4\pm0.2$	$0.45\pm0.01$	
17	»	98.0	1.5	0.5	$-66.5\pm0.1$	$-64.6\pm0.1$	$-63.2\pm0.2$	$4.3\pm0.1$	$0.45\pm0.02$	
18	*	98.1	1.5	0.4	$-66.8\pm0.2$	$-64.6\pm0.2$	$-63.2\pm0.1$	$4.2\pm0.1$	$0.45\pm0.01$	
19	*	98.2	1.3	0.5	$-66.7\pm0.1$	$-64.9\pm0.1$	$-63.2\pm0.1$	$4.0\pm0.2$	$0.45\pm0.01$	
20	*	98.4	1.2	0.4	$-66.8\pm0.1$	$-64.9\pm0.1$	$-63.2\pm0.1$	$4.0\pm0.2$	$0.45\pm0.01$	
21	*	98.3	1.2	0.5	$-66.6\pm0.2$	$-64.5\pm0.1$	$-63.1\pm0.1$	$4.0\pm0.2$	$0.43\pm0.01$	
22	*	98.2	1.3	0.5	$-66.5\pm0.1$	$-64.5\pm0.1$	$-63.1\pm0.1$	$4.2\pm0.1$	$0.44\pm0.01$	
23	*	97.9	1.6	0.5	$-66.3\pm0.1$	$-64.4\pm0.1$	$-63.1\pm0.1$	$4.2\pm0.2$	$0.43\pm0.01$	
24	*	98.2	1.3	0.5	$-66.2\pm0.1$	$-64.2\pm0.1$	$-63.0\pm0.1$	$4.4\pm0.1$	$0.43\pm0.02$	
25	СКИ-3 (Тольятти)	97.7	1.6	0.7	$-66.4 \pm 0.1$	$-64.3 \pm 0.2$	$-63.2 \pm 0.1$	4.1 ± 0.2	$0.43\pm0.01$	
26	Aldrich-18.214-1	98.2	1.2	0.6	$-66.5\pm0.1$	$-64.1\pm0.1$	$-63.1\pm0.1$	$4.4\pm0.2$	$0.45\pm0.02$	
27	Nipol-JR-2200	98.3	1.2	0.5	$-66.4\pm0.2$	$-64.4\pm0.1$	$-63.1 \pm 0.1$	$4.2\pm0.2$	$0.44 \pm 0.01$	
28	Natsyn-2200	98.0	1.4	0.6	$-66.3\pm0.2$	$-64.1 \pm 0.2$	$-63.1 \pm 0.1$	$3.8\pm0.2$	$0.44 \pm 0.02$	
29	CKИ-Gd	98.6	0.3	1.1	$-66.4 \pm 0.2$	$-64.3 \pm 0.2$	$-63.1\pm0.1$	$4.2\pm0.1$	$0.46 \pm 0.01$	
30	»	98.8	0.2	1.0	$-66.5\pm0.4$	$-64.0\pm0.1$	$-63.0\pm0.1$	$4.0\pm0.1$	$0.46 \pm 0.01$	
31	СКИ-5	97.7	0.4	1.9	$-65.8\pm0.2$	$-63.7 \pm 0.2$	$-62.8\pm0.1$	$4.2\pm0.1$	$0.44 \pm 0.01$	
	(Стерлитамак)									
32	»	97.6	0.4	2.0	$-65.6\pm0.3$	$-63.4\pm0.1$	$-62.7\pm0.1$	$4.4\pm0.1$	$0.47\pm0.02$	
33	»	97.1	0.6	2.3	$-65.5\pm0.2$	$-63.2\pm0.1$	$-62.1\pm0.2$	$4.5\pm0.2$	$0.45\pm0.02$	



**Рис. 1.** Температура стеклования  $T_g^{mp}$  изопреновых каучуков, определенная методом ДСК (прибор "Netzsch-DSC-204F1-Phoenix", 5 град/мин), в зависимости от содержания 3,4-звеньев.

плавления этих веществ лежат в области от -108.4 до  $6.5^{\circ}$ С и перекрывают область перехода. Чувствительность по тепловому потоку (коэффициент пропорциональности между площадью пика плавления и энтальпией) линейно уменьшалась при снижении температуры со скоростью 0.06%/град.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдаемые в ряде случаев расхождения литературных и полученных данных (табл. 1 и 2) обусловлены влиянием на  $T_g$  способа калибровки, скорости нагревания, особенностей используемого прибора и других условий эксперимента. В то же время можно указать на близкие результаты недавних исследований [30, 34]. Для большинства случаев определения T<sub>g</sub> случайные погрешности составляют 0.1 град, а это на порядок ниже по сравнению с диапазоном изменения Т<sub>g</sub> (1.5-1.6 град), позволяя тем самым утверждать, что полученная картина близка к реальной тенденции. При этом следует учесть, что 3,4-звенья с их объемной боковой привеской с двойной связью усиливают межмолекулярные взаимодействия [9, 10, 12, 13]. Данные табл. 2, с учетом влияния 3,4-звеньев на величину Tg, представлены графической зависимостью на рис. 1. Для всех трех вариантов определения  $T_g$  характер зависимости одинаковый. Попытка построить зависимость от содержания *цис*-звеньев (или от суммы величин *транс*и 3,4-звеньев) дает такую же, как и на рис. 1, картину, но смещенную пропорционально величине содержания *транс*-звеньев. Влияние *транс*-звеньев на процесс стеклования СКИ слабое и завуалировано 3,4-звеньями.

При содержании 3,4-звеньев  $\geq 1\%$  величина  $T_g$ начинает повышаться. Но для натурального каучука и "титановых" СКИ, расположенных ниже этого рубежа, прослеживаются две тенденции. Первая из них – ожидаемая, с учетом фактора влияния изомерного состава на Tg. Совпадают, в пределах погрешности измерений, значения Т<sub>е</sub> при различных графических способах определения для пар (2 и 4; 7 и 8; 14 и 17; 16 и 27; 17 и 23; 19 и 20; 23 и 25; 24 и 27; 26 и 28), троек (11, 12 и 25; 10, 13 и 15), четверок (9, 10, 13 и 23; 10, 13, 24 и 27) и даже пятерок (9, 10, 13, 24 и 28; 15, 16, 21, 22 и 27) образцов с одинаковым изомерным составом. Вместе с тем, для других образцов натурального каучука и СКИ с близким изомерным составом можно видеть заметный разброс значений T<sub>g</sub>.

Исследование широкого набора образцов как натурального каучука, так и СКИ позволило выявить случаи, когда значения  $T_g$  для СКИ ниже по сравнению с натуральным каучуком (табл. 2; рис. 1). Это свидетельствует о том, что натуральный каучук нельзя рассматривать в качестве количественного эталона, соответствующего реперной позиции "полностью (100%) цис-полиизопрена", заведомо имеющего самую низкую  $T_g$  (как это предлагалось в работах [11, 19]).

Одной из причин расхождения значений Т<sub>е</sub> для образцов одинакового изомерного состава может быть влияние неполиизопреновых компонентов каучука. В случае СКИ это антиоксидант, антиагломератор, влага, олигомеры, остатки растворителя, мономера, катализатора и дезактиватора, что в сумме составляет не менее 1.5–2.0%. В натуральном каучуке неполиизопреновой части еще больше (5-7%); она представлена липидами, протеинами, углеводами и многими другими веществами [44]. Также в макромолекулах натурального каучука обнаруживаются встроенные эпоксидные, карбонильные и прочие структуры [44, 45]. Содержание этих компонентов зависит от марки, сорта, генома натурального каучука и от климатических условий [46, 47]. Очевидно, состав и содержание неполиизопреновых компонентов в каучуках, полученных в различных условиях, могут отличаться.

Другая возможная причина расхождения значений  $T_{g}$  для образцов с одинаковым изомерным составом – нарушения пространственной однородности (гомогенности). В СКИ при выделении из полимеризата и сушке образуются пустоты, воздушные пузырьки. Натуральный каучук содержит пустоты и механические примеси. Такие нарушения гомогенности изменяют плотность, теплоемкость и теплопроводность, влияя тем самым на стеклование. Известно о влиянии пустот в полимерах при определении T<sub>g</sub> методами дифференциального термического анализа [48], дилатометрии [49] и термомеханического анализа [50]. Также для пробы с пустотами ухудшается контакт с поверхностью тигля, что искажает результаты измерений [24]. Объем пробы в ДСК меньше по сравнению с другими методами, и можно ожидать большего влияния указанных факторов. В зависимости от условий полимеризации, выделения, сушки и хранения содержание пустот даже в однотипных каучуках может различаться. Итак, неполиизопреновая составляющая и нарушения гомогенности влияют на физические свойства пробы и, следовательно, на стеклование. Поэтому для каучуков с одинаковым изомерным составом, но различными технологией получения и условиями хранения параметры стеклования могут отличаться. Это подтверждают результаты измерений, представленные в данной работе (табл. 2; рис. 1).

Литературные данные, касающиеся роли неполиизопреновой составляющей, противоречивы. Так, D.R. Burfield и K.-L. Lim [17] сообщают, что очистка депротеинизированного натурального каучука и СКИ переосаждением из толуола не оказали влияния на  $T_g$ . M.J.R. Loadman [19] утверждает, что  $T_g$  – одинаковые для различных марок натурального каучука и неполиизопреновая составляющая не влияет на величину  $T_{o}$ . В то же время, Ү. Shimomura с соавторами [15] обнаружили, что после экстракции ацетоном образцов гевеи и гваюлы значения Tg повысились. Измерения D.R. Burfield с соавторами [18], проведенные в таких же условиях, что и ранее [17] для депротеинизированного образца натурального каучука, дали более высокое значение  $T_g$ . S. Kawahara c coавторами [23] получили при разных способах обработки натурального каучука разброс для T<sub>g</sub> в пределах градуса.

Изменения теплофизических свойств пробы влияют на наклон касательных к базовым линиям термограммы ДСК. На  $T_g^i$  наклон этих касательных не влияет. Но при графическом определении величин  $T_g^f$  и  $T_g^{mp}$  используются касательные к базовым линиям: в первом случае для определения наклона одной базовой линии, а во втором – обеих. Поэтому влияние неполиизопреновой составляющей и нарушений гомогенности должно расти в ряду:  $T_g^i$ ,  $T_g^f$ ,  $T_g^{mp}$ . Данные табл. 2 подтверждают это: разброс значений  $T_g$  для образцов с близким изомерным составом минимален в случае  $T_g^i$ , для величины  $T_g^f$  этот разброс шире, а в случае  $T_g^{mp}$  – максимален.

Сравним разбросы значений  $T_g$  для натурального каучука и группы близких по изомерному составу "титановых" СКИ с содержанием 3,4- и *цис*-звеньев в пределах 0.4–0.5 и 98.2–98.4% соответственно (образцы 15, 16, 19–22, 24 и 27). Если для натурального каучука разбросы в ряду  $T_g^i$ ,  $T_g^f$ ,  $T_g^{mp}$  составили 0.7, 0.9 и 1.2 град соответственно, то для СКИ они меньше – 0.3, 0.6 и 0.7 град. Это свидетельствует о бо́льшем влиянии на  $T_g$  неполиизопреновой составлящей и нарушении гомогенности в случае натурального каучука по сравнению со СКИ.

Рубеж при содержании 3,4-звеньев  $v \sim 1\%$ , начиная с которого проявляется зависимость  $T_g = f(v)$ , позволяет оценить размер кинетического сегмента. С учетом влияния 3,4-звеньев на межмолекулярное взаимодействие и при допущении четырех степеней свободы это соответствует размеру порядка 20–25 мономерных звеньев. Но такое значение следует воспринимать с оговорками. Во-первых,

зависимость от изомерного состава может компенсироваться влиянием неполиизопреновой части и нарушений гомогенности. Во-вторых, для изопреновых каучуков даже при 60–70 звеньях между сшивками  $T_g$  заметно (на 10 град) выше по сравнению с несшитым каучуком [51]. Поэтому размер сегмента в 20–25 звеньев необходимо воспринимать как минимальную возможную величину.

Случайная погрешность определения  $\Delta T_g$  выше по сравнению с  $T_g$  и находится на уровне 0.2 град (табл. 2). Этого следовало ожидать, учитывая необходимость определения  $T_g^e$  и  $T_g^f$ , и, соответственно, бо́льших графических построений. Переходы в случае натурального каучука несколько шире по сравнению с СКИ, что можно объяснить повышенным содержанием неполиизопреновой составляющей. Зависимости  $\Delta T_g$  от изомерного состава СКИ не наблюдается.

Величина  $\Delta T_g$  обозначает температурную область в окрестности  $T_g$ , где резко изменяются физические свойства (в методе ДСК — теплоемкость). В показатель  $\Delta T_g$  вносит (наряду с условиями эксперимента ДСК) свой вклад величина  $\delta T_g$ , имеющая "...смысл полосы температуры, в которой действительно происходит стеклование..." [7]. Соотношение между этими величинами предлагается в виде [17, 52]:

$$\delta T_g = \Delta T_g/2, \tag{1}$$

но в других работах [53] предполагается, что полоса  $\delta T_g$  ýже:

$$\delta T_{\sigma} = 0.68 \Delta T_{\sigma} / 2.5 \tag{2}$$

Для величины  $\delta T_g$  по результатам табл. 2 формула (1) дает 1.9-2.4 град, а формула (2) 1.0-1.3 град. Сравним эти значения с расчетными, полученными на основе теоретических представлений о стекловании [7]. Так, из соотношения  $\delta T_g = C_2/C_1$ , где эмпирические параметры  $C_2$  и  $C_1$  уравнения Вильямса-Ландела-Ферри приняты для цис-полиизопрена равными 54 и 38 соответственно, получается значение 1.4 град. Для модели делокализованнных атомов в обзоре [7] приводится соотношение  $\delta T_g = f_g T_g / \ln(1/f_g)$ , где доля флуктуационного объема, замороженного при стекловании, для *цис*-полиизопрена указана как  $f_g = 0.026$ . Для величин  $T_g^i$  и  $T_g^{mp}$ , указанных в табл. 2, это дает значения  $\delta T_g$  в диапазоне 1.48–1.50 град. Видно, что расчетные значения близки к экспериментальным, выведенным для данных табл. 2 по формулам (1) и (2).

Значения  $\Delta C_p$  в табл. 2 варьируются в пределах 0.430—0.480 Дж/(г град), что согласуется с литературными данными ДСК [17] и адиабатической калориметрии [54—57]. В то же время, необходимо указать на расхождение с результатами ДСК [24, 30]. Здесь надо учесть детали определения  $\Delta C_p$  по термограмме ДСК. В настоящей работе были использованы точки пересечения вертикали, проведенной через температуру  $T_g^{mp}$ , с экстраполированными базовыми линиями. Авторы работ [24, 30] применяли другие методики. Так, А.К. Sircar с соавторами [24] определяли  $\Delta C_p$  без экстраполяции базовых линий; М. Huang с соавторами [30] в качестве второй точки выбрали вершину релаксационного пика. В обоих этих случаях значение  $\Delta C_p$  завышается.

При средней погрешности 0.013 Дж/(г град) разброс для  $\Delta C_p$  составил 0.050 Дж/(г град). Но зависимости  $\Delta C_p$  от изомерного состава не наблюдается. Можно предположить две причины этого. С одной стороны, изменение количества структурных дефектов цепи может оказаться недостаточным для влияния на возможные вклады в  $\Delta C_p$ . С другой стороны, картина влияния структурных дефектов может "смазываться", в силу графического способа определения  $\Delta C_p$ , эффектом неполиизопреновой составляющей и нарушений гомогенности образцов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для широкого набора образцов натурального каучука и СКИ методом ДСК при скорости нагревания 5 град/мин определены значения  $T_{g}$ ,  $\Delta T_{g}$  и  $\Delta C_{p}$ .

В ряде случаев для каучуков СКИ с близким изомерным составом прослеживается разница значений  $T_g$ . Это может быть обусловлено влиянием условий полимеризации и хранения каучуков. Разброс значений температуры перехода в изученных марках натурального каучука достигает 1.2 град, что на порядок больше случайной погрешности. Для некоторых образцов натурального каучука значения  $T_g$  оказались выше, чем для СКИ. Поэтому рассматривать натуральный каучук как "полностью *цис*-полиизопрен с самым низким значением  $T'_g$  при исследовании зависимости  $T_g$  от изомерного состава некорректно.

Зависимость  $T_g$  от содержания 3,4-звеньев начинает проявляться с рубежа примерно 1%, что позволяет, с учетом влияния межмолекулярных взаимодействий на стеклование, оценить минимальный размер кинетического сегмента величиной порядка 20–25 звеньев. Такой размер кинетического сегмента необходимо учитывать при модификации СКИ введением в цепь макромолекулы новых структурных единиц.

Зависимости для  $\Delta T_g$  и  $\Delta C_p$  от изомерного состава каучука не выявлено. Разброс значений этих величин для изученных образцов как СКИ,

2021

Nº 3

так и натурального каучука можно объяснить влиянием неполиизопреновой составляющей и нарушением гомогенности.

Авторы признательны И.Ш. Насырову (ОАО "Синтезкаучук", Стерлитамак) и В.Н. Борисенко (ПАО "Нижнекамскнефтехим") за любезно предоставленные образцы каучуков, а также С.В. Ефимову (Казанский федеральный университет) за съемку спектров ЯМР.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Roland C.M.* // Rubb. Chem. Technol. 2012. V. 85. № 3. P. 313.
- Tropin T.V., Schmelzer J.W.P., Aksenov U.L. // Adv. Phys. Sci. 2016. V. 59. № 1. P. 42.
- Askadskii A.A., Matseevich T.A., Marкov V.A. // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 4. Р. 506.
- 4. *White R.P., Lipson J.E.G.* // Macromolecules. 2016. V. 49. № 11. P. 3987.
- Ren Y., Li Y., Li L. // Chin. J. Polym. Sci. 2017. V. 35. № 11. P. 1415.
- Torregrosa Cabanilles C., Molina-Mateo J., Sabater i Serra R., Meseguer-Dueñas J.M., Gómez Ribelles J.L. // Phys. Rev. E. 2018. V. 97. № 6. P. 062605.
- Sanditov D.S., Ojovan M.I. // Adv. Phys. Sci. 2019.
  V. 189. № 2. P. 113.
- McKenna G.B. // Rubb. Chem. Technol. 2020. V. 93. № 1. P. 79.
- 9. *Widmaier J.M., Meyer G.C.* // Macromolecules. 1981. V. 14. № 2. P. 450.
- Widmaier J.M., Meyer G.C. // Rubb. Chem. Technol. 1981. V. 54. № 5. P. 940.
- Kow C., Morton M., Fetters L.J., Hadjichristidis N. // Rubb. Chem. Technol. 1982. V. 55. № 2. P. 245.
- 12. *Gotro J.T., Graessley W.W.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2767.
- 13. *Groenewoud W.M.* Characterisation of Polymers by Thermal Analysis. Amsterdam: Elsievier, 2001.
- Zhou Zh.L., Eisenberg A. // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. № 2. P. 657.
- 15. *Shimomura Y., White J.L., Spruiell J.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. № 9. P. 3553.
- Davies C.K.L., Wolfe S.V., Gelling I.R., Thomas A.G. // Polymer. 1983. V. 24. № 1. P. 107.
- 17. *Burfield D.R., Lim K.-L.* // Macromolecules. 1983. V. 16. № 7. P. 1170.
- Burfield D.R., Lim K.-L., Law K.-S., Ng S. // Polymer. 1984. V. 25. № 7. P. 995.
- 19. *Loadman M.J.R.* // J. Therm. Anal. 1985. V. 30. № 4. P. 929.
- 20. De la Batie R.D., Lauprêtre F., Monnerie L. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 1. P. 122.
- 21. *Bahani M., Lauprêtre F., Monnerie L. //* J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. № 2. P. 167.
- 22. *Klopffer M.-E., Bokobza L., Monnerie L. //* Polymer. 1998. V. 39. № 15. P. 3445.

- 23. *Kawahara S., Kakubo T., Suzuki M., Tanaka Y.* // Rubb. Chem. Technol. 1999. V. 72. № 1. P. 174.
- 24. Sircar A.K., Galaska M.L., Rodrigues S., Chartoff R.P. // Rubb. Chem. Technol. 1999. V. 72. № 3. P. 513.
- 25. Hinchiranan N., Charmondusit K., Prasassarakich P., Rempel G.L. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 100. № 5. P. 4219.
- 26. Martins M.A., Moreno R.M.B., McMahan C.M., Brichta J.L., Gouçalves P. de S., Mattoso L.H.C. // Thermochim. Acta. 2008. V. 474. № 1–2. P. 62.
- 27. *Zhao J., Zhu H., Wu Y., Zhou W., Wu G., Xu R.* // Chin. J. Polym. Sci. 2010. V. 28. № 4. P. 474.
- 28. *Makhiyanov N., Akhmetov I.G., Vagizov A.M.* // Polymer Science A. 2012. V. 54. № 12. P. 942.
- 29. Galimberti M., Musto S., Barbera V., Cipoletti V. // Rubber World. 2014. V. 251. № 2. P. 31.
- Huang M., Tunnicliffe L.B., Thomas A.G., Busfield J.J.C. // Eur. Polym. J. 2015. V. 67. P. 232.
- Wang Zh., Wen Zh., Li X., Yu J., Liu X. // J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 134. № 1. P. 44357.
- 32. Daniele S., Mariconda A., Guerra G., Longo P., Giannini L. // Polymer. 2017. V. 130. P. 143.
- Saha S., Bhowmick A.K. // J. Appl. Polym. Sci. 2019.
  V. 136. № 18. P. 47457.
- Picken J., Martin P.J. // Rubb. World. 2019. V. 261. № 2. P. 26.
- Makhiyanov N. // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 2. P. 269.
- 36. *Ray G.J., Szabo C.M.* // eMagRes. 2013. V. 2. № 2. P. 193.
- Chinai S.N., Scherer P.C., Bondurant C.W., Levi D.W. // J. Polym. Sci. 1956. V. 22. № 102. P. 527.
- Corbin N., Prud'homme J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. № 11. P. 1937.
- 39. *Tarachiwin L., Tanaka Y., Sakdapipanich J.* // Kautsch. Gummi Kunstst. 2005. V. 58. № 3. P. 115.
- 40. *Boese D., Kremer F.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 3. P. 829.
- 41. ASTM E1356–08 (Reapproved–2014). Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry.
- 42. DIN 53765. Testing of Plastics and Elastomers; Thermal Analysis, DSC Method // German Institute for Standartization, 1994.
- ISO 11357-2:2013(E). Plastics Differential Csanning Calorimetry (DSC) – Part 2: Determination of Glass Transition Temperature and Glass Transition Step Height.
- 44. Sakdapipanich J.T., Rojruthai P. // Biotechnology molecular studies and novel applications for improved quality of human life / Ed. by R. Sammour, Rijeka: INTECH, Croatia, 2012. P. 213.
- 45. *Thuong N.T., Nghia P.T., Kawahara S. //* Vietnam J. Chem., Internat. Ed. 2016. V. 54. № 4. P. 483.
- 46. Rolere S., Liengprayoon S., Vaysse L., Sainte-Beuve J., Bonfils F. // Polym. Test. 2015. V. 43. P. 83.
- 47. *Giraldo-Vásquez D.H., Velásquez-Restrepo S.M.* // Revista DYNA. 2017. V. 84. № 203. P. 80.

- 48. *Dannis M.L.* // J. Appl. Polym. Sci. 1963. V. 7. № 1. P. 231.
- 49. *Pedemonte E., Bianchi U. //* Rubb. Chem. Technol. 1965. V. 38. № 2. P. 347.
- 50. *Тейтельбаум Б.Я.* Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979.
- 51. *Bicerano J., Sammler R.L., Carriere C.J., Seitz J.T.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1996. V. 34. № 13. P. 2247.
- 52. Янчевский Л.К., Шут Н.И., Лазоренко М.В., Левандовский В.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. V. 32. № 2. С. 307.

- 53. *Hempel E., Hempel G., Hensel A., Schick C., Donth E. //* J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 11. P. 2460.
- 54. *Bekkedahl N., Matheson H.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1935. V. 15. № 5. P. 503.
- 55. *Bekkedahl N., Matheson H.* // Rubb. Chem. Techn. 1936. V. 9. № 2. P. 264.
- 56. Johnston W.V., Shen M. // J. Polym. Sci. A. 1969. V. 7. № 11. P. 1983.
- 57. *Chang S.S., Bestul A.B.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. A. 1971. V. 75. № 2. P. 113.

УДК 541.64:532.135

# РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КЛЕЕВ-РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ И ПОЛИЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА

© 2021 г. А. В. Костюк<sup>а</sup>, Н. М. Смирнова<sup>а</sup>, С. В. Антонов<sup>а</sup>, С. О. Ильин<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук 119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия \*e-mail: s.o.ilyin@gmail.com Поступила в редакцию 09.10.2020 г. После доработки 17.11.2020 г. Принята к публикации 15.12.2020 г.

Получены полимерные клеи-расплавы на основе полиэтиленвинилацетата, полиэтиленового воска и ароматических нефтеполимерных смол, различающихся степенью гидрирования ароматических групп (от 0 до 37%). Содержание полиэтиленвинилацетата изменяли от 30 до 80%, а концентрацию других компонентов клея — в пределах 10-35%. Детально исследована реология компонентов клея и смесевых композиций, а также определены адгезионные характеристики клеев. Установлено, что использование негидрированной смолы приводит к высоким адгезионным показателям клея, но придает ему вязкопластичность. Применение гидрированной смолы обеспечивает лучшие реологические свойства клея, но для достижения хороших адгезионных характеристик в этом случае необходимо повышенное содержание полиэтиленвинилацетата.

DOI: 10.31857/S2308112021030081

#### введение

Полимерный клей-расплав – это термопластичный клей, который образует адгезионное соединение при нагревании вследствие плавления и перехода в вязкотекучее состояние, а при последующем охлаждении снова твердеет с сохранением сформированного контакта [1]. В настоящее время клеи-расплавы широко используют во многих отраслях промышленности [2]. Например, термоклеи на основе полиолефинов служат для склеивания гладких полиуретановых и металлических поверхностей [3]. Полиуретановые клеи-расплавы чаще всего применяют в мебельной промышленности, они стойки к высокой влажности, работают в широком диапазоне температур и позволяют склеивать металл с металлом [4, 5]. Однако более универсальны клеи-расплавы на основе статистических сополимеров этилена и винилацетата — полиэтиленвинилацетата ( $\Pi \Im BA$ ), которые используют для склеивания дерева, плотной бумаги, нетканых материалов, легких металлов и пластика, для изготовления матрасов, в упаковочной и мебельной промышленности, а также подходят для временной фиксации деталей во время сборки различных конструкций [6, 7]. Клеи-расплавы характеризуются высокой экологичностью благодаря отсутствию в составе растворителей, морозостойкостью, простотой в применении и экономичностью.

В состав клея-расплава может входить несколько компонентов: полимерная основа, пластификатор, усилители адгезии и липкости, антиоксидант, парафин или воск и твердый наполнитель [8]. Полимерная основа, представляющая собой высокомолекулярный полимер, является главным компонентом клея-расплава, который придает адгезиву хорошие механические свойства [9]. Наиболее широко используют полиэтилен, полиэтиленвинилацетат, полиамид, полиизобутилен, поливинилбутираль, полиуретан и некоторые другие полимеры [10, 11]. Пластификаторами служат, как правило, сложные эфиры, например диоктилсебацинат [12], полимеры с низкой молекулярной массой, такие как полиизобутилен [13, 14], полибутилен [15, 16] и полидиметилсилоксан [17, 18], хлорированные парафины, а также минеральные и растительные масла [19]. Пластификаторы снижают вязкость расплавленного клея, повышают эластичность швов, а также показатели морозоустойчивости и смачивания [20, 21]. Адгезионные добавки нужны для увеличения липкости клея и улучшения смачивания им поверхности, для уменьшения вязкости расплава клея и иногда для снижения температуры плавления [22, 23]. В качестве усилителей липкости применяют

как синтетические [24], так и природные смолы (асфальтено-смолистые соединения, канифоль, терпены и их производные) [25, 26]. Синтетические смолы характеризуются меньшей стоимостью, хорошей воспроизводимостью свойств и широким ассортиментом, обеспечивающим возможность выбора смолы, совместимой с модифицируемой полимерной основой [27]. Среди синтетических смол, используемых для улучшения липкости адгезивов, выделяют инден-кумароновые [28], фенолформальдегидные [29], а также нефтеполимерные смолы. полразлеляющиеся в свою очередь на алифатические и ароматические, причем как те, так и другие могут быть гидрированы [30, 31]. Твердые наполнители (древесная мука, оксиды магния, цинка, тальк, бентонит и другие) уменьшают усадку, не позволяют клеевому составу впитываться в крупнопористую поверхность, повышают теплостойкость и удешевляют клей-расплав. Антиоксиданты необходимы для сведения к минимуму процессов термической и термоокислительной деструкции материала клея [32]. Воск и парафин работают в качестве разбавителей, влияющих на температуру плавления и скорость затвердевания клея, а также на качество смачивания им поверхности [33].

Наибольшее распространение получили клеирасплавы на базе полиэтиленвинилацетата [34]. ПЭВА хорошо совместим с другими типичными компонентами адгезивов и имеет низкие рабочие температуры (от -80 до  $+55^{\circ}$ С), что важно для создания клеев-расплавов [35]. Основной характеристикой ПЭВА служит доля винилацетатных звеньев в его макромолекулах, которая влияет на прочность адгезионных соединений. Сополимеры, содержащие менее 10% винилацетатных звеньев, не подходят для получения клеев-расплавов, так как они неполярны и не формируют прочных адгезионных соединений. Увеличения доли таких звеньев до 15-40% достаточно для заметного повышения адгезионной прочности [36]. Однако с ростом доли винилацетатных звеньев происходит снижение жесткости и температуры плавления сополимера по сравнению с таковыми для полиэтилена. Для компенсации этих двух негативных эффектов в состав клея вводят парафин или воск. Парафин благодаря химическому строению, аналогичному строению звеньев этилена, хорошо совместим с ПЭВА, но мягок и имеет низкую температуру плавления. Лучшим решением является использование олигомерного полиэтилена, так называемого полиэтиленового воска. В расплавленном состоянии полиэтиленовый воск понижает вязкость системы и облегчает смешение компонентов, а при охлаждении кристаллизуется и создает структурную сетку, которая придает клею-расплаву жесткость [37]. Таким

функцию пластификатора, так и функцию наполнителя [38]. Добавление к ПЭВА усилителя липкости (канифоли или нефтеполимерной смолы) существенно увеличивает адгезионную прочность формируемых клеевых соединений [39] и, кроме того, необходимо для получения высококачественных адгезивов. Однако возникает вопрос о том, какую смолу лучше использовать. С одной стороны, большую часть клея составляют неполярный воск и ПЭВА, содержащий высокую долю неполярных этиленовых звеньев, а с другой в нем все же присутствуют полярные звенья винилацетата. Иными словами, отдельной задачей становится подбор смолы, обеспечивающей клею наилучшие алгезионные свойства. Нефтеполимерные смолы характеризуются более широким марочным ассортиментом благодаря возможности направленного изменения их свойств гидрированием, что предопределяет их выбор как усилителя липкости для получения клея-расплава на базе смеси ПЭВА и полиэтиленового воска. Цель настоящей работы – получить клеи-рас-

образом, полиэтиленовый воск выполняет как

плавы на основе полиэтиленвинилацетата, полиэтиленового воска и нефтеполимерных смол, различающихся степенью гидрирования, а также исследовать их реологические и адгезионные свойства, являющиеся важнейшими с точки зрения удобства применения клея-расплава и его качества.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полиэтиленвинилацетат Evathene UE639-04 ("USI Corporation", Тайвань) характеризовался 28%-ным содержанием винилацетатных звеньев, температурой плавления 67°С и показателем текучести расплава 150 г/(10 мин). Полиэтиленовый воск ПВ-200 ("Нафтан", Беларусь) имел  $M_w = 14.1 \times 10^3$ , дисперсность D = 4.15 и температуру плавления 103°С. Усилителем липкости сополимера служила негидрированная ароматическая нефтеполимерная смола (НГС) и две смолы, полученные на ее базе посредством гидрирования в разных условиях (ГС-1 и ГС-2) [40]. НГС была предоставлена Производственно-коммерческой фирмой "Акрил", имела  $M_w = 1190$  и температуру размягчения, превышающую 80°С. Данная смола содержала (согласно спектру ЯМР <sup>1</sup>Н) 12% ароматических протонов и 4.9% олефиновых. В соответствии с данными ЯМР-спектроскопии гидрирование НГС привело к полному исчезновению олефиновых связей, а степень гидрирования ароматических фрагментов составила 26.7 и 37.2% для ГС-1 и ГС-2 соответственно. Значения  $M_w$ , D, температура размягчения составляли 1089, 1.93, 65°С для ГС-1 и 882, 2.06, 30°С для ГС-2.

2021

		Содержа	ание компонента	Работа	Максимальное напряжение разрушения соединения, кПа	
Образец, №	Смола	ПЭВА	ПЭВА ПВ-200 смола			
1	НГС	40	30	30	1380	1.38
2	ГС-1	40	30	30	690	1.71
3	ГС-2	40	30	30	285	0.91
4	ГС-2	30	35	35	359	1.47
5	ГС-2	80	10	10	1530	2.37
6	ГС-2	60	20	20	678	1.11
7	ГС-2	60	10	30	642	1.26
8	ГС-2	60	30	10	697	1.70

Таблица 1. Состав и адгезионные характеристики клеев-расплавов

Клей приготавливали в расплаве при 120°С с помощью двухроторного смесителя "Нааке Polydrive", оборудованного сигмовидными роторами. Смешение вели при скорости вращения роторов 60 об/мин в течение 1 ч. Готовили три серии смесей, состав которых представлен в табл. 1. В первой серии клей-расплав содержал 40% ПЭВА, 30% полиэтиленового воска и 30% одной из смол. Во второй серии концентрацию ПЭВА в клее варьировали от 30 до 80%, а соотношение воска и смолы поддерживали равным 1 : 1. В третьей серии клей содержал 60% ПЭВА, а концентрацию воска и смолы изменяли для получения соотношений между этими компонентами 1 : 3, 1 : 1 и 3 : 1. Во всех случаях указана массовая концентрация.

Пленки для исследования адгезионных свойств формировали при температуре 120°С на ламинаторе HLCL-1000 ("ChemInstruments", США) между двумя слоями силиконизированной антиадгезионной пленки на основе полиэтилентерефталата. Толщина пленок составляла 200 ± 10 мкм.

Реологические свойства исследовали при 120°С на ротационном реометре DHR-2 ("ТА Instruments", США) с геометрией рабочего узла плоскость—плоскость (диаметр плоскостей 8 мм, расстояние между плоскостями 0.5 мм). Кривые течения получали в режиме деформирования образцов с постоянной скоростью сдвига. Частотные зависимости модуля упругости G' и модуля потерь G''' измеряли в области линейной вязко-упругости при варьировании угловой частоты  $\omega$  в диапазоне 0.628–628 с<sup>-1</sup>. Температурные зависимости комплексного модуля  $G^*$  определяли при угловой частоте 6.28 с<sup>-1</sup> и амплитуде относитель-

ной деформации 0.1% в режиме охлаждения образцов со скоростью 5 град/мин.

Дифференциальную сканирующую калориметрию образцов выполняли на калориметре DSC823e ("Mettler Toledo", США) со скоростью повышения или понижения температуры 10 град/мин в диапазоне -65...+130°C.

Адгезионные свойства композиций исследовали методом зондирования липкости на приборе TA.XT plus ("Stable Microsystems", CIIIA). Ha пленку, перенесенную на стеклянную пластину и нагретую до 120°С, опускали нагретый до той же температуры стальной цилиндрический шток (диаметр 4 мм, средняя шероховатость поверхности 500 нм), погружающийся в слой адгезива с усилием 97.5 кПа. После выдержки в течение 5 с температуру снижали до 25°С и затем шток поднимали со скоростью 0.1 мм/с, при этом регистрировали возникающее усилие. Адгезионные свойства характеризовали максимальным усилием отрыва, отнесенным к площади штока, т.е. кажущейся прочностью соединения и работой, затрачиваемой на разрушение склейки. Во всех случаях характер разрушения соединений был адгезионным.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые течения исходных составляющих клея-расплава представлены на рис. 1. Вязкость всех составляющих, за исключением НГС, не зависят от напряжения сдвига. Слабое неньютоновское поведение негидрированной смолы может быть связано с плохой совместимостью ее



**Рис. 1.** Зависимость вязкости от напряжения сдвига при 120°С для ПЭВА (1), ПВ-200 (2), НГС (3), ГС-1 (4) и ГС-2 (5). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

компонентов и их склонностью к образованию агрегатов, разрушающихся при сдвиге [41]. Гидрирование смолы существенно снижает ее вязкость, причем тем больше, чем выше степень гидрирования, а также приводит к ослаблению зависимости вязкости от приложенного напряжения. Вязкость гидрированных смол и полиэтиленового воска существенно ниже вязкости ПЭВА. Отсюда следует, что в составе клея они будут играть роль разбавителей. Напротив, значения вязкости НГС и ПЭВА являются сопоставимыми, что при прочих равных условиях может сделать клей-расплав слишком вязким.

ПЭВА и полиэтиленовый воск проявляют вязкоупругие свойства, типичные для расплавов полимеров: зависимости модулей упругости и потерь в низкочастотной области соответствуют модели вязкоупругой жидкости Максвелла, согласно которой  $G' \sim \omega^2$  и  $G'' \sim \omega$  (рис. 2). Поведение нефтеполимерных смол отличается. Для них характерно то, что в области малых частот модули упругости и потерь имеют тенденцию к выходу на постоянные значения. Такое поведение полимерных систем связано с их структурированием, например, вследствие микрофазового расслоения [42], сильных межмолекулярных взаимодействий между разными мономерными звеньями цепей [43] или микрогетерогенности, приводящей к образованию перколяционных структур [44]. Вероятно, аномальное реологическое поведение нефтеполимерных смол обусловлено разнообразием плохо совместимых между собой мономерных звеньев в их макромолекулах, которые характеризуются наличием как ароматических, так и алифатических фрагментов. Гидрирование переводит часть ароматических групп в циклоалифатические, что снижает структурирование смол, приводя к падению их вязкости в 100 и 1000 раз при сохранении того же уровня молекулярной массы.

При добавлении к ПЭВА нефтеполимерной смолы и полиэтиленового воска его вязкость снижается. Однако несмотря на существенное различие в значениях вязкости нефтеполимерных смол, величины вязкости клеев, содержащих одинаковые концентрации компонентов, но полученных на основе разной смолы, сопоставимы порядка 100 Па с (рис. 3а). При этом все образцы проявляют неньютоновский характер течения: их вязкость снижается с ростом напряжения сдвига. Более того, использование НГС и ГС-1 приводит к появлению у клея предела текучести, что свидетельствует о его структурированном состоянии, вероятно, из-за плохой совместимости компонентов [45]. Данное заключение подтверждается частотными зависимостями модулей упругости и потерь клеев (рис. 36), а именно независимостью модуля упругости от угловой частоты в низкоча-



**Рис. 2.** Частотные зависимости модуля упругости *G*' (*1*–5) и модуля потерь *G*'' (*1*–5') при 120°С для ПЭВА (*1*, *1*'), ПВ-200 (*2*, *2*'), НГС (*3*, *3*'), ГС-1 (*4*, *4*') и ГС-2 (*5*, *5*').

стотной области для образцов на базе НГС и ГС-1. С увеличением степени гидрирования смолы модули упругости и потерь композиций немного уменьшаются. Так как реологическое поведение клеев на основе смол ГС-1 и ГС-2 сильнее различается между собой, чем поведение смесей на основе смол НГС и ГС-1, а при гидрировании смолы НГС исчезают все олефиновые связи, на



**Рис. 3.** Кривые течения (а) и частотные зависимости модуля упругости G'(1-3) и модуля потерь G''(1'-3') (б) для клеев-расплавов, содержащих 40% ПЭВА, 30% ПВ-200, а также 30% НГС (1, 1'), ГС-1 (2, 2') или ГС-2 (3, 3'), при 120°С.

структуру систем влияет в первую очередь количество ароматических звеньев в макромолекулах нефтеполимерной смолы. Таким образом, для получения клея-расплава рационально использовать наиболее гидрированную смолу ГС-2, поскольку включающий ее клей-расплав способен к течению даже при низких напряжениях, что должно обеспечивать удобство его применения и лучшее заполнение им шероховатостей склеиваемых поверхностей.

Температурные зависимости комплексного модуля для клеев-расплавов являются практически идентичными (рис. 4, кривые *6–8*), тогда как для смол они существенно различаются (рис. 4,



**Рис. 4.** Температурные зависимости комплексного модуля для ПЭВА (1), ПВ-200 (2), НГС (3), ГС-1 (4), ГС-2 (5), а также клеев-расплавов, содержащих 40% ПЭВА, 30% ПВ-200 и 30% НГС (6), ГС-1 (7) или ГС-2 (8).

кривые 3-5). Температура кристаллизации адгезивов (точка начала существенного роста комплексного модуля) равна 97°С и совпадает с температурой кристаллизации полиэтиленового воска, тогда как температура кристаллизации ПЭВА существенно ниже и составляет 49°С. Величина комплексного модуля клеев-расплавов при 25°С находится между значениями модулей, характерными для ПЭВА и ПВ-200 при той же температуре. Из этого следует, что вид нефтеполимерной смолы не оказывает влияния ни на температуру плавления клея-расплава, ни на его жесткость при комнатной температуре, которые определяются наличием в составе клея полиэтиленового воска.

Более детально влияние модификаторов на температуры переходов клея и его кристалличность можно отследить по кривым ДСК (рис. 5). Исходный ПЭВА, как и смеси на его основе, характеризуется очень протяженной и нечеткой областью стеклования, простирающейся от -40 до  $-10^{\circ}$ С. Тем не менее, смеси имеют более высокую среднюю температуру стеклования (табл. 2), что указывает на совместимость ПЭВА с нефтеполимерными смолами, температура стеклования которых по меньшей мере на 60°С выше температуры стеклования ПЭВА и ПВ-200. Смеси имеют две области плавления (и кристаллизации), соответствующие плавлению ПЭВА и ПВ-200 вследствие того, что их совместимость ограничена, иначе область плавления была бы одна или ее не было бы вообще. Температура плавления обеих кристаллических фаз в смеси ниже, тогда как их кристаллизация протекает при заметно меньших температурах в случае фазы ПЭВА и, наоборот, при несколько больших в случае фазы ПВ-200. Иными словами, в смеси происходит формирование более дефектных кристаллов, фаза ПЭВА создает центры нуклеации для ПВ-200, кристаллизация которого при охлаждении в свою очередь мешает последующей кристаллизации ПЭВА.

Тем не менее, некоторая совместимость ПЭВА и ПВ-200, вероятно, есть, поскольку в смеси энтальпии плавления и кристаллизации ПЭВА и ПВ-200 (с учетом их концентрации) ниже, чем для чистых компонентов. При этом, если степень кристалличности ПВ-200, оцененная с учетом концентрации данного компонента в смеси, уменьшается на 23–31% по сравнению со степенью кристалличности чистого ПВ-200, принятой за 100%, то для ПЭВА снижение степени кристалличности, рассчитанной аналогичным образом, достигает 50–74%, возможно, из-за лучшей совместимости ПЭВА с нефтеполимерными смола-



**Рис. 5.** Термограммы ДСК при нагревании (а) и охлаждении (б) для ПВ-200 (*1*), ПЭВА (*2*), а также клеев-расплавов, содержащих 40% ПЭВА, 30% ПВ-200 и 30% НГС (*3*), ГС-1 (*4*) или ГС-2 (*5*).

ми. Последнее косвенно подтверждается тем, что вид смолы сильнее влияет на степень кристалличности ПЭВА. Негидрированная смола более существенно по сравнению с другими смолами понижает кристалличность и температуру плавления у ПЭВА и, наоборот, менее всего уменьшает эти показатели у ПВ-200. Напротив, гидрированные смолы менее сильно затрагивают структуру ПЭВА, но более заметно подавляют кристалличность ПВ-200, делая его более совместимым с другими компонентами смеси.

Несмотря на сопоставимые вязкоупругие свойства, адгезионные свойства клеев заметно различаются (табл. 1, образцы 1-3). Наихудшие свойства показывает клей на основе наиболее гидрированной смолы ГС-2. В то же время клей на основе данной смолы наиболее удобен в применении, поскольку у него нет предела текучести. Таким образом, гидрирование смолы приводит с

Образец, №	<i>T<sub>g</sub></i> , °C	$T_{m 1}$ , °C	Δ <i>H<sub>m 1</sub></i> , Дж/г	<i>T<sub>m 2</sub></i> , °C	Δ <i>H<sub>m 2</sub>,</i> Дж/г	<i>T<sub>g</sub></i> , °C	<i>T</i> <sub>c 1</sub> , °C	Δ <i>H</i> <sub>c 1</sub> , Дж/г	<i>T</i> <sub>c 2</sub> , °C	Δ <i>H<sub>c 2</sub>,</i> Дж/г	<i>C</i> <sub>1</sub> , %	<i>C</i> <sub>2</sub> , %
	нагревание					охлаждение						
1	-33.8	65.6	9.3	—	_	-34.5	48.0	18.9	_	_	100	_
2	_	_	_	102.6	19.7	_	_	_	90.9	31.1	_	100
3	-23.4	64.3	0.7	101.7	12.1	-22.8	42.8	4.5	93.0	14.3	26.1	76.7
4	-23.1	64.4	2.1	100.8	12.0	-23.3	41.5	7.1	91.8	11.1	50.1	69.0
5	-22.3	64.8	1.1	100.7	11.4	-23.3	42.4	5.8	92.8	12.6	35.4	70.3

**Таблица 2.** Температура и тепловые эффекты переходов, относительная степень кристалличности ПЭВА (1), ПВ-200 (2) и клеев-расплавов, содержащих 40% ПЭВА, 30% ПВ-200 и 30% НГС (3), ГС1 (4) или ГС2 (5)

Примечание.  $T_g$ ,  $T_m$ ,  $T_c$  – температура стеклования, плавления и кристаллизации,  $\Delta H_m$  и  $\Delta H_c$  – энтальпия плавления и кристаллизации,  $C_1$  и  $C_2$  – относительная степень кристалличности кристаллической фазы ПЭВА и ПВ-200 соответственно.

одной стороны к лучшей совместимости компонентов, а с другой — снижает способность смолы выступать в качестве усилителя липкости. Последнее, вероятно, обусловлено снижением доли полярных фрагментов смолы в результате ее гидрирования. Если это так, то указанный негативный эффект можно попытаться компенсировать, повысив долю компонента клея с полярными группами — ПЭВА.

Рассмотрим системы, в которых содержание сополимера различается, а количество полиэтиленового воска равно количеству гидрированной смолы ГС-2. По кривым течения видно, что с увеличением количества ПЭВА вязкость смеси растет (рис. 6а). Тем не менее даже при содержании сополимера 80% вязкость расплава клея почти в 2 раза меньше, чем вязкость ПЭВА. На частотных зависимостях компонент комплексного модуля можно наблюдать такую же тенденцию (рис. 6б): повышение содержания сополимера увеличивает модули упругости и потерь, причем модуль потерь превышает модуль упругости, что свидетельствует о жидком состоянии клея. Это подтверждает тот факт, что нефтеполимерная смола и полиэтиленовый воск выступают как пластификаторы, снижающие вязкость и вязкоупругость композиций. Исключением является клей с минимальным из рассмотренных содержанием сополимера (30%). Для него в низкочастотной области модуль упругости превышает модуль потерь и оба модуля не зависят от частоты, т.е. образец демонстрирует поведение, характерное для гелей и гелеподобных систем [46]. Такое поведение указывает на гетерогенное состояние клея, которое, вероятно, обусловлено плохой совместимостью нефтеполимерной смолы с полиэтиленовым воском. Иными словами, наличие в смеси ПЭВА, макромолекулы которого содержат полярные и неполярные звенья, обеспечивает совместимость между неполярным воском и более полярной смолой в составе клея, но при условии достаточно высокой концентрации сополимера.

Увеличение концентрации ПЭВА практически не влияет на температуру кристаллизации клея, которая лежит в пределах 97-100°C, но повышает комплексный модуль расплава (рис. 7). В области низких температур ситуация противоположная: наибольшую жесткость имеют образцы с низкой концентрацией ПЭВА. Тем не менее, несмотря на большую вязкость расплава и меньшую жесткость клея в твердом состоянии, образец, содержащий 80% ПЭВА, демонстрирует лучшие адгезионные характеристики по сравнению с другими клеями (табл. 1, образцы 3-6), в том числе с клеем на основе НГС. Таким образом, повышение концентрации полярного сополимера в клее для компенсации уменьшения полярности нефтеполимерной смолы вследствие ее гидрирования оказывается оправданным и позволяет достичь хороших алгезионных свойств. При этом взаимосвязь между реологическими и адгезионными свойствами клея-расплава не прослеживается.

Можно поднять вопрос о роли и взаимозаменяемости нефтеполимерной смолы и полиэтиле-



**Рис. 6.** Кривые течения (а) и частотные зависимости модуля упругости G'(1-4) и модуля потерь G''(1-4) (б) для клеев-расплавов, содержащих равные концентрации ПВ-200 и ГС-2, а также 30 (1, 1), 40 (2, 2), 60 (3, 3) и 80% ПЭВА (4, 4), при 120°С.

нового воска в составе клея. Рассмотрим смеси с одной и той же концентрацией ПЭВА (60%) и оценим, как влияет соотношение между ГС-2 и ПВ-200 на реологические и адгезионные характеристики. Из кривых течения расплавов клеев видно, что вязкость расплавов растет с повышением содержания воска (рис. 8а). Данный результат является ожидаемым, поскольку вязкость расплава ПВ-200 превышает вязкость ГС-2 (рис. 1). На частотных



**Рис.** 7. Температурная зависимость комплексного модуля для клеев-расплавов, содержащих равные концентрации ПВ-200 и ГС-2, а также 30 (1), 40 (2), 60 (3) и 80% ПЭВА (4).

зависимостях компонент комплексного модуля наблюдается та же тенденция: с увеличением содержания ПВ-200 растут оба модуля (рис. 8б). Вместе с тем аномальной независимости модуля упругости от частоты, которая была характерна для некоторых систем (рис. 26, 36 и 66), не наблюдается, из чего можно сделать вывод о хорошей совместимости компонентов.

Соотношение между смолой и воском не влияет на температуру кристаллизации клея, но большее содержание воска в клее приводит к его большей жесткости как при высокой, так и при низкой температуре (рис. 9). Кроме того, увеличение концентрации ПВ-200 вызывает ограничение повышение адгезионных характеристик клея (табл. 1, образцы 6—8); впрочем, можно считать, что данный положительный эффект компенсируется негативным влиянием воска на вязкость расплава. Таким образом, нефтеполимерная смола в составе клея необходима, поскольку в случае замены ее полиэтиленовым воском вязкость клея выросла бы минимум в 2 раза.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для клеев-расплавов важны прочная связь между склеенными поверхностями при комнатной температуре и легкое нанесение адгезива в расплавленном состоянии. За формирование прочной адгезионной связи отвечают полимерная основа клея – полиэтиленвинилацетат и ароматическая нефтеполимерная смола в случае использования ее негидрированного варианта. Гидрирование смолы понижает ее способность служить усилителем липкости, но дает ей возможность выступать в качестве разбавителя клея, эффективно уменьшающего его вязкость. Кроме того, гидрирование смолы обеспечивает лучшую совместимость с другими компонентами клея, приводя к лучшим реологическим характеристикам расплава, а именно к меньшей вязкости и отсутствию у него предела текучести. Роль полиэтиленового воска заключается в снижении вязкости расплава, а также в повышении температуры кристаллизации клея и его жесткости в застывшем состоянии. При этом какой-либо заметной корреляции между реологическими и адгезионными свойствами клея-расплава не прослеживается.



**Рис. 8.** Кривые течения (а) и частотные зависимости модуля упругости *G*'' (*1*-*3*) и модуля потерь *G*'' (*1*-*3*) (б) для клеев-расплавов, содержащих 60% ПЭВА, ГС-2 и 10 (*1*, *I*'), 20 (*2*, *2*') или 30% ПВ-200 (*3*, *3*'), при 120°С.

Адгезионные характеристики растут с увеличением содержания полиэтиленвинилацетата и с уменьшением степени гидрирования смолы, что также вызывает повышение вязкости расплава и усложняет нанесение клея. Тем не менее, наиболее оптимальные свойства демонстрирует композиция на основе 80% полиэтиленвинилацетата, 10% полиэтиленового воска и 10% гидрированной нефтеполимерной смолы. Данный клей-расплав имеет высокие значения адгезионной прочности и работы, затрачиваемой на разрушение адгезионного соединения клея со сталью, а также вдвое меньшую вязкостью по сравнению с исходным полиэтиленвинилацетатом.



**Рис. 9.** Температурная зависимость комплексного модуля для клеев-расплавов, содержащих 60% ПЭВА, ГС-2, а также ПВ-200 в количестве 10 (*1*), 20 (*2*) или 30% (*3*).

Авторы выражают благодарность коллективу лаборатории химии углеводородов ИНХС РАН и лично А.Л. Максимову за предоставление нефтеполимерных смол для проведения исследования, С.А. Корчагиной за определение молекулярномассовых характеристик полиэтиленового воска и нефтеполимерных смол, а также Г.А Шандрюку за помощь в регистрации термограмм.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Benedek I.* // Pressure-Sensitive Formulation, Utrecht: VSP, 2000.
- Malysheva G.V., Bodrykh N.V. // Polymer Science D. 2011. V. 4. № 4. P. 301.
- 3. *Benedek I.* Development and Manufacture of Pressure-Sensitive Products. Boca Raton: CRC Press, 1998.
- Wongsamut C., Suwanpreedee R., Manuspiya H. // Int. J. Adhes. Adhes. 2020. V. 102. P. 102677.
- Tang Q., He J., Yang R., Ai Q. // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 128. № 3. P. 2152.
- Hu Y., Paul C.W. // Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives and Products / Ed. by I. Benedek, M.M. Feldstein. Boca Raton: Taylor & Francis, 2009. V. 2.
- Clair D.J.S. // Rubber Chem. Technol. 1982. V. 55. № 1. P. 208.
- 8. Tse M.F. // J. Adhes. 1998. V. 66. № 1-4. P. 61.
- Marin G., Vandermaesen P., Komornicki J. // J. Adhes. 1991. V. 35. № 1. P. 23.

- Oertel G. Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Applications, Properties. Munich: Hanser, 1993.
- 11. *Eastman E.F., Fullhart L. //* Handbook of adhesives. Springer, Boston, MA. 1990. P. 408–422.
- Ignatenko V.Y., Anokhina T.S., Ilyin S.O., Kostyuk A.V., Bakhtin D.S., Makarova V.V., Antonov S.V., Volkov A.V. // Polymer Science A. 2020. V. 62. № 3. P. 292.
- Ilyin S., Ignatenko V., Anokhina T., Bakhtin D., Kostyuk A., Dmitrieva E., Antonov S., Volkov A. // Membranes. 2020. V. 10. № 1. P. 9.
- Ignatenko V.Y., Anokhina T.S., Ilyin S.O., Kostyuk A.V., Bakhtin D.S., Antonov S.V., Volkov A.V. // Polym. Int. 2020. V. 69. № 2. P. 165.
- Kostyuk A., Ignatenko V., Smirnova N., Brantseva T., Ilyin S., Antonov S. // J. Adhes. Sci. Technol. 2015. V. 29. № 17. P. 1831.
- Kostyuk A.V., Ignatenko V.Y., Antonov S.V., Ilyin S.O. // Int. J. Adhes. Adhes. 2019. V. 95. P. 102434.
- Ilyin S.O., Makarova V.V., Polyakova M.Y., Kulichikhin V.G. // Mater. Today Commun. 2020. V. 22. P. 100833.
- 18. Ilyin S.O., Makarova V.V., Polyakova M.Y., Kulichikhin V.G. // Rheol. Acta. 2020. V. 59. № 6. P. 375.
- Semsarzadeh M.A., Mehrabzadeh M., Arabshahi S.S. // Eur. Polym. J. 2002. V. 38. № 2. P. 351.
- 20. Dana S.F., Nguyen D.V., Kochhar J.S., Liu X.Y. // Soft Matter. 2013. V. 9. № 27. P. 6270.
- 21. *Kunanopparat T., Menut P., Morel M.H., Guilbert S. //* Composites A. 2008. V. 39. № 12. P. 1787.
- 22. *Mapari S., Mestry S., Mhaske S.T.* // Polym. Bull. 2020. P. 1.
23. Sun S., Li M., Liu A. // Int. J. Adhes. Adhes. 2013. 3 V. 41. P. 98.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

- 24. *Creton C.* // MRS Bull. 2003. V. 28. № 6. P. 434.
- 25. Mahendra V. // Appl. Mech. Mater. 2019. V. 890. P. 77.
- 26. Ignatenko V.Y., Kostyuk A.V., Smirnova N.M., Antonov S.V., Ilyin S.O. // Polym. Eng. Sci. 2020. V. 60. I. 9. P. 2224.
- 27. Antonov S.V., Petrukhina N.N., Pakhmanova O.A., Maksimov A.L. // Pet. Chem. 2017. V. 57. № 12. P. 983.
- Ilyin S.O., Kostyuk A.V., Ignatenko V.Y., Smirnova N.M., Alekseeva O.A., Petrukhina N.N., Antonov S.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. № 12. P. 1945.
- 29. *Dillard Ed. D.A., Pocius A.V.* The Mechanics of Adhesion. Amsterdam: Elsevier, 2002. P. 806.
- Fernandes E.G., Lombardi A., Solaro R., Chiellini E. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 80. № 14. P. 2889.
- Ilyin S.O., Petrukhina N.N., Kostyuk A.V., Dzhabarov E.G., Filatova M.P., Antonov S.V., Maksimov A.L. // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 8. P. 1143.
- 32. *Fomina E.V.* // Polymer Science D. 2012. V. 5. № 3. P. 164.
- Kalish J.P., Ramalingam S., Bao H., Hall D., Wamuo O., Hsu S.L., Paul C.W., Eodice A., Yew-Guan L. // Int. J. Adhes. Adhes. 2015. V. 60. P. 63.
- 34. Park Y.J., Joo H.S., Kim H.J., Lee Y.K. // Int. J. Adhes. Adhes. 2006. V. 26. № 8. P. 571.
- 35. *Park Y.J., Kim H.J.* // Int. J. Adhes. Adhes. 2003. V. 23. № 5. P. 383.
- 36. Takemoto M., Kajiyama M., Mizumachi H., Takemura A., Ono H. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. № 4. P. 719.

- 37. *Park Y.J., Joo H.S., Do H.S., Kim H.J.* // J. Adhes. Sci. Technol. 2006. V. 20. № 14. P. 1561.
- Kostyuk A.V., Ignatenko V.Y., Makarova V.V., Antonov S.V., Ilyin S.O. // Int. J. Adhes. Adhes. 2020. V. 102. P. 102689.
- Barrueso-Martínez M.L., del Pilar Ferrándiz-Gómez T., Romero-Sánchez M.D., Martín-Martínez J.M. // J. Adhes. 2003. V. 79. № 8–9. P. 805.
- 40. Petrukhina N.N., Zakharyan E.M., Korchagina S.A., Nagieva M.V., Maksimov A.L. // Pet. Chem. 2018. V. 58. № 1. P. 48.
- 41. Ilyin S.O., Malkin A.Y., Kulichikhin V.G., Shaulov A.Y., Stegno E.V., Berlin A.A., Patlazhan S.A. // Rheol. Acta. 2014. V. 53. № 5–6. P. 467.
- 42. Ilyin S.O., Malkin A.Y., Kulichikhin V.G., Denisova Y.I., Krentsel L.B., Shandryuk G.A., Litmanovich A.D., Litmanovich E.A., Bondarenko G.N., Kudryavtsev Y.V. // Macromolecules. 2014. V. 47. № 14. P. 4790.
- Kulichikhin V.G., Ilyin S.O., Mironova M.V., Berkovich A.K., Nifant'ev I.E., Malkin A.Y. // Adv. Polym. Technol. 2018. V. 37. № 4. P. 1076.
- 44. Malkin A.Y., Ilyin S.O., Arinina M.P., Kulichikhin V.G. // Colloid Polym. Sci. 2017. V. 295. № 4. P. 555.
- Ignatenko V.Y., Kostyuk A.V., Kostina J.V., Bakhtin D.S., Makarova V.V., Antonov S.V., Ilyin S.O. // Polym. Eng. Sci. 2020. V. 60. I. 7. P. 1530.
- 46. Ilyin S.O., Arinina M.P., Malkin A.Y., Kulichikhin V.G. // Colloid J. 2016. V. 78. № 5. P. 608.

———— КОМПОЗИТЫ ———

УДК 547.128'1:541.64:532.135

# МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ЗВЕЗДООБРАЗНОГО И ЛИНЕЙНОГО ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА

© 2021 г. С. А. Костров<sup>а,b</sup>, П. А. Тихонов<sup>с</sup>, А. М. Музафаров<sup>а,b,c</sup>, Е. Ю. Крамаренко<sup>а,b,\*</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, 1-2, Россия

<sup>b</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук 119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

<sup>с</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

\*e-mail:kram@polly.phys.msu.ru Поступила в редакцию 26.11.2020 г. После доработки 25.12.2020 г. Принята к публикации 11.01.2021 г.

Получены магнитореологические жидкости на основе звездообразного и линейного ПДМС, содержащие 70, 75 и 80 мас. % микрочастиц карбонильного железа. В то время как чистые ПДМС являются ньютоновскими жидкостями, композиты демонстрируют псевдопластичность. Проведено исследование вязкоупругих свойств полученных магнитореологических жидкостей разного состава в магнитных полях вплоть до величины 1 Тл. Значения вязкости и модуля упругости магнитореологических жидкостей в максимальном магнитном поле достигают значений ~0.19–0.65 МПа с и 0.4 МПа соответственно. Относительный рост вязкости и модуля упругости магнитореологических жидкостей на основе звездообразного ПДМС с концентрацией магнитного наполнителя 70 мас. % в магнитном поле превышает 4 порядка. В магнитном поле у магнитных композиций возникает предел текучести, который достигает значения 70 кПа при величине магнитного поля 1 Тл.

DOI: 10.31857/S230811202103007X

# введение

Магнитореологические жидкости (МРЖ) композитные материалы, состоящие из магнитных микрочастиц, помещенных в жидкую немагнитную среду [1, 2]. МРЖ относятся к классу так называемых "умных" материалов, физические свойства которых могут меняться при изменении внешних условий. При приложении внешнего магнитного поля частицы магнитного наполнителя выстраиваются в цепочечные агрегаты, направленные вдоль линий магнитного поля. Перестройка внутренней структуры композита приводит к значительным изменениям таких характеристик материала как электро- и теплопроводность, диэлектрическая проницаемость, вязкость, модуль упругости и т.д., при этом изменения могут достигать нескольких порядков величины [3-6]. Уникальные свойства МРЖ и возможность управления ими посредством внешних магнитных полей открывают широкие перспективы их практического применения. Типичными примерами устройств на основе МРЖ являются демпферы [7–13], тормозные [14–16] и зажимные механизмы [17-19].

В качестве дисперсионной среды в зависимости от задачи могут использоваться различные жидкости: вода [20–22], полиэфиры [23], синтетические углеводороды, минеральные или силиконовые масла [24]. В частности, МРЖ на основе минеральных масел и кремнийорганических соединений находят применение в системах смазки и герметизации, а МРЖ на водной основе – в медицине.

В настоящей работе изучается возможность использования в качестве дисперсионной среды олигомеров полидиметилсилоксана. Известно, что ПДМС является биоинертным материалом, что позволяет потенциально использовать МРЖ на их основе в медицине. Полимерная среда обладает специфической реологией: она может демонстрировать неньютоновское поведение, а также характеризуется более высокой вязкостью. чем низкомолекулярные жидкости. В связи с этим использование олигомеров вместо низкомолекулярной жидкости позволяет улучшить седиментационную стабильность МРЖ. Однако стоит отметить, что среда с вязкостью ~1 Па с все еще не может обеспечить хорошую стабильность устройств на временных масштабах гораздо более 24 ч. Дополнительного увеличения седиментационной стабильности композиции можно добиться за счет использования специальных добавок [25, 26], либо за счет химического взаимодействия магнитных частиц с полимером [26–28].

В работе проводится сравнение вязкоупругих свойств МРЖ на основе линейного и 32-лучевого звездообразного ПДМС. Ранее исследовались МРЖ на основе сверхразветвленных макромолекул [29]. При равной молекулярной массе звездообразные макромолекулы обладают меньшей вязкостью, чем линейные. За счет этого можно ожидать, что МРЖ на основе звездообразного полимера будут демонстрировать больший магнитный отклик, так как переструктурирование частиц магнитного наполнителя в менее вязкой среде происходит легче, и гистерезисные явления менее выражены. Кроме того, использование звездообразных молекул в качестве дисперсионных сред открывает новые возможности управления свойствами МРЖ. В частности, введение функциональных групп на концах лучей может приводить к увеличению совместимости матрицы с магнитными частицами или к дополнительному структурированию среды за счет агрегации функциональных групп, что может быть полезным как для МРЖ, так и для сшитых магнитных композиций.

Цель данной работы — комплексный сравнительный анализ вязкоупругих свойств МРЖ на основе линейного и звездообразного ПДМС с различным содержанием магнитного наполнителя во внешних магнитных полях до 1 Тл.

# МАТЕРИАЛЫ

В качестве магнитного наполнителя использовали карбонильное железо (Марка Р20) ("Вектон") со средним размером частиц 4.5 мкм.

Линейный ПДМС:  $\alpha, \omega$ -дивинилдиметилсилоксан марки Vinyl silicone oil 5000 cSt (Пента-91) со средней молекулярной массой  $M_n = 3.6 \times 10^4$ , D = 1.67.

32-лучевой звездообразный ПДМС синтезировали по методу, подробно описанному в работах [30, 31] и в файле с Дополнительными материалами. Для его синтеза использовали следующие материалы: 1,1,3,3,5,5 – гексаметилциклотрисилоксан (**D**<sub>3</sub>) (95%, ABCR), осушенный и перегнанный над гидридом кальция; *н*-бутиллитий, 1.6 М раствор в гексанах ("Acros"); исходный карбосилановый дендример четвертой генерации с ДДМС-защитными группами, полученный в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук по методике, описанной в работах [30, 31]; тетраметилэтилендиамин (99%, "Acros"), высушенный над молекулярными ситами 3 Å; петролей-

ный эфир, перегнанный на роторном испарителе (Общество с ограниченной ответственностью "Русхим.ру"); силикагель ("Merk Kiesegel 60") 0.040–0.063 мм, pH 6.5–7.5; безводный сульфат натрия (Общество с ограниченной ответственностью "Компонент-реактив"); гексан (97.76%, Общество с ограниченной ответственностью "Русхим.ру"), высушенный над гидридом кальция и молекулярными ситами 3 Å; толуол квалификации ч.д.а. (Общество с ограниченной ответственностью "Химпромторг"), высушенный над натрием с бензофеноном и молекулярными ситами 3 Å; тетрагидрофуран (99.8%, Общество с ограниченной ответственностью "Русхим.ру"), высушенный над натрием с бензофеноном и молекулярными ситами 3 Å.

Молекулярная масса полученного звездообразного ПДМС (по данным ЯМР) составляет  $M_n = 12.9 \times 10^4$ ,  $\mathcal{D} = 1.11$ , средняя длина луча — 46 диметилсилоксановых звеньев.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Вязкоупругие свойства звездообразного и линейного ПДМС, а также магнитных композиций на их основе изучали на реометре "Anton Paar Physica MCR 302" с измерительной системой плоскость-плоскость и магнитной ячейкой MRD 170/1 Т, снабженной электромагнитом. Слой магнитной жидкости высотой h = 0.1 мм наносили между измерительной головкой, соединенной с ротором, и поверхностью неподвижной подложки (рис. 1). Вязкость жидкостей η измеряли в ротационном режиме в диапазоне скоростей сдвига  $\dot{\gamma} = 0.01 - 100 \text{ c}^{-1}$ . Также проводили динамические измерения в режиме вынужденных крутильных колебаний, при которых сдвиговая деформация образцов изменялась по гармоническому закону  $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$ , где  $\gamma$  – деформация,  $\gamma_0$  — амплитуда деформации,  $\omega$  — частота сдвиговых колебаний. Определяли сдвиговый модуль упругости (модуль накопления) G, который отвечает за упругий отклик материала, и сдвиговый модуль потерь G'', который характеризует вязкий отклик, связанный с диссипацией энергии в образце. Частотные зависимости измеряли при фиксированной амплитуде колебаний  $\gamma_0=0.1\%$  в диапазоне частот  $\omega = 1 - 100$  рад/с, амплитудные зависимости – при фиксированной частоте колебаний ω = 10 рад/с в диапазоне изменения амплитуды колебаний  $\gamma_0 = 0.02 - 20\%$ . Магнитное поле, задаваемое электромагнитом и направленное перпендикулярно плоскости сдвига, варьировалось вплоть до значения B = 1 Тл.

Перед каждым измерением жидкость подвергали ротациям при скорости сдвига  $\dot{\gamma} = 100 \text{ c}^{-1} \text{ в}$ течение 60 с. После каждого измерения в магнитном поле жидкость обновлялась. Два этих усло-



**Рис. 1.** Схема измерительного узла для проведения реологических измерений. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

вия позволяли обеспечить одинаковые начальные условия для последующих измерений. Такой же метод использовался, например, в работе [32].

Анализ ГПХ звездообразного ПДМС проводили на хроматографической системе: насос высокого давления "СТАЙЕР с. 2" ("Аквилон", Россия), рефрактометр "Smartline RI 2300" и термостат "JETSTREAM 2 PLUS" ("Кпаиег", Германия). Температура термостата составляла 40°С ( $\pm 0.1^{\circ}$ С). Элюенты — ТГФ и толуол + 2% ТГФ, скорость потока составляла 1.0 мл/мин. Колонки 300 × 7.8 мм, сорбент Phenogel ("Phenomenex", США), 5 мкм, поры 10<sup>3</sup> Å.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н записывали на спектрометре "BrukerAvance AV300", растворитель CDCl<sub>3</sub>, программа ACD LABS, внешний стандарт тетраметилсилан, растворители *н*-гексан и CDCl<sub>3</sub>.

Результаты анализа промежуточных и конечного продукта приведены в Дополнительных материалах.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Реологические свойства ненаполненных жидкостей

Кривые течения звездообразного и линейного ПДМС измеряли при разной температуре (рис. 2). В исследованном температурном интервале обе жидкости демонстрируют поведение, близкое к ньютоновскому. Такой же результат для 32-лучевых звезд был получен в работе [33]. Слабое отклонение от ньютоновского поведения наблюдается при повышенных температурах, однако изменения вязкости не превосходят 20% при увеличении скорости сдвига на три порядка. Можно ожидать, что физические зацепления не вносят существенного вклада в реологические свойства как звездообразных, так и линейных ПДМС благодаря их низкой молекулярной массе (ММ линейного ПДМС близка к критическому значению  $M_{cr} \sim 3.0 \times 10^4$ , при котором в расплаве начинают формироваться зацепления [34, 35]). Значения вязкости, полученные при комнатной температуре, составляют 0.8 Па с для звездообразного ПДМС и 5.5 Па с для линейного ПДМС. Вязкость линейного ПДМС существенно выше, чем у звездообразного аналога, несмотря на меньшую молекулярную массу цепи. Данный результат обусловлен тем, что звездообразная молекула имеет более компактную структуру за счет наличия точек ветвления, и удвоенная длина луча звездообразного ПДМС в ~5 раз меньше, чем длина цепи линейной молекулы. При этом значения энергии активации вязкого течения  $E_a$ , pacсчитанные на основании температурных зависимостей вязкости согласно уравнению Аррениуса (рис. 3), почти не отличаются и составляют 17.0 кДж/моль для звездообразного ПДМС и 15.5 кДж/моль для линейного. Разветвленная структура звездообразного полимера не оказывает сильного влияния на значение Е<sub>a</sub>.

#### Магнитореологические свойства МРЖ

Магнитореологические жидкости получали механическим смешением соответствующего по-



**Рис. 2.** Зависимости вязкости звездообразного (а) и линейного (б) ПДМС от скорости сдвига при 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) и 100°С (5).



Рис. 3. Температурные зависимости вязкости в координатах Аррениуса для звездообразного (а) и линейного (б) ПДМС.

лимера и карбонильного железа (размер частиц 3–5 мкм). Содержание магнитного наполнителя в полученных образцах МРЖ-70, МРЖ-75, МРЖ-80 равно 70, 75 и 80% по массе.

Было проанализировано поведение магнитополимерных композиций в режиме стационарного сдвига, для чего измеряли кривые течения МРЖ в отсутствие магнитного поля и в магнитных полях величиной до 1 Тл. На рис. 4 приведены полученные зависимости вязкости МРЖ-70 на основе линейного и звездообразного ПДМС от скорости сдвига в различных магнитных полях. МРЖ с массовым содержанием магнитного наполнителя равным 75 и 80% демонстрируют качественно аналогичное поведение (см. Дополнительные материалы). Характерные значения вязкости всех полученных МРЖ представлены в табл. 1.

При добавлении в полимерную жидкость наполнителя ее вязкость в отсутствие магнитного

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А том 63 № 3 2021

поля растет в несколько раз. Например, вязкость МРЖ-80 примерно в 4 раза (табл. 1) выше по сравнению с вязкостью чистой полимерной жидкости, причем как для композиции на основе линейного, так и на основе звездообразного ПДМС. Кроме того, в отличие от чистых жидкостей, обладающих ньютоновским характером течения, наполненные композиции демонстрирует ярко выраженное неньютоновское поведение (рис. 4). Падение вязкости при высоких скоростях сдвига характерно для наполненных жидкостей [36] и обусловлено тем, что частицы наполнителя структурируются под действием сдвигового поля, формируя концентрические кольца, что снижает сопротивление течению [37]. В работе [29] для магнитных композиций на основе сверхразветвленных децильных поликарбосиланов с разным содержанием магнитного наполнителя отклонение от ньютоновского характера течения наблюдалось при содержании магнитных частиц более 72 мас. %.



**Рис. 4.** Зависимости вязкости МРЖ-70 на основе звездообразного (а) и линейного (б) ПДМС от скорости сдвига в различных магнитных полях.

При приложении магнитного поля вязкость МРЖ значительно возрастает, а зависимость вязкости от скорости сдвига становится еще более существенной. Увеличение вязкости обусловлено тем, что в магнитном поле активируются магнитные взаимодействия между частицами наполнителя, которые за счет диполь-дипольных магнитных взаимодействий стремятся выстроиться в цепочечные структуры вдоль линий магнитного поля, направленных перпендикулярно сдвиговому воздействию, что затрудняет течение. При больших скоростях сдвига сетка магнитного наполнителя разрушается механически, и ее вклад в общую вязкость значительно падает.

На рис. 5 представлены зависимости вязкости МРЖ с различным содержанием магнитных частиц от величины внешнего магнитного поля. Видно, что все МРЖ демонстрируют колоссальный магнитный отклик. На графиках, представленных в логарифмических координатах, видно, что существенный рост вязкости происходит уже при малых значениях магнитного поля B = 0.066 Тл, при этом в максимальном поле B = 1 Тл он составляет четыре порядка. Повышение концен-

трации магнитного наполнителя в исследуемом диапазоне приводит лишь к незначительному увеличению абсолютного значения вязкости в максимальном магнитном поле. Предположительно, самым существенным фактором является преодоление порога перколяции, который может достигаться уже при содержании магнитных частиц 70 мас. %, а также возможная неоднородность композиций.

Относительный магнитный отклик композиций на основе звездообразного ПДМС в несколько раз превышает отклик композиций на основе линейного ПДМС. Такой результат обусловлен меньшей начальной вязкостью среды, за счет чего частицы магнитного наполнителя испытывают гораздо меньше сопротивления при переструктурировании. При этом в магнитном поле наиболее существенным оказывается вклад сетки магнитного наполнителя, так что вязкость композита гораздо слабее зависит от начальной вязкости дисперсионной среды.

Важной особенностью реологического поведения МРЖ является возникновение предела текучести при приложении магнитного поля, кото-

**Таблица 1.** Вязкость полученных МРЖ в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле B = 1 Тл при скорости сдвига  $\dot{\gamma} = 100$  с<sup>-1</sup>

Дисперсная среда	Магнитная композиция	η ( <i>B</i> = 0 Тл), Па с	η ( <i>B</i> = 1 Тл), Па с	$\frac{\eta(B=1\mathrm{T}\pi)}{\eta(B=0\mathrm{T}\pi)}$
Звездообразный ПДМС	МРЖ-70	1.11	274	247
	МРЖ-75	2.14	343	160
	МРЖ-80	3.16	409	129
Линейный ПДМС	МРЖ-70	9.08	550	61
	МРЖ-75	11.5	691	60
	МРЖ-80	19	805	42



**Рис. 5.** Зависимости вязкости магнитных композиций МРЖ-70 (*1*), МРЖ-75 (*2*) и МРЖ-80 (*3*) на основе звездообразного (а, в) и линейного (б, г) ПДМС от величины магнитного поля при скорости сдвига  $\dot{\gamma} = 1 \text{ c}^{-1}$  в линейном (а, б) и логарифмическом (в, г) по оси ординат масштабе.

рый не наблюдается в отсутствие магнитного поля. В состоянии покоя за счет магнитных взаимодействий магнитные частицы формируют пространственную сетку. Магнитные силы ограничивают перемещение элементов объема и придают композиции свойства твердого тела с бесконечно высокой вязкостью. Только после того, как внешняя механическая сила преодолевает магнитные силы, сетка магнитного наполнителя разрушается, и твердое тело превращается в жидкость. Предел текучести  $\tau_0$  полученных МРЖ определялся путем фитирования кривых течения, измеренных при различных величинах магнитного поля, с помощью уравнения Бингама [36]:

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma},$$
 при  $\tau \ge \tau_0$  (1)

Зависимости предела текучести всех исследуемых МРЖ от величины магнитного поля представлены на рис. 6. Видно, что величина  $\tau_0$  значительно растет с увеличением поля и концентрации магнитных частиц. В максимальном магнитном поле предел текучести достигает 70 и 35 кПа для МРЖ-80 на основе линейного и звездообразного ПДМС соответственно. Такие значения  $\tau_0$  являются типичными для МРЖ [2, 24, 38]. Следует отметить, что при одинаковом содержании магнитных частиц использование звездообразных ПДМС в качестве дисперсионной среды в МРЖ снижает величину  $\tau_0$ , по-видимому, за счет более низкой вязкости полимера. В то же время низкая вязкость композиции на основе звездообразного ПДМС и отсутствие предела текучести в нулевом поле может потенциально позволить применять МРЖ в тормозных механизмах.

#### Вязкость МРЖ в переходном режиме

Были измерены вязкости полученных магнитных композиций в режиме циклического включения и выключения магнитного поля при стационарном сдвиге с постоянной скоростью сдвига  $\dot{\gamma} = 10 \text{ c}^{-1}$ . В течение измерений магнитное поле циклически включалось на 1 мин, а затем выклю-

2021

Nº 3



Рис. 6. Зависимости предела текучести МРЖ-70 (1), МРЖ-75 (2) и МРЖ-80 (3) на основе звездообразного (а) и линейного (б) ПДМС от величины магнитного поля.



**Рис.** 7. Зависимость вязкости МРЖ-70 (1), МРЖ-75 (2), МРЖ-80 (3) от времени при последовательном включении и выключении магнитного поля для звездообразного (а) и линейного (б) ПДМС.

чалось на 3 мин. Из данных, представленных на рис. 7, следует, что при включении магнитного поля вязкость магнитного композита выходит на стационарное значение довольно быстро: точность измерений составляет 3 с на точку, и этого времени достаточно, чтобы наблюдать выход вязкости на плато. При выключении магнитного поля характерные времена релаксации вязкости к стационарному значению составляют несколько десятков секунд. Также стоит отметить, что наблюдается хорошая повторяемость свойств всех МРЖ в разных циклах включения и выключения магнитного поля, начиная со второго цикла. Первый цикл отличается от всех последующих из-за небольшой остаточной намагниченности металлического защитного кожуха, которым снабжена измерительная установка.

#### Динамический механический анализ МРЖ

На рис. 8 представлены частотные зависимости модуля упругости МРЖ, измеренные в отсутствие магнитного поля и в максимальном поле B = 1 Тл. Полученные значения модулей при частоте сдвиговых колебаний  $\omega = 10$  рад/с и их относительное изменение при приложении поля приведены в табл. 2.

В отсутствие магнитного поля обе компоненты комплексного динамического модуля МРЖ растут с повышением концентрации магнитного наполнителя, при этом их значения в несколько раз больше для МРЖ на основе линейного ПДМС за счет вклада полимерной матрицы. При приложении магнитного поля наблюдается значительное увеличение как *G*', так и *G*'', рост *G*' достигает нескольких порядков величины. В магнитном поле значения модуля накопления МРЖ на основе звездообразного и линейного ПДМС примерно



**Рис. 8.** Зависимости модуля накопления МРЖ-70 (1, 1'), МРЖ-75 (2, 2') и МРЖ-80 (3, 3') на основе звездообразного (а) и линейного (б) ПДМС от угловой частоты сдвиговых осцилляций в отсутствие магнитного поля (1–3) и в максимальном магнитном поле (1-3').

одинаковы, они незначительно увеличиваются с повышением концентрации наполнителя. Повидимому, такое поведение материала связано с тем, что в магнитном поле упругий отклик опрелеляется в основном вклалом сетки. формируемой магнитным наполнителем, который оказывается значительным за счет сильных магнитных взаимодействий микрочастиц железа. На его фоне упругий вклад дисперсионной среды мал. Кроме того, поскольку модуль упругости в отсутствие магнитного поля существенно зависит от типа полимерной матрицы, относительный рост компонент динамического модуля сдвига для магнитных композиций на основе звездообразного ПДМС в несколько раз выше, чем для композиций на основе линейного ПДМС. Как отмечалось выше, аналогичное поведение наблюдалось в случае статической вязкости композиций.

Следует отметить, что модуль потерь в магнитном поле уменьшается с повышением концентрации магнитного наполнителя, в отличие от поведения в отсутствие поля (табл. 2). Магнитное поле индуцирует сильные магнитные взаимодействия между частицами, которые растут с увеличением степени наполнения композита, препятствуя разрушению агрегатов магнитных частиц под действием внешней механической нагрузки.

Были получены зависимости G' и G'' от величины внешнего магнитного поля, при этом изучался гистерезис реологических характеристик МРЖ в магнитном поле. Было проведено четыре цикла измерений компонент комплексного динамического модуля при увеличении магнитного поля до максимального значения 1 Тл и его последующем уменьшении до нуля. Соответствующие зависимости для МРЖ-70 на основе звездообразного и линейного ПДМС представлены на рис. 9, а для композиций МРЖ-75 и МРЖ-80 – в Дополнительных материалах.

При увеличении магнитного поля основные изменения модуля упругости на первом цикле и последующих происходят в полях от 0 до 100–200 мТл, когда, по-видимому, осуществляется основная перестройка структуры наполнителя. При B > 200 мТл модуль упругости продолжает немного расти, однако изменение его значения несущественно. Напротив, модуль потерь после достижения максимума в районе B = 100 мТл немного уменьшается при дальнейшем увеличении поля,

**Таблица 2.** Реологические характеристики МРЖ при угловой частоте сдвиговых колебаний  $\omega = 10$  рад/с и амплитуде колебаний  $\gamma_0 = 0.2\%$ 

Дисперсная среда	Магнитная композиция	<i>G</i> '( <i>B</i> = 0 Тл), Па	G''(B = 0 Тл), Па	$\frac{G'(B=1\mathrm{T}\pi)}{G'(B=0\mathrm{T}\pi)}$	$\frac{G''(B=1\mathrm{T}\pi)}{G''(B=0\mathrm{T}\pi)}$
Звездообразный	МРЖ-70	15.8	32.4	24000	118
ПДМС	МРЖ-75	26.4	49.6	15000	62.5
	МРЖ-80	51.8	83.5	8000	34.1
Линейный ПДМС	МРЖ-70	43.6	128	8200	80
	МРЖ-75	50.5	230	7700	18.1
	МРЖ-80	88.2	331	4700	7.5



**Рис. 9.** Зависимости модуля накопления (а, в) и модуля потерь (б, г) МРЖ-70 на основе звездообразного (а, б) и линейного ПДМС (в, г) от величины магнитного поля при его циклическом увеличении/уменьшении.

что может объясняться упрочнением структуры наполнителя за счет усиления магнитных взаимодействий.

В осцилляционном режиме после каждого цикла увеличения/уменьшения величины прикладываемого поля происходит значительный рост значений компонент комплексного модуля сдвига при снятии поля. Также наблюдается значительный гистерезис модуля потерь при увеличении и уменьшении магнитного поля. Ранее отмечалось, что магнито-механический гистерезис является свойством, внутренне присущим магнито-полимерным композитам, на основе как сшитых полимерных матриц [39-42], так и жидких дисперсионных сред [29]. Он связан с процессами перестройки структуры, формируемой микрочастицами магнитного наполнителя, которые определяются не только величиной магнитного поля, но и предысторией эволюции при одновременном приложении поля и механической нагрузки. За счет магнитного сцепления частиц в агрегатах, сформированных при увеличении магнитного поля, упругий отклик материала остается высоким и при уменьшении поля вплоть до значений около 400 мТл, а диссипации энергии — минимальными. Только при снижении магнитного поля ниже критического агрегаты частиц начинают разрушаться внешней механической силой, что приводит к росту диссипации энергии и падению модуля упругости материала.

Известно, что наполненным эластомерам присущ эффект Пэйна [43, 44]. Данное явление заключается в том, что при увеличении амплитуды деформации падает модуль упругости материала, а модуль потерь проходит через максимум, причем максимум приходится на область самого резкого падения модуля упругости. Это происходит за счет того, что большие деформации разрушают агрегаты, образуемые частицами наполнителя. Недавно было отмечено [45, 46], что в случае использования в качестве наполнителя ферромагнитных микрочастиц эффект Пэйна становится более ярко выраженным за счет сильных магнитных взаимодействий в агрегатах магнитных частиц, формирующихся при приложении магнитного поля, которые стабильны при слабых механических воздействиях, но разрушаются при больших величинах сдвиговых деформаций. В ра-



**Рис. 10.** Зависимости модуля накопления (а, в) и коэффициента потерь (б, г) МРЖ-70 (*1*, *1*'), МРЖ-75 (*2*, *2*'), МРЖ-80 (*3*, *3*') на основе звездообразного (а, б) и линейного (в, г) ПДМС от амплитуды деформации сдвиговых осцилляций в отсутствие магнитного поля и в максимальном магнитном поле B = 1 Тл.

боте [47] даже был введен термин "магнитный эффект Пэйна". Понятно, что такой эффект должен быть присущ и магнитореологическим жидкостям, которые демонстрируют вязкоупругое поведение в магнитном поле, близкое к поведению твердых тел. Действительно, магнитный эффект Пейна в магнитореологических жидкостях наблюдался и подробно изучался в недавних работах [29, 48].

Типичные зависимости  $G'(\gamma)$  для исследуемых в данной работе МРЖ приведены на рис. 10а, 10в. Наблюдается падение модуля накопления в несколько раз при изменении амплитуды деформации  $\gamma$  от 0.2 до 20%. При этом в магнитном поле B = 1 Тл область линейной вязкоупругости расширяется, что связано с упрочнением сетки магнитного наполнителя в магнитном поле. Чем выше концентрация магнитных частиц в МРЖ, тем при более высоких значениях сдвиговых деформаций начинается заметное размягчение композита, что также обусловлено усилением магнитных взаимодействий.

На рис. 10б, 10г показаны зависимости тангенса угла механических потерь (коэффициента потерь)  $tg\delta = G''/G'$  от амплитуды деформации. Коэффициент потерь характеризует отношение

вклада вязкого отклика образца к упругому. Если  $tg\delta > 1$ , то в материале доминирует вязкий отклик, если  $tg\delta < 1 -$ упругий. Видно, что во всей исслелуемой области амплитул деформации в отсутствие магнитного поля все МРЖ ведут себя как жидкости. При этом при включении магнитного поля основной вклад в вязкоупругие свойства уже дает прочная сетка магнитного наполнителя, за счет чего tg $\delta < 1$ , т. е. упругий вклад в свойства материала доминирует. Следует отметить, что в области малых амплитуд деформаций падение tgδ при приложении магнитного поля B = 1 Тл достигает почти трех порядков величины, что свидетельствует о возможности регулирования демпфирующих свойств полученных МРЖ в широких пределах.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получены магнитореологические жидкости на основе новых полимерных дисперсионных сред (линейного и звездообразного ПДМС) и магнитных микрочастиц карбонильного железа с массовым содержанием 70, 75 и 80 мас. %. Проведенный сравнительный анализ их реологического поведения продемонстриро-

том 63 № 3 2021

вал, что все полученные композиции обладают высоким магнитореологическим эффектом: рост вязкости и модуля упругости достигает четырех порядков величины в магнитном поле до 1 Тл.

Основное влияние дисперсионной среды проявляется в свойствах МРЖ в отсутствие магнитного поля: благодаря более компактной структуре макромолекул звездообразного ПДМС магнитореологические жидкости на его основе обладают значительно более низкой вязкостью, чем их аналоги на основе линейного ПДМС, несмотря на меньшую молекулярную массу последнего. Значение вязкости МРЖ в магнитном поле гораздо слабее зависит от вязкости дисперсионной среды при малых скоростях сдвига основной вклад вносит агрегация магнитных частиц, это вклад растет с повышением концентрации магнитного наполнителя. В магнитном поле достигаются значения вязкости 0.19-0.65 МПа с при скорости сдвига 1 с<sup>-1</sup>. Относительный магнитный отклик у МРЖ на основе звездообразного ПДМС выше, чем у МРЖ на основе линейного ПДМС за счет меньшей начальной вязкости среды. Образование прочной сетки магнитного наполнителя в магнитном поле обуславливает возникновение предела текучести, который у МРЖ на основе линейного и звездообразного ПДМС при B = 1 Тл достигают высоких значений 70 и 35 кПа соответственно.

Агрегирование магнитных частиц под действием магнитного поля также вносит решающий вклад в динамический механический отклик магнито-полимерных композиций. Показано, что в области линейной вязкоупругости сдвиговый модуль накопления МРЖ достигает нескольких сотен килопаскалей. Максимальный относительный рост компонент комплексного динамического модуля наблюдается для МРЖ на основе звездообразного ПДМС с массовой концентрацией карбонильного железа 70 мас. %. Необходимо отметить значительное, до трех порядков величины, падение тангенса угла механических потерь, что свидетельствует о возможности регулирования демпфирующих свойств полученных МРЖ в широких пределах.

С.А. Костров благодарит Фонд развития теоретической физики и математики "БАЗИС" за финансовую поддержку. ЯМР исследования и анализ ГПХ относительно полистирольных стандартов проведены в Центре коллективного пользования "Центр исследования полимеров ИСПМ РАН". Доступ к электронным научным ресурсам был предоставлен МГУ имени М.В. Ломоносова и ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-13-00340).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. De Vicente J., Klingenberg D.J., Hidalgo-Alvarez R. // Soft matter. 2011. V. 7. № 8. P. 3701.
- Carlson J.D., Jolly M.R. // Mechatronics. 2000. V. 10. № 4-5. P. 555.
- 3. *Mangal S.K., Sharma V.* // J. Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering. 2017. V. 39. № 10. P. 4191.
- Rahim M.S.A., Ismail I., Wahid S.A., Aid S., Aqida S.N. // MATEC Web of Conferences. 2017. V. 90. P. 01061.
- 5. Premalatha S.E., Chokkalingam R., Mahendran M. // Am. J. Polym. Sci. 2012. V. 2. № 4. P. 50.
- 6. *Genç S., Phulé P.P* // Smart Mater. Struct. 2002. V. 11. № 1. P. 140.
- 7. Zhu X., Jing X., Cheng L. // J. Intelligent Mater. Systems Structures. 2012. V. 23. № 8. P. 839.
- 8. *Yuan X., Tian T., Ling H., Qiu T., He H. //* Shock and Vibration. 2019. V. 2019.
- Cruze D., Hemalatha G., Jebadurai S.V.S., Sarala L., Tensing D., Christy S.J.E. // Civil Eng. J. 2018. V. 4. № 12. P. 3058.
- Muhammad A., Yao X., Deng Z. // J. Marine Sci. Appl. 2006. V. 5. № 3. P. 17.
- 11. *Li J., Wang W., Xia Y., He H., Zhu W.* // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. № 1. P. 014104.
- Bai X.X., Shen S., Cai F.L., Deng X.C., Xu S.X. // Active and Passive Smart Structures and Integrated Systems XII. International Society for Optics and Photonics. 2018. V. 10595. P. 1059507.
- Deng H., Wang M., Han G., Zhang J., Ma M., Zhong X., Yu L. // Smart Mater. Struct. 2017. V. 26. № 12. P. 125014.
- 14. Sarkar C., Hirani H. // Proc. of the Institution of Mechanical Engineers. Part D: Journal of Automobile Engineering. 2015. V. 229. № 14. P. 1907.
- Wu J., Li H., Jiang X., Yao J. // Smart Mater. Struct. 2018. V. 27. № 2. P. 025016.
- Le-Duc T., Ho-Huu V., Nguyen-Quoc H. // Smart Mater. Struct. 2018. V. 27. № 7. P. 075060.
- 17. Пат. 9016373. США. 2015.
- 18. Пат. 15308675. США. 2017.
- 19. Пат. 16389154. США. 2019.
- Felt D.W., Hagenbuchle M., Liu J., Richard J. // J. Intelligent Mater. Systems Structures. 1996. V. 7. № 5. P. 589.
- Dorosti A.H., Ghatee M., Norouzi M. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 498. P. 166193.
- 22. Ranjan P., Balasubramaniam R., Jain V.K. // J. Micromanufacturing. 2018. V. 1. № 1. P. 45.
- 23. Jonsdottir F., Gudmundsson K.H., Dijkman T.B., Thorsteinsson F., Gutfleisch O. // J. Intelligent Mater. Systems Structures. 2010. V. 21. № 11. P. 1051.
- 24. *Mangal S.K., Sharma V.* // J. Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering. 2017. V. 39. № 10. P. 4191.
- Fan L., Wang G., Wang W., Lu H., Yang F., Rui X. // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. № 2. P. 1326.
- 26. Seo Y.P., Han S., Choi J., Takahara A., Choi H.J., Seo Y. // Adv. Mater. 2018. V. 30. № 42. P. 1704769.

208

- 27. Sutrisno J., Fuchs A., Sahin H., Gordaninejad F. // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 128. № 1. P. 470.
- Gorodov V.V., Kostrov S.A., Kamyshinskii R.A., Kramarenko E.Y., Muzafarov A.M. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 9. P. 1639.
- Vasiliev V.G., Sheremetyeva N.A., Buzin M.I., Turenko D.V., Papkov V.S., Klepikov I.A., Kramarenko E.Y. // Smart Mater. Structures. 2016. V. 25. № 5. P. 055016.
- Vasilenko N.G., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Eßwein B., Striegel B., Moller M. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. P. 889.
- Novozhilov O.V., Pavlichenko I.V., Demchenko N.V., Buzin A.I., Vasilenko N.G., Muzafarov A.M. // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. № 10. P. 1909.
- Cvek M., Mrlik M., Moucka R., Sedlacik M. // Colloids Surf. A. 2018. V. 543. P. 83.
- Tikhonov P.A., Vasilenko N.G., Cherkaev G.V., Vasiliev V.G., Demchenko N.V., Tatarinova E.A., Muzafarov A.M. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. № 6. P. 625.
- 34. Сидорович Е.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2020.
- Соболевский М.В., Скороходов И.И., Гриневич К.П. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение. М.: Химия, 1985.
- Малкин А.Я. Основы реологии СПб.: Центр образовательных программ Профессия, 2018.

- Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М.: Колосс, 2003.
- Tang X., Zhang X., Tao R., Rong Y. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 5. P. 2634.
- Sorokin V.V., Stepanov G.V., Shamonin M., Monkman G.J., Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu. // Polymer. 2015. V. 76. P. 191.
- 40. Belyaeva I.A., Kramarenko E.Y., Shamonin M. // Polymer. 2017. V. 127. P. 119.
- 41. Belyaeva I.A., Kramarenko E.Y., Stepanov G.V., Sorokin V.V., Stadler D., Shamonin M. // Soft Matter. 2016. V. 12. № 11. P. 2901.
- 42. *Shamonin M., Kramarenko E.Y.* // Novel Magnetic Nanostructures. Amsterdam: Elsevier, 2018. P. 221.
- 43. Payne A.R. // Appl. Polym. Sci. 1962. V. 6. № 19. P. 57.
- 44. Richter S., Saphiannikova M., Stöckelhuber K.W., Heinrich G. // Macromol. Symp. 2010. V. 291. № 1. P. 193.
- 45. *An H., Picken S.J., Mendes E.* // Polymer. 2012. V. 53. № 19. P. 4164.
- 46. *Tong Y., Dong X., Qi M. //* Comp. Commun. 2019. V. 15. P. 120.
- 47. An H.N., Sun B., Picken S.J., Mendes E // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. № 15. P. 4702.
- 48. Arief I., Mukhopadhyay P.K. // J. Alloys Compounds. 2017. V. 696. P. 1053.

———— КОМПОЗИТЫ ————

УДК 541.64:539(2+3):546.26

# МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК, НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ

© 2021 г. В. Е. Смирнова<sup>*a*,\*</sup>, Н. Н. Сапрыкина<sup>*a*</sup>, В. К. Лаврентьев<sup>*a*</sup>, Е. Н. Попова<sup>*a*</sup>, К. А. Колбе<sup>*a*</sup>, Д. А. Кузнецов<sup>*a*</sup>, В. Е. Юдин<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup> Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук 199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия \*e-mail: ves@hq.macro.ru Поступила в редакцию 24.11.2020 г. После доработки 27.12.2020 г. Принята к публикации 11.01.2021 г.

Исследовано влияние введенных в полиимидную матрицу углеродных нановолокон на механические свойства нанокомпозитных пленок, исходных и ориентированных одноосной вытяжкой на разных стадиях синтеза полиимида. Продемонстрированы более высокие модули упругости нанокомпозитных пленок, чем исходных полиимидных при одинаковых степенях их вытяжки. Определена способность исследованных образцов, вытянутых на стадии форполимера (полиамидокислоты), к самоориентации в процессе термической имидизации и отмечено увеличение этой способности при введении в полиимидную матрицу углеродных нановолокон. Показано, что пленки полиимида с самой высокой из исследованных структур жесткостью макромолекул демонстрируют наибольшие модули упругости благодаря их высокой способности к самоориентации. С помощью рентгеновской дифракции и электронной микроскопии исследовано изменение надмолекулярной структуры пленок жесткоцепного полиимида при их ориентационной вытяжке на разных стадиях синтеза.

DOI: 10.31857/S2308112021030123

# введение

В литературе большое внимание уделяется возможности получения полимерных материалов с высокой прочностью, модулем упругости, термостойкостью, что достигается введением в термостойкую полимерную матрицу углеродных наночастиц и ориентацией пленочных образцов [1-8]. В настоящее время термостойкие полимеры класса полиимидов расширяют область использования материалов на их основе (пленок, покрытий, блочных изделий, волокнистых и нанокомпозитов) в самых разных областях промышленности. Благодаря великолепному сочетанию таких свойств, как высокие температуры стеклования и плавления, химическая и радиационная стойкость, хорошие диэлектрические, механические и оптические свойства, ПИ успешно используются в микроэлектронике, авиационной промышленности, оптическом приборостроении, медицине.

Химические структуры класса термостойких ПИ макромолекул значительно различаются величиной статистического сегмента Куна, который является количественной мерой равновесной жесткости макромолекул полимера [9]. Надмолекулярная структура жесткоцепных ПИ закладывается уже на стадии форполимера, т.е. полиамидокислоты (ПАК) при формировании жидкокристаллического состояния ее молекул в умеренно концентрированных растворах [10–14]. Напротив, для гибкоцепных и полужестких ПИ равновесному термодинамическому состоянию форполимера в растворе отвечает статистически вероятное взаимное расположение макромолекул. Эти принципиальные различия в структуре растворов накладывают отпечаток и на закономерности формования надмолекулярной структуры ПИ-пленок в процессе термической имидизации ПАК.

Химическая структура ПИ макромолекул отличается наличием большого количества ароматических колец с характерным для них межмолекулярным  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействием, играющим роль физических сшивок. В работе [15] исследовано влияние химической структуры ПИ, ориентации макромолекул и введения нанонаполнителей на интенсивность  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий, оцененных по красному смещению широкого пика зависимости УФ-поглощения от длины волны. С увеличением жесткости макромолекул, степени ориентации и концентрации введенных нанонаполнителей наблюдался рост интенсивности  $\pi$ –  $\pi$ -взаимодействий, оказывающих в свою очередь влияние на надмолекулярную структуру ПИ-пленок и их механические свойства.

В работах [1, 2] исследовано влияние ориентационной вытяжки, проводившейся на стадиях ПАК и ПИ. на механические и оптические свойства ПИ разных химических структур. Было показано, что при форполимерной вытяжке жесткоцепных ПИ предварительно заданная ориентация пленок ПАК в процессе их термической имидизации в свободном состоянии, т.е. без стеклянной подложки, не релаксирует, а значительно совершенствуется без приложения внешних сил, что определяется как "самоориентация" [16]. Кроме того, в процессе термической имидизации отлитых на стеклянную подложку и остающихся на ней пленок ПАК формируется значительная плоскостная молекулярная ориентация, что определяется как спонтанная молекулярная ориентация [17].

На основании проведенных исследований в литературе предлагается модель надмолекулярной структуры жесткоцепных ПИ, в которой основные элементы надмолекулярной структуры закладываются на стадии форполимера, что характеризуется наличием в ПАК областей (доменов) с упорядоченным вдоль оси домена расположением макромолекул [1, 14, 16]. Ориентационная вытяжка сопровождается кооперативным разворотом доменов, поэтому молекулярная ориентация существенно возрастает даже при незначительной степени вытяжки. Предварительная ориентация, заданная вытяжкой образцов пленок на стадии ПАК, совершенствуется в процессе их термической имидизации, что связано с увеличением жесткости макромолекул и формированием межцепного  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия, т.е. осуществляется процесс "самоориентации" [16].

Задача настоящей работы — исследовать и оценить влияние углеродных нановолокон, введенных в полиамидокислоту ПИ разных химических структур, на способность к самоориентации предварительно вытянутых на стадии ПАК нанокомпозитных пленок в процессе их термической имидизации. Кроме того, на примере ПИ образца пленки с самой высокой способностью к самоориентации предполагается исследовать механизм ориентации и особенность надмолекулярной структуры такого ПИ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ниже приведены химические формулы исследованных в работе ПИ:



Выбранные ПИ значительно различаются жесткостью макромолекул, которую принято характеризовать величиной статистического сег-

мента Куна, которая, как указано в работах [1; 9, стр. 178] составляет 148 нм для ПИ ДФ-Б, 54 нм для ДФО-Б и 72 нм для ПМ-ДАДФЭ. Иными сло-

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А том 63 № 3 2021

вами, чем выше величина сегмента Куна, тем "жестче"считается макромолекула.

Необходимые для исследования ПИ готовили методом двустадийного синтеза [9]. На первой стадии получается растворимый форполимер. Эта стадия реакции состоит в ацилировании диамина диангидридом тетракарбоновой кислоты в полярном растворителе N-метилпирролидоне (**MII**) с образованием ПАК, из которой формуется пленка на стеклянной подложке. Вторая стадия реакции – дегидроциклизация ПАК, имидизация в процессе термообработки с образованием конечного продукта, ароматического ПИ.

Нанокомпозитные пленки приготавливали на основе матриц из указанных ПИ и наполнителя в виде углеродных нановолокон. Углеродные нановолокна (VGCF) фирмы "Showa Denko" (Япония) характеризуются диаметром~150 нм, длиной 10— 20 мкм, плотностью 2 г/см<sup>3</sup> и удельной поверхностью 13 м<sup>2</sup>/г. Осуществяемая производителем обработка VGCF в вакууме при 2800°С приводит к формированию совершенной кристаллической слоевой графитоподобной структуры углеродных нановолокон.

Образцы пленок с дисперсным наполнителем, введенным в количестве 2 мас. % от массы полимера, получали по растворной технологии. Для этого готовили однородную суспензию рассчитанного количества углеродных наночастиц в растворителе МП с использованием ультразвукового диспергатора ИЛ 100-6 (мощность генератора 0.5 кВт, время УЗ-обработки 2 ч). Полученную дисперсию вливали в раствор ПАК и перемешивали на механической мешалке (1500 об/мин) в течение 4 ч. Растворы отливали на стеклянную подложку и сушили 20 ч при 70°С. Такие форполимерные пленки ПАК содержали 20 мас. % растворителя.

Часть пленок ПАК подвергали ориентации при одноосной вытяжке на лабораторной установке "утюжкового" типа (длина рабочей зоны нагревателя 10 мм) путем многократного протягивания через нагретую до 70°С зону. Скорость прохождения образца через нагреватель составляла 3.5 см/мин. Пленки ПИ подвергали одноосной вытяжке при 400°С. Степень вытяжки рассчитывали по изменению расстояния между нанесенными на поверхность пленки метками.

Все пленки ПАК подвергали термической обработке (имидизации), и, как показано в работах [1, 18, 19], температурный режим имидизации оказывает определенное влияние на свойства пленок ПИ. В настоящей работе имидизацию проводили по специально разработанному [1] режиму ступенчатого подъема температуры от 50 до 420°С с выдержкой по 15 мин на каждой "ступени". При таком режиме, как установлено в работе [1], имидизация образцов ПАК ориентированных пленок происходит при температурах ниже постоянно возрастающей температуры стеклования  $T_g$  форполимера [20], что препятствует разориентации предварительно вытянутых пленочных образцов.

Температурные зависимости динамического модуля Юнга E и тангенса угла механических потерь tgδ пленочных образцов ПИ измерены на установке ДМА 242С фирмы "Netzsch" (Германия) на частоте прилагаемого напряжения 1 Гц, амплитуда деформации 0.1%, скорость подъема температуры 5 град/мин. Значения  $T_g$  определяли по температуре максимума tgδ.

Термогравиметрический анализ проводили на установке "TG 209 F1" ("Netzsch", Германия) в атмосфере аргона, интервал температур от 30 до 800°С, скорость подъема температуры 10 град/мин.

Диаграммы растяжения пленочных образцов ПИ в виде полос шириной 2 мм и базовой длиной 20 мм получали на установке "ElectroPuls E1000" ("Instron", США) в режиме их растяжения со скоростью 5 мм/мин при комнатной температуре.

Микроскопические исследования пленочных образцов выполняли на сканирующем электронном микроскопе "SUPRA 55VP" ("Zeiss", Германия). В жидком азоте формировали поперечный либо продольный скол исследуемого пленочного образца и приклеивали двусторонним электропроводящим скотчем на столик микроскопа. Для исключения помех за счет накопления поверхностного заряда при сканировании, а также для повышения контрастности, образцы напыляли платиной методом катодного распыления (толщина слоя ~15 нм).

Рентгеновские исследования пленочных образцов проводились на установке "XRD 3003TT" ("Seifert, Германия") при съемке на отражение и модернизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН 2.0 (Россия) при съемке на просвет. Использовали излучение Cu $K_{\alpha}$  с длиной волны  $\lambda = 0.154$  нм, Ni-фильтр. Коллимация щелевая 1 и 0.2 мм. Фактор ориентации рассчитывали по формуле

$$F = (1 + 2\cos^2 \alpha)/3$$

где cos<sup>2</sup>α — средний косинус угла разориентации, рассчитанный по полуширине кривой азимутального распределения интенсивности меридионального рефлекса 004. Выбор рефлекса определяется его достаточной интенсивностью и отсутствием в этой области экваториальных рефлексов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С увеличением жесткости ПИ макромолекул  $T_g$  их пленочных образцов по данным ДМА смещаются в высокотемпературную область, а введение наночастиц приводит к дополнительному



Рис. 1. Температурная зависимость tgδ образцов ПИ ДФО-Б (1) и нанокомпозита ДФО-Б (2).

смещению температуры стеклования в высокотемпературную область на ~10°С (рис. 1, табл. 1), что, вообще говоря, согласуется с литературными данными о влиянии введенных в матрицу ПИ наночастиц на ее теплофизические свойства [21]. Жесткоцепной ДФ-Б сохраняет высокие значения модуля упругости вплоть до термодеструкции образца, поэтому его температуру стеклования с использованием метода ДМА невозможно определить. Необходимо отметить сохранение высоких значений модулей упругости во всем температурном интервале от 30 до 500°С при исследовании ПИ-пленок ДФ-Б и ДФО-Б, а также их нанокомпозитных аналогов, и только для ПИпленок ПМ-ДАДФЭ и нанокомпозитов на его основе наблюдается резкое снижение модулей упругости в области температуры стеклования ~380°С (табл. 1).

На рис. 2 приведены результаты термогравиметрических исследований пленочных ПИ образцов ДФ-Б и нанокомпозитов на основе этого

**Таблица 1.** Динамические модули упругости E' при 20°С и температуры стеклования  $T_g$  исследуемых полимеров

Образец	<i>E</i> ', ГПа	$T_{g}$ ,°C
ДФ-Б	10.10	_
ДФ-Б + 2 мас. % VGCF	12.0	_
ДФО-Б	8.20	395
ДФО-Б + 2 мас. %VGCF	7.80	409
ПМ-ДАДФЭ	2.92	373
ПМ-ДАДФЭ + 2 мас. % VGCF	3.25	383

ПИ с введением 2 мас. % VGCF. Необходимо отметить высокую температуру ~620°С, при которой происходит потеря 10% массы образца и сохранение высокой остаточной массы ~73% вплоть до 800°С. Очевидно, для образца ПИпленки ДФ-Б величина остаточной массы на ~1.6% ниже, чем для нанокомпозитной пленки.

Как было отмечено в Экспериментальной части, в работе проводилась ориентационная вытяжка всех полученных пленок ПИ и их нанокомпозитных аналогов на сталии как ПИ. так и ПАК с последующей имидизацией пленок ПАК в свободном состоянии (без стеклянной подложки) по стандартному температурному режиму. На рис. 3 представлены динамические модули пленок ПИ и их нанокомпозитных аналогов, подвергнутых ориентационной вытяжке на стадиях ПИ и ПАК до степеней  $\lambda$ , рассчитанных по изменению расстояния между нанесенными на поверхность пленок метками. Эксперименты показали, что динамические модули ПИ-пленок ДФ-Б (рис. 3а), подвергнутых предварительной вытяжке на стадии ПАК (кривые 1 и 2), значительно выше, чем при такой же степени вытяжки на стадии ПИ (кривые 3 и 4). Кроме того, эти модули у нанокомпозитных пленок (кривые 1 и 3) несколько выше, чем у ненаполненных (кривые 2 и 4). В работах [1, 2] отмечалось, что значения модулей упругости пропорциональны прямым характеристикам молекулярной ориентации, оцененных значениями двулучепреломления в плоскости пленки, что позволяет по проведенным измерениям модулей упругости оценивать на качественном уровне изменения молекулярной ориентации. В настоящей работе на непрозрачных наноком-

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А том 63 № 3 2021



Рис. 2. ТГА-кривые ПИ-пленки ДФ-Б (1) и пленки нанокомпозита ДФ-Б + 2% VGCF (2).

позитных пленках определение двулучепреломления невозможно. Тем не менее, измеренные значения модулей упругости указывают на более высокую степень самоориентации нанокомпозитных образцов ПИ-пленок ДФ-Б, чем на исходных (ненаполненных) при одинаковых степенях вытяжки  $\lambda$ .

На образцах ПИ-пленок ДФО-Б и соответствующих нанокомпозитов подобные измерения методом ДМА демонстрируют более низкие по сравнению с ДФ-Б значения модулей упругости пленок, ориентированных на стадии ПИ (рис. 46, кривые 3 и 4) и существенное возрастание модулей упругости при ориентационной вытяжке пленок на стадии ПАК (рис. 46, кривые 1 и 2), что указывает на определенную степень самоориентации этих образцов пленок.

Модули упругости вытянутых на разных стадиях образцов ПИ-пленок ПМ-ДАДФЭ и соответствующих нанокомпозитов (рис. 3в) значительно ниже аналогичных значений, полученных методом ДМА на пленках жесткоцепных ПИ типа ДФ-Б и ДФО-Б. Образцы, вытянутые на стадии ПАК, сокращаются в процессе имидизации, их модули упругости практически не возрастают с увеличением степени вытяжки, что указывает на неспособность к самоориентации ПИ-пленок ПМ-ДАДФЭ. Необходимо отметить, что и для ПМ-ДАДФЭ во всех вариантах ориентации модули упругости нанокомпозитных образцов пленок выше, чем модули упругости ненаполненных аналогов.

Для количественной оценки степени "самоориентации" исследованных пленок ПИ и их нанокомпозитных аналогов можно использовать отношение модулей упругости образцов пленок,



Рис. 3. а: Модули ПИ-пленок ДФ-Б (2, 4) и соответствующих нанокомпозитных пленок (1, 3), ориентированных на стадии ПИ (3, 4) и ПАК (1, 2); б: модули ПИпленок ДФО-Б (2, 4) и соответствующих нанокомпозитных пленок, ориентированных на стадии ПИ (3, 4) и ПАК (1, 2); в: модули ПИ-пленок ПМ-ДАДФЭ (1, 2) и соответствующих нанокомпозитных пленок (3, 4), ориентированных на стадии ПИ (1, 4) и ПАК (2, 3).



Рис. 4. Зависимость от степени вытяжки отношения  $E'_{\Pi A K-OP}/E'_{\Pi M-OP}$  ненаполненных ПИ-пленок ДФ-Б (2), ДФО-Б (4), ПМ-ДАДФЭ (6) и нанокомпозитных ПИ-пленок на основе ДФ-Б (1), ДФО-Б (3), ПМ-ДАДФЭ (5).

вытянутых до одной степени вытяжки  $\lambda$  на стадиях ПАК и ПИ, т.е. отношение  $E'_{\Pi AK-OP}/E'_{\Pi U-OP}$ (рис. 4). Видно, что с увеличением степени вытяжки способность к самоориентации жесткоцепных ПИ типа ДФ-Б и ДФО-Б (рис. 4, кривые 2 и 4), а также соответствующих нанокомпозитов (кривые 1 и 3) возрастает. Предварительная ориентация на стадии ПАК полиимида с меньшей жесткостью макромолекул типа ПМ-ДАДФЭ минимизируется в процессе имидизации (рис. 4, кривая 6), однако для нанокомпозитных образцов наблюдается некоторая "заторможенность" этой релаксации макромолекул (рис. 4, кривая 5).

Результаты исследований влияния на модули упругости пленочных образцов степени вытяжки ПИ-пленок или предварительной вытяжки пленок ПАК, а также введения в них VGCF согласуются в некоторой степени с результатами исследования методом УФ-спектроскопии [16] по влиянию химической структуры пленок ПИ, их ориентации и введения нанонаполнителей на интенсивность межмолекулярных  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий. Такие сопоставления позволяют считать физические сшивки на основе межмолекулярных  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий ответственными за наблюдаемые изменения динамических модулей и, по всей видимости, надмолекулярную структуру пленочных образцов ПИ.

Проведенные исследования показали, что пленочные образцы с самыми высокими модулями упругости можно получить на основе жесткоцепного ПИ типа ДФ-Б благодаря высокой способности этого ПИ к самоориентации. Именно эти образцы были использованы для более детального исследования их свойств и структуры.

Прежде всего определены прочностные характеристики исходных и ориентированных образцов пленок ДФ-Б. На рис. 5 приведены диаграммы растяжения исследуемых объектов, которые четко демонстрируют возрастание модуля упру-



**Рис. 5.** Диаграммы растяжения образцов пленок ДФ-Б: *1* – одноосно вытянутые на 30% на стадии ПАК ненаполненные ПИ-пленки; *2* – одноосно вытянутые на 30% на стадии ПАК нанокомпозитные ПИ-пленки; *3* – ненаполненные ПИ-пленки; *4* – нанокомпозитные ПИ-пленки.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А том 63 № 3 2021



**Рис. 6.** Дифрактограммы "на отражение" (а) и "на просвет" (б) неориентированных образцов ПАК ДФ-Б (*1*), ПИ ДФБ (*2*) и композита (*3*).

гости при переходе от ненаполненного ПИ (кривая 4) к нанокомпозитной пленке (кривая 3) и далее к образцам с предварительной вытяжкой на стадии ПАК (кривые 1 и 2).

В работе [1] было показано, что основной причиной возрастания модуля упругости жесткоцепных ПИ при вытяжке на разных стадиях является увеличение ориентации макромолекул, а не повышение степени кристалличности. Введение наночастиц типа VGCF может оказать влияние, как было показано ранее на примере других термопластичных ПИ [3, 4], на кристаллизуемость нанокомпозитов, поэтому необходимо было обратить особое внимание на надмолекулярную структуру исследуемых образцов.

Дифрактограммы ПАК-пленок ДФ-Б, ПИпленок ДФ-Б и их нанокомпозитных аналогов, снятых "на отражение" и "на просвет" приведены на рис. 6а и 6б соответственно. На дифрактограмме пленки ПАК, снятой "на отражение" (рис. 6а, кривая 1) имеется широкое аморфное гало в области  $2\theta = 20^{\circ}$ , отвечающее среднему расстоянию между макромолекулами. На дифрактограмме пленки ПАК, снятой "на просвет" (рис. 6б, кривая 1) кроме аморфного гало присутствуют два рефлекса в области  $2\theta = 5^{\circ}$  и  $10^{\circ}$ , соответствующие периодичности вдоль макромолекулы, которые указывают на мезоморфную структуру пленки ПАК. Отсутствие рефлексов, отвечающих периоду идентичности макромолекулы на дифрактограмме, снятой "на отражение", свидетельствует о хорошей плоскостной ориентации макромолекул, расположенных преимущественно в плоскости пленки.

Дифрактограммы неориентированных образцов пленок как ненаполненного ДФ-Б (рис. 6, кривые 2), так и нанокомпозита (рис. 6, кривые 3), подвергнутых термообработке вплоть до 420°С, практически идентичны.

На дифрактограммах всех ПИ-пленок ДФ-Б, снятых "на отражение", присутствуют два кристаллических рефлекса в области  $2\theta = 14^{\circ}$  и  $24^{\circ}$ , а на дифрактограммах, снятых "на просвет", кроме этих рефлексов имеется несколько порядков рефлексов, отвечающих периоду идентичности вдоль макромолекулы. Можно заключить, что в результате термической имидизации ПАК в образцах ПИ-пленок ДФ-Б сформировалась совершенная кристаллическая структура. Поскольку межлу лифрактограммами, полученными на образцах пленок ненаполненного ДФ-Б и пленок соответствующего нанокомпозита, нет существенных различий, можно утверждать, что ввеление 2% VGCF в полимерную матрицу не вносит никаких изменений в кристаллическую структуру ДΦ-Б.

Меридиональные и экваториальные дифрактограммы образцов ПИ-пленок ДФ-Б и соответствующих пленок нанокомпозитов, вытянутых на 30% на стадии ПАК и подвергнутых дополнительно термической имидизации до 420°С, представлены на рис. 7а и 76 соответственно. Дифрактограммы ориентированных на стадии ПАК образцов ПИ-пленок ДФ-Б (кривые 1) и соответствующих пленок нанокомпозитов (кривые 2) симбатны. На экваториальных дифрактограммах этих образцов имеются два рефлекса, связанные со взаимным расположением макромолекул; кроме того, их положение совпадает с положением рефлексов на дифрактограммах неориентированных образцов ПИ-пленок ДФ-Б и их нанокомпозитов (рис. 6а). На меридиональных дифрактограммах присутствует несколько порядков рефлекса, отвечающего периоду идентичности,



**Рис.** 7. Меридиональные (а) и экваториальные (б) дифрактограммы образцов ПИ-пленок ДФ-Б (*1*) и соответствующих пленок нанокомпозитов (*2*), вытянутых на 30% на стадии ПАК и подвергнутых термической имидизации до 420°С.

что свидетельствует о хорошей упорядоченности системы.

Также были сняты кривые азимутального распределения интенсивности рефлекса 004. Вычисленное значение фактора ориентации *F* для ПИпленки ДФ-Б составило 0.92, а для нанокомпозитной ПИ-пленки (ДФ-Б + 2% VGCF) *F* = 0.98. Можно предположить, что столь высокая степень ориентации обусловлена самоориентацией ПИ пленки при термической имидизации до 420°C после ее вытяжки на стадии ПАК. Разница в величине фактора ориентации ПИ-пленки ДФ-Б и нанокомпозитной ПИ-пленки (ДФ-Б + 2% VGCF) указывает, вероятно, на то, что введение 2% углеродных нановолокон способствует дополнительной ориентации ПИ, не влияя при этом на его кристаллическую структуру.

Надмолекулярная структура (морфология) пленочных образцов ПИ типа ДФ-Б и нанокомпозитов на их основе была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии, причем изучение самоорганизации данных образцов начато с исследования структуры ПАК.

На рис. 8 представлены микрофотографии продольных сечений (сколов) пленок ПАК. На этих микрофотографиях видна характерная мезоморфная структура, образованная цепочками и агрегатами доменов. На зарождение доменов или "псевдокристаллов нематического типа" с относительно параллельной упаковкой макромолекул указывалось также ранее [10–12] при исследовании умеренно концентрированных растворов ПАК жесткоцепных ПИ. В результате формирования пленок ПАК образованные еще в растворе более плотные и упорядоченные домены размером 30–40 нм находятся в рыхлой аморфной среде, в которой сохраняется до 20% растворителя, а при сушке иногда образуются поры. Морфология таких пленок напоминает "сетку" (рис. 8а-8в). На микрофотографии с увеличением 200000 (рис. 8б) характерная рыхлая надмолекулярная структура между доменами видна наиболее отчетливо. При введении в ПАК углеродных нановолокон VGCF структура пленок существенно не меняется, но едва торчащие из пленки ПАК концы нановолокон свидетельствуют об их хорошей адгезионной совместимости с макромолекулами ПАК (рис. 8в). Ориентационная вытяжка образцов ПАК на 30% приводит к изменению морфологии пленок. Цепочки доменов ориентируются вдоль направления вытяжки, образуя ленты, иногда с дислокацией типа "косичек". Углеродные нановолокна при ориентации нанокомпозитных пленок также ориентируются вдоль направления вытяжки.

На микрофотографиях сколов пленок ПИ типа ДФ-Б, не подвергнутых вытяжке на стадии ПАК (рис. 9а), наблюдается характерная плоскостная текстура в соответствии с приведенными выше дифрактограммами (рис. 6). Цепочки доменов, ленточные структуры ориентированы в плоскости пленки, но в разных направлениях. Мезоморфные домены ПАК с относительно параллельной упаковкой молекул используются в качестве заготовок для создания более совершенных структур в совместном процессе термической имидизации и кристаллизации. Размер доменов в этих ПИ-пленках составляет ~40 нм, что больше размеров кристаллитов (10.4 нм × 8 нм в продольном и поперечном направлениях), согласно рентгеновским данным [16], на подобном по свойствам полиимиде. Вероятно, домен содержит несколько кристаллитов и межкристаллитных прослоек.

На образцах ПИ-пленок типа ДФ-Б, предварительно вытянутых на стадии ПАК на 30%, вид-



**Рис. 8.** Микрофотографии сечений пленок ПАК полимида ДФ-Б: а, 6 – невытянутая пленка ПАК; в – невытянутая пленка ПАК, наполненная 2% VGCF; г – вытянутая на 30% пленка ПАК, наполненная 2% VGCF. d – домены. Стрелки указывают на волокна VGCF, двойной стрелкой показано направление вытяжки. Выделенная область на рис. 86 указывает на морфологию пленки между доменами.



**Рис. 9.** Микрофотографии сечений пленок ПИ типа ДФ-Б, не вытянутых на стадии ПАК (а), вытянутых на стадии ПАК на 30% (б) и вытянутых на стадии ПАК на 40% (в, г). d – домены. Двойной стрелкой показано направление вытяжки. Пояснения в тексте.



**Рис. 10.** Микрофотографии сечений нанокомпозитных ПИ-пленок ДФ-Б, вытянутых на стадии ПАК на 30%: а, б – место поперечного разрушения пленки при разрыве; в, г – сколы сечения пленки вдоль направления ориентации. Двойной стрелкой показано направление вытяжки.

ны ориентированные вдоль направления вытяжки ленты и цепочки из доменов размером (30 × × 100 нм) (рис. 9б), что больше размеров кристаллитов ( $12.7 \times 6.8$  нм), полученных по рентгеновским данным [16] для предварительно ориентированных пленок ПАК. По-видимому, и в этом случае домен содержит несколько кристаллитов и межкристаллитных прослоек. Увеличение степени предварительной вытяжки пленок ПАК до 40% (рис. 9в, 9г) совершенствует в свою очередь и надмолекулярную структуру ПИ-пленок ДФ-Б. Диаметр доменов снижается до размеров одного кристаллита, домены становятся меньше, но более упорядоченными с параллельно упакованными вдоль оси вытяжки молекулами, а межкристаллитные прослойки пополняют ориентированную аморфную фазу вне доменов. В результате мы наблюдаем регулярное чередование областей с различной электронной плотностью с шагом ~15 нм. Таким образом, возникает характерная слоисто-ленточная, фибриллярная структура с плотно упакованными фибриллами (рис. 9в, 9г). Такая структура хорошо согласуется с данными малоуглового рентгеновского рассеяния ориентированных ПИ-пленок, где большой период вдоль оси вытяжки равен 14 нм [16]. Интегральная степень кристалличности при этом практически не меняется.

На рис. 10 представлены полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии микрофотографии поперечного сечения нанокомпозитных пленок ДФ-Б в месте разрыва (рис. 10а, 10б), на которых видно, что углеродные нановолокна обладают хорошим адгезионным взаимодействием с полимером. При раскалывании в жидком азоте не образуются микротрещины, а нановолокна расположены преимущественно вдоль оси вытяжки (рис. 10в, 10г). Продольный вдоль оси ориентации скол высоко ориентированной нанокомпозитной пленки выглядит монолитным (рис. 10в). Очевидно, что такая надмолекулярная структура нанокомпозитных пленок жесткоцепного полиимида ДФ-Б, наполненного углеродными нановолокнами, и ответственна за высокие значения его модуля упругости.

Фибриллярная модель надмолекулярной структуры жесткоцепных полиимидов предлагалась и ранее [16], но методом сканирующей электронной микроскопии удалось ее визуализировать и уточнить. Ниже представлена схема формирования надмолекулярной структуры жесткоцепного высокомодульного ПИ.



Здесь 1 – ПИ из неориентированного ПАК (плоскостная ориентация закристаллизованных анизодиаметричных доменов с участками макромолекул вдоль оси домена); 2 – ПИ из подвергнутого вытяжке на 30% ПАК (закристаллизованные домены ориентированы вдоль направления вытяжки, произошла самоориентация); 3 – ПИ из подвергнутого вытяжке на 40% ПАК (уменьшение доменов до размеров одного кристаллита, образование высокоориентированной фибриллярной структуры: d — период вдоль фибриллы ~15 нм). Введенные в ПАК асимметричные углеродные нановолокна при вытяжке пленок ПАК ориентируются сами и дополнительно ориентируют домены (рис. 8г), что в свою очередь после термической имидизации ПАК приводит к увеличению степени ориентации полиимида в целом. Как было показано выше, фактор ориентации F нанокомпозитных ПИ-пленок ДФ-Б достигает максимального значения 0.98 по сравнению с ненаполненным ПИ.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микроскопические исследования с помощью метода сканирующей электронной микроскопии впервые наглядно продемонстрировали особенности надмолекулярного строения жесткоцепных ПИ, в частности ПИ типа ДФ-Б, а именно: формирование анизодиаметричных доменов в плоскости пленок ПАК, их кооперативный разворот при вытяжке ПАК и совершенствование высокоориентированной надмолекулярной структуры в совместном процессе термической имидизации и кристаллизации. Кроме того, методом сканирующей электронной микроскопии продемонстрировано высокое адгезионное взаимодействие введенных в ПИ-матрицу ДФ-Б углеродных нановолокон VGCF с макромолекулами матрицы, что приводит к увеличению модуля упругости и степени самоориентации исследованных нанокомпозитов. Введение в ПИ-матрицу 2% углеродных нановолокон не вносит изменений в кристаллическую структуру полиимида ДФ-Б, но сопровождается увеличением фактора ориентации. Таким образом, показано, что нанокомпозитные пленки полиимида ДФ-Б с самой высокой из исследованных структур жесткостью макромолекул характеризуются наибольшими значениями модуля упругости ( $E' \sim 80 \ \Gamma \Pi a$ ) благодаря их высокой способности к самоориентации.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Смирнова В.Е., Бессонов М.И., Склизкова В.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 328.
- Smirnova V.E., Bessonov M.I. // Polyimides: Materials, Chemistry and Characteryzation/ Ed.by C Feger, M.M. Khojasteh, J.E. McGrath. Amsterdam: Elsevier, 1989. P. 563.
- Smirnova V.E., Gofman I.V., Yudin V.E., Dobrovolskaya I.P., Shumakov A.N., Didenko A.L., Svetlichnyi V.M., Wachtel E., Shechter R., Harel H., Marom G. // Polym Eng Sci. 2009. V. 49. P. 217.
- Smirnova V.E., Gofman I.V., Ivan'kova E.M., Didenko A.L., Krestinin A.V., Zvereva G.I., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E. // Polymer Science A. 2013. V. 55. № 4. P. 268.
- Wang L.N., Yu X.H., Wang D.M., Zhao X.G., Yang D., *ur Rehman S., Chen C.H., Zhou H.W., Dang G.D.* // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 139. № 2–3. P. 968.
- Wang H.-Y., Liu T.-J., Liu S.-F., Jeng J.-L., Guan C.-E. // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 122. P. 210.
- Russell T.P., Gugger H., Swalen J.D. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. P. 1745.
- Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия, 1990.
- Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. // Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
- 10. Сидорович А.В., Баклагина Ю.Г., Стадник В.П., Струнников А.Ю., Жукова Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1010.
- Стадник В.П., Сидорович А.В., Михайлова Н.В., Баклагина Ю.Г. // Всесоюзный симпозиум по жидкокристаллическим полимерам Суздаль. Черноголовка, 1982. С. 87.
- 12. Сидорович А.В., Струнников А.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 6. С. 409.
- Старцев В.М., Чугунова Н.Ф., Матвеев В.В., Чалых А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2378.
- Unsal E. and Cakmak M. // Macromolecules. 2013. V. 46. № 21. P. 8616.
- Wang Q., Bai Y., Chen Y., Ju J., Zeing F., High T.W. // J. Mater. Chem. A 2015. V. 3. P. 352.
- 16. Лаврентьев В.К., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 3.
- Ishii J., Shimizu N., Ishihara N., Ikeda Y., Sengui N., Matano T., Hasegawa M. // Eur. Polym. J. 2010. V. 46. P. 69.
- 18. Jo B.W., Ahn K.H., Lee S. // Polymer. 2014. V. 55. P. 5829.
- Chen W.J., Chen W., Zhang B.Q., Yang S.Y., Liu C.Y. // Polymer 2017. V. 109. P. 205.
- Лайус Л.А., Бессонов М.И. // Тр. XV науч. конф. "Синтез, структура и свойства полимеров". Л., 1970. С. 139.
- Мацеевич Т.А., Попова М.Н., Аскадский А.А. // Вестн. МГСУ. 2015. № 6. С. 50.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 2021, том 63, № 3, с. 221–233

# ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.64:546.26=162

# 2D МОДЕЛЬ НАНОЛЕНТЫ ГРАФЕНА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

© 2021 г. А. В. Савин<sup>*a,b,\**</sup>

<sup>а</sup> Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук 119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

<sup>b</sup> Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

117997 Москва, пер. Стремянный, 36, Россия \*e-mail: asavin00@gmail.com

> Поступила в редакцию 14.09.2020 г. После доработки 15.10.2020 г. Принята к публикации 02.11.2020 г.

Предложена двухмерная модель наноленты графена в полимерной матрице (в кристалле макромолекул полиэтилена), позволяющая рассмотреть образцы полимера большого размера с включенными однослойными и многослойными нанолентами. С использованием модели показано, что нанолентам энергетически более выгодно находиться внутри полимерной матрицы, чем на ее поверхности, а многослойным нанолентам внутри выгодно разделиться на отдельные слои. Проведено моделирование сжатия нанолент, находящихся внутри и на поверхности матрицы. Показано, что независимо от числа слоев наноленты ее продольное сжатие вместе с матрицей может происходить по двум сценариям: однородное сжатие всей системы нанолента + матрица или неоднородное сжатие, при котором у наноленты происходит локализованный изгиб. Первый сценарий реализуется при слабом сжатии, второй — при сильном.

DOI: 10.31857/S2308112021020115

# введение

Атомы углерода способны создавать многочисленные структуры, среди которых в последнее время большое внимание исследователей привлекает моноатомный кристаллический слой графен [1–7]. Данный наноматериал демонстрирует высокую электро- и теплопроводность, рекордные жесткость и прочность на разрыв, колоссальную удельную поверхность и другие свойства, обеспечивающие большое разнообразие его потенциальных применений. Замечательные свойства графена позволяют использовать его в качестве нанонаполнителя в полимерных композитах для улучшения их характеристик. Добавление графена в полимерные матрицы заметно модифицирует их механические, тепловые и электрические свойства [8-11].

Молекулярно-динамическое моделирование графен-полимерных композитов проводилось в работах [12–15]. При моделировании использовались полноатомные модели, которые в силу их сложности позволяют рассмотреть только образцы малого размера. Применение двухмерной модели нанолент графена в полимерной матрице позволяет промоделировать образцы полимера (нанокомпозита) большого размера, содержащие многослойные наноленты. В качестве полимерной матрицы будет рассмотрена система параллельных зигзагообразных цепочек макромолекул полиэтилена.

# ЦЕПНАЯ МОДЕЛЬ НАНОЛЕНТЫ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Графеновая нанолента представляет собой полосу постоянной ширины, вырезанную из плоского листа графена. Для упруго изотропного графена продольная и изгибная жесткости наноленты слабо зависят от ее ориентации. Для определенности рассмотрим наноленту, края которой имеют структуру зигзаг (рис. 1). Модель цепи, описывающая продольные и изгибные движения наноленты, подробно представлена в работах [16, 17].

Пусть нанолента лежит в плоскости *ху* вдоль оси *х*. В цепной модели наноленты предполагается синхронное движение всех атомов, расположенных на одной поперечной линии (линии, параллельной оси *у*). В этом случае линию атомов можно считать одним узлом молекулярной цепи, расположенной в плоскости *хz* (рис. 1).



**Рис. 1.** Построение 2D цепной модели наноленты графена в полимерной матрице. Серым цветом показана нанолента графена, лежащая в плоскости *xy* вдоль оси *x*, черным цветом — лежащие над ней макромолекулы ПЭ (макромолекулы направлены вдоль оси *y*). Проекции наноленты и макромолекул на плоскость *xz* дают двухмерную модель этой системы. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Однослойная нанолента графена в 2D модели задается как молекулярная цепочка из  $N_1$  звеньев, имеющая гамильтониан

$$H_{1} = \sum_{n=1}^{N_{1}} \frac{1}{2} M_{1}(\dot{\mathbf{u}}_{n}, \dot{\mathbf{u}}_{n}) + \sum_{n=1}^{N_{1}-1} V(\mathbf{u}_{n}, \mathbf{u}_{n+1}) + \sum_{n=2}^{N_{1}-1} U(\mathbf{u}_{n-1}, \mathbf{u}_{n}, \mathbf{u}_{n+1}) + \sum_{n=1}^{N_{1}-6} \sum_{k=n+6}^{N_{1}} W_{1}(\mathbf{u}_{n}, \mathbf{u}_{k}),$$
(1)

где  $\mathbf{u}_n = (x_n, z_n)$  — двухмерный вектор, задающий положение *n*-го узла цепи,  $M_1 = 12m_p$  — масса одного узла (масса атома углерода,  $m_p$  — масса протона).

Потенциал

$$V(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}) = \frac{1}{2}K(r_n - a)^2,$$
  

$$r_n = |\mathbf{v}_n|, \quad \mathbf{v}_n = \mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n,$$
(2)

описывает взаимодействие соседних звеньев, a = 1.228 Å – продольный шаг, K = 405 H/м – продольная жесткость цепи,  $r_n$  – расстояние между соседними звеньями ( $a = r_c \cos(\pi/6), r_c = 1.418 \text{ Å} -$ длина валентной связи С-С в графене).

Потенциал

$$U(\mathbf{u}_{n-1}, \mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}) = \varepsilon_c[\cos(\theta_n) + 1],$$
  

$$\cos(\theta_n) = -(\mathbf{v}_{n-1}, \mathbf{v}_n)/r_{n-1}r_n,$$
(3)

описывает деформацию *n*-го угла цепи  $\theta_n$ , энергия  $\varepsilon_c = 3.5$  эВ задает изгибную жесткость цепи.

Потенциал  $W_1(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_k) = W_1(r_{n,k}), r_{n,k} = |\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_k|,$ отражает слабые невалентные взаимодействия узлов цепи *n* и *k*. Энергию взаимодействия узлов можно найти численно как сумму невалентных взаимодействий атома углерода из одной поперечной линии наноленты со всеми атомами другой поперечной линии, усредненную по поперечным смещениям первого атома.

Энергия невалентного взаимодействия атомов углерода нанолент выражается через потенциал Леннард-Джонса

$$W_0(r) = \varepsilon_0 (r_0/r)^6 [(r_0/r)^6 - 2]$$
(4)



**Рис. 2.** Вид потенциалов невалентных взаимодействий  $W_i(r)$  при i = 1 (1), 2 (2) и 3 (3). Сплошные линии – зависимости, найденные численно, штриховые – их аппроксимации потенциалом Леннард-Джонса (5).

с энергией взаимодействия  $\varepsilon_0 = 0.002757$  эВ, равновесным расстоянием  $r_0 = 3.8085$  Å [18]. При использовании этого потенциала зависимость энергии взаимодействия узлов цепи от расстояния между ними  $W_1(r)$  с высокой точностью аппроксимируется потенциалом Леннард-Джонса (*m*, *n*)

$$W_{n,m}(r) = \varepsilon_1 [m(r_1/r)^n - n(r_1/r)^m] / (n-m)$$
(5)

с энергией взаимодействия  $\varepsilon_1 = 0.00832$  эВ, равновесным расстоянием  $r_1 = 3.605$  Å, степенями n = 11, m = 5 (рис. 2).

Рассмотрим наноленту, находящуюся в полимерной матрице — в кристалле макромолекул полиэтилена  $(CH_2)_{\infty}$ . Будем считать, что зигзагообразные цепочки ПЭ двигаются как твердое тело и всегда лежат поперек наноленты параллельно ее поверхности (рис. 1). Тогда каждую макромолекулу ПЭ можно заменить эффективным объединенным атомом, находящимся в плоскости *xz*.

Гамильтониан (1) описывает энергию наноленты, приходящуюся на ее продольную полосу ширины  $h_0 = 1.5r_c = 2.127$  Å. Макромолекула ПЭ имеет форму плоского зигзага с шагом  $r_p = 1.53$  Å (длина валентной связи CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>) и углом  $\alpha = 110^\circ$ . Продольный шаг зигзага  $a_y = r_p \sin(\alpha/2)$ , ширина зигзага  $a_x = r_p \cos(\alpha/2)$ . Мы будем рассматривать только смещения зигзага как твердого тела. В этом случае на продольное расстояние  $h_0$  приходится масса атомов зигзага  $M_2 = 14m_p h_0/a_y = 23.76m_p$ .

В плоскости *хz* каждой макромолекуле ПЭ соответствует частица массы  $M_2$ . Чтобы определить взаимодействие между такими частицами, найдем зависимость энергии взаимодействия двух параллельных *транс*-зигзагов от расстояния между ними. При вычислении энергии взаимодействия воспользуемся приближением объединенных атомов, когда группы атомов CH<sub>2</sub> соответствуют частицам, взаимодействия которых задаются потенциалом Леннард-Джонса (4) с энергией взаимодействия  $\varepsilon_0 = 0.004052$  эВ и равновесным расстоянием  $r_0 = 4.5$  Å [19]. При вычислении энергия взаимодействия усреднялась по сдвигам зигзагов вдоль их продольных осей и по поворотам вокруг них.

Расчеты показали, что усредненная энергия взаимодействия *транс*-зигзагов  $W_2(r)$  с хорошей точностью описывается потенциалом Леннард-Джонса (5) с показателями n = 11, m = 5.5. При нормировке энергии на длину цепи  $h_0$  энергия взаимодействия  $\varepsilon_1 = 0.0325$  эВ, равновесное расстояние  $r_1 = 4.62$  Å (рис. 2).

Полимерная матрица, окружающая наноленту, моделируется двухмерной решеткой частиц массы  $M_2$  с гамильтонианом

$$H_{2} = \sum_{n=N_{1}+1}^{N} \frac{1}{2} M_{2}(\dot{\mathbf{u}}_{n}, \dot{\mathbf{u}}_{n}) + \sum_{n=N_{1}+1}^{N-1} \sum_{k=n+1}^{N} W_{2}(\mathbf{u}_{n}, \mathbf{u}_{k}), \quad (6)$$

том 63 № 3 2021

где  $N = N_1 + N_p$ ,  $N_p$  – число частиц (число молекул ПЭ). В 2D модели каждый узел решетки, имеющий координаты  $\mathbf{u}_n = (x_n, z_n)$ , соответствует положению проекции центра *n*-й зигзагообразной цепи ПЭ на плоскость *xz* (рис. 1).

Взаимодействие наноленты (узлов цепи) с полимерной матрицей описывается суммой

$$H_{3} = \sum_{n=1}^{N_{1}} \sum_{k=N_{1}+1}^{N} W_{3}(\mathbf{u}_{n}, \mathbf{u}_{k}).$$
(7)

Вычисления показали, что потенциал взаимодействия узлов цепи с частицами полимерной матрицы  $W_3(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_k) = W_3(r_{nk})$  тоже с высокой точностью аппроксимируется потенциалом Леннард-Джонса (5) с показателями n = 11, m = 5.5, энергией  $\varepsilon_1 = 0.0162$  эВ и равновесным расстоянием  $r_1 = 4.125$  Å (рис. 2).

Схематически 2D модель системы нанолента + полимерная подложка представлена на рис. 3. Здесь цепочка маленьких серых частиц соответствует наноленте графена, а крупные черные частицы — макромолекулам ПЭ. Гамильтониан системы имеет вид

$$H = H_1 + H_2 + H_3. (8)$$

Данная модель легко может быть обобщена на случай многослойной наноленты. Гамильтониан системы, *К*-слойная нанолента + полимерная матрица, будет иметь вид

$$H = \sum_{k=1}^{K} \left[ \sum_{n=1}^{N_{k}} \frac{1}{2} M_{1}(\dot{\mathbf{u}}_{n_{k}}, \dot{\mathbf{u}}_{n_{k}}) + \sum_{n=1}^{N_{k}-1} V(\mathbf{u}_{n_{k}}, \mathbf{u}_{n_{k}+1}) + \right] + \sum_{n=2}^{N_{k}-1} U(\mathbf{u}_{n_{k}-1}, \mathbf{u}_{n_{k}}, \mathbf{u}_{n_{k}+1}) + \sum_{n=1}^{N_{k}-6} \sum_{l=n+6}^{N_{k}} W_{1}(\mathbf{u}_{n_{k}}, \mathbf{u}_{l_{k}}) \right] + \\ + \sum_{k=1}^{K-1} \sum_{l=k+1}^{K} \sum_{n=1}^{N_{k}} \sum_{m=1}^{N_{l}} W_{1}(\mathbf{u}_{n_{k}}, \mathbf{u}_{m_{l}}) + \sum_{n=N_{c}+1}^{N} \frac{1}{2} M_{2}(\dot{\mathbf{u}}_{n}, \dot{\mathbf{u}}_{n}) + \\ + \sum_{n=N_{c}+1}^{N-1} \sum_{l=n+1}^{N} W_{2}(\mathbf{u}_{n}, \mathbf{u}_{l}) + \sum_{n=1}^{N_{c}} \sum_{l=N_{c}+1}^{N} W_{3}(\mathbf{u}_{n}, \mathbf{u}_{l}).$$

$$(9)$$

Здесь  $N_k$  — число узлов в k-й цепи (наноленте), номер звена  $n_k = N_1 + ... + N_{k-1} + n$ , число узлов в K нанолентах  $N_c = N_1 + ... + N_K$ ,  $N_p$  — число молекул полимерной матрицы, общее число узлов системы  $N = N_c + N_p$ .

Для нахождения стационарного состояния многослойной наноленты в полимерной матрице нужно численно решить задачу на минимум энергии взаимодействия

$$E \to \min : \{\mathbf{u}_n\}_{n=1}^N, \tag{10}$$

где  $N = N_c + N_p = N_1 + ... + N_K + N_p$  – общее число узлов системы, E – потенциальная энергия

системы (если в формуле (9) положить все скорости  $\dot{\mathbf{u}}_n \equiv 0$ , то энергия E = H).

# СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЛЕНТ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПЭ

Найдем основные состояния углеродных нанолент в кристалле ПЭ. Вначале проанализируем зависимость энергии основного состояния наноленты от расстояния ее расположения до поверхности кристалла. Для этого рассмотрим однослойную наноленту длины  $L = (N_1 - 1)a = 12.65$  нм (цепочку из  $N_1 = 104$  звеньев) и поместим ее на поверхность прямоугольника из  $N_p = 82 \times 60 - 28 =$ = 4892 узлов (размер 2D кристалла ПЭ 37.16 × × 23.27 нм<sup>2</sup>).

Из численного решения задачи на минимум энергии (10) следует, что наноленте энергетически более выгодно располагаться внутри кристалла ПЭ, чем на его поверхности. На рис. 3 представлены основные состояния наноленты при ее расположении на разных слоях молекул ПЭ вблизи поверхности кристалла. Пусть Е<sub>i</sub> – энергия основного состояния системы нанолента ∈ кристалл ПЭ при расположении наноленты в *i*-м слое молекул от поверхности кристалла (i = 1, 2, ...). Определим нормированную на длину L разницу энергий  $\Delta E_i = (E_i - E_1)/N_1$ . Моделирование показало, что  $\Delta E_i$  монотонно уменьшается с ростом номера слоя *i*. Так,  $\Delta E_i = -0.0381, -0.0418, -0.0418$ 0.0425, -0.0427 эВ для *i* = 2, 3, 4, 6. При *i* > 4 энергетический выигрыш от погружения наноленты в кристалл практически не меняется (нанолента перестает чувствовать поверхность кристалла при ее помещении в четвертый слой молекул).

Чтобы оценить возможность расслоения многослойных нанолент в полимерной матрице, поместим две наноленты длины L = 12.65 нм (число звеньев  $N_1 = N_2 = 104$ ) в центр кристалла из  $N_p = 82 \times 60 - 56 = 4864$  молекул (размер 2D кристалла ПЭ 37.16 × 23.27 нм<sup>2</sup>) (рис. 4). Рассмотрим, как зависит энергия основного состояния системы  $E_i$  от числа слоев молекул кристалла между нанолентами i = 0, 1, 2, ... (значение i = 0 соответствует двухслойной наноленте внутри кристалла). Определим удельную разницу энергий  $\Delta E_i =$  $= (E_i - E_0)/N_1$ . Решение задачи на минимум энергии (10) показало, что энергия системы две наноленты ∈ кристалл ПЭ монотонно уменьшается с увеличением числа слоев молекул ПЭ между нанолентами. Так,  $\Delta E_i = -0.0354, -0.0417, -0.0429,$ - 0.0431 эВ для *i* = 1, 2, 4, 14. При *i* > 4 разница энергий практически не меняется при увеличении числа слоев (наноленты перестают взаимо(a)



**Рис. 3.** Основные состояния наноленты длины L = 12.65 нм (число звеньев  $N_1 = 104$ ), находящейся на *i*-м слое кристалла ПЭ из  $N_p = 82 \times 60$  молекул (размер 37.16  $\times$  23.27 нм<sup>2</sup>), i = 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) и 6 (д) (энергия основного состояния системы  $E_i = -557.53, -561.49, -561.88, -561.95$  и -561.98 эВ). Показан только фрагмент кристалла вблизи наноленты.

действовать друг с другом, если между ними находятся более четырех слоев молекул полимерного кристалла).

Проведенное моделирование позволяет заключить, что вблизи температуры плавления полимерного кристалла должна происходить абсорбция кристаллом углеродных нанолент. Наноленты с поверхности кристалла будут перемещаться внутрь, а внутри кристалла многослойные наноленты будут расслаиваться на однослойные.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А том 63 № 3 2021



**Рис. 4.** Основные состояния двух нанолент длины L = 12.65 нм (число звеньев  $N_1 = N_2 = 104$ ), находящихся в центре кристалла ПЭ из  $N_p = 82 \times 60$  молекул (размер 37.16 × 23.27 нм<sup>2</sup>) при наличии между ними *i* слоев молекул: *i* = 0 (а), 1 (б), 2 (в) и 4 (г) (энергия основного состояния системы  $E_i = -565.67, -569.35, -570.01$  и -570.14 эВ). Показан только центральный фрагмент кристалла.

# ПРОДОЛЬНОЕ СЖАТИЕ НАНОЛЕНТ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Рассмотрим наноленту длины  $L = (N_1 - 1)a$ , лежащую вдоль оси *x*, сверху и снизу которой находится прямоугольный фрагмент кристалла ПЭ такой же длины из 30 слоев молекул (ширина слоя H = 11.4 нм) (рис. 5). Найдем вначале основное состояние такой системы (прямоугольный фрагмент кристалла, вдоль центра которого расположена многослойная нанолента)  $\{(x_n^0, z_n^0)\}_{n=1}^N$  как решение задачи (10). При L = 24.4 нм ( $N_1 = 200$ ) покрывающая наноленту полимерная матрица будет состоять из  $N_p = 55 \times 60$ , при L = 36.7 нм ( $N_1 = 300$ ) – из  $N_p = 82 \times 60$ , при L = 49.0 нм ( $N_1 = 400$ ) – из  $N_p = 109 \times 60$  молекул.



**Рис. 5.** Сжатое состояние однослойной (а) и двухслойной (б) наноленты в полимерной матрице при относительном сжатии d = 0.03. Длина наноленты L = 36.7 нм (число звеньев  $N_1 = N_2 = 300$ ). Число молекул полимерной матрицы  $N_p = 82 \times 60$ .

Затем продольно сожмем эту систему вдоль оси *x*, положив для всех атомов системы новые координаты  $x_n = (1 - d)x_n^0$ . Далее зафиксируем положение атомов из левого и правого края системы, а также вертикальные смещения атомов из нижнего и верхнего края системы. Снова решим задачу на минимум энергии системы (10) с этими граничными условиями. Тем самым мы получим стационарное состояние продольно сжатой наноленты в полимерной матрице при относительном сжатии  $d \ge 0$ .

Моделирование показало, что сжатие наноленты вместе с полимерной матрицей может происходить по двум сценариям: продольное однородное сжатие, при котором все атомы системы равномерно смещаются вдоль оси сжатия, или

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А том 63 № 3 2021



**Рис. 6.** Зависимость изменения энергии однослойной наноленты в полимерной матрице  $\Delta E = E(d) - E(0)$  от относительного сжатия системы *d*. Кривые *1* и *2* дают зависимость при однородном и неоднородном сжатии для наноленты длины L = 24.4 нм ( $N_1 = 200$ ), кривые *3* и *4* – для L = 49.0 нм ( $N_1 = 400$ ). Здесь и на рис. 7, 9, 10 размерность энергии приведена в эВ.

неоднородное сжатие, при котором в центре наноленты происходит ее зигзагообразный локализованный изгиб, а полимерная матрица подстраивается под этот изгиб (рис. 5).

Зависимости изменения энергии системы  $\Delta E = E(d) - E(0)$  от относительного сжатия d для однослойных нанолент разной длины представлены на рис. 6. Как видно, при однородном продольном сжатии выполняется закон Гука (энергия системы растет пропорционально квадрату коэффициента сжатия  $\Delta E \sim d^2$ ) и не выполняется при неоднородном сжатии. Моделирование показало, что однородное продольно сжатое состояние наноленты с полимерной матрицей устойчиво только при сжатии  $d < d_0 = 0.030$  (пороговое значение сжатия  $d_0$  не зависит от длины наноленты). При более сильном сжатии устойчивым будет только неоднородное состояние с локализованным изгибом наноленты. Неоднородное сжатие энергетически более выгодно при  $d > d_1$ . Критическое значение сжатия  $d_1$  зависит от длины наноленты, но всегда  $d_1 \le d_0$ . Для длины L = 24.4 нм (число звеньев цепи  $N_1 = 200$ )  $d_1 = 0.0233,$  для L = 36.7 нм  $(N_1 = 300)$  $d_1 = 0.0188,$  для L = 49.0 нм  $(N_1 = 400)$  $d_1 = 0.0154$ . Чем длиннее нанолента, тем при

меньшем относительном сжатии неоднородный сценарий ее сжатия с локализованным изгибом становится энергетически более выгодным ( $d_1 \rightarrow 0$  при  $N_1 \rightarrow \infty$ ).

На рис. 7 представлены зависимости изменения энергии системы  $\Delta E$  от относительного сжатия d для многослойных нанолент. Здесь тоже закон Гука выполняется только при однородном сжатии. Однородно сжатое состояние системы будет устойчивым при  $d < d_0$ . Пороговое значение сжатия  $d_0$  зависит от числа слоев наноленты *K*:  $d_0 = 0.030$  при K = 1 и  $d_0 = 0.018$  при K = 2, 3. При длине L = 36.7 нм ( $N_1 = 300$ ) состояние с неоднородным сжатием системы энергетически более выгодно при  $d > d_1$ . Критическое значение сжатия  $d_1$  тоже зависит от числа слоев наноленты:  $d_1 = 0.0188$  при K = 1,  $d_1 = 0.0153$  при K = 2 и  $d_1 = 0.0124$  при K = 3. Таким образом, в полимерной матрице увеличение числа слоев наноленты приводит к понижению устойчивости однородного продольно сжатого состояния (критическое значение сжатия  $d_1$  снижается при росте K).

Отметим, что если нанолента полностью находится в полимерной матрице (ее концы не выходят на поверхность полимерной матрицы), то сжатие матрицы практически не приводит к сжа-



0 0.01 0.02 0.03 0.04 d

**Рис.** 7. Зависимость изменения энергии наноленты в полимерной матрице  $\Delta E$  от относительного сжатия системы *d*. Кривые *1* и *2* дают зависимость при однородном и неоднородном сжатии однослойной, кривые *3* и *4* – двухслойной наноленты. Длина наноленты L = 36.7 нм ( $N_1 = N_2 = 300$ ).

тию наноленты. Для иллюстрации поместим наноленту длины L = 24.4 нм (число звеньев цепи  $N_1 = 200$ ) в центр прямоугольной полимерной матрицы, состоящей из  $N_p = 82 \times 61 - 54$  молекул (размер матрицы  $36.7 \times 23.6$  нм<sup>2</sup>). Моделирование показывает, что при  $d \le 0.1$  продольное сжатие матрицы практически не приводит к сжатию наноленты. Так, при относительном сжатии матрицы d = 0.1 относительное сжатие наноленты  $d_c = 0.003$ , т.е. здесь всегда  $d_c \ll d$ .

 $\sqrt{\Delta E}$ 

3

2

1

# ПРОДОЛЬНОЕ СЖАТИЕ НАНОЛЕНТ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА ПЭ

Рассмотрим лежащий вдоль оси *х* прямоугольный фрагмент кристалла ПЭ, состоящий из 61 слоя молекул (ширина слоя H = 23.6 нм). Поместим на нижнюю и верхнюю поверхности кристалла наноленты такой же длины, как сам фрагмент (рис. 8). Найдем вначале основное состояние такой системы (прямоугольный фрагмент кристалла, покрытый сверху и снизу нанолентами)  $\{(x_n^0, z_n^0)\}_{n=1}^N$  как решение задачи (10). При длине покрывающих кристалл нанолент L = 24.4 нм (число узлов в цепи  $N_1 = 200$ ) кристалл будет состоять из  $N_p = 55 \times 61$ , при L = 36.7 нм ( $N_1 = 300$ ) – из

 $N_p = 82 \times 61$ , а при L = 49.0 нм ( $N_1 = 400$ ) – из  $N_p = 109 \times 61$  молекул.

Сожмем эту систему вдоль оси *x*, положив для всех атомов системы новые координаты  $x_n = (1 - d)x_n^0$ . Далее зафиксируем положение атомов из левого и правого края системы. Снова решим задачу на минимум энергии системы (10) с указанными граничными условиями. Мы получим стационарное состояние продольно сжатой системы с безразмерным относительным сжатием  $d \ge 0$ .

Моделирование показало, что сжатие нанолент вместе с полимерной подложкой тоже может происходить по двум сценариям: 1) продольное однородное сжатие нанолент и подложки, все атомы системы равномерно смещаются вдоль оси сжатия; 2) неоднородное сжатие нанолент, при котором в их центрах образуются локальные колоколообразные изгибы, направленные в противоположную сторону от подложки, а область под изгибом частично заполняется молекулами подложки (рис. 8). Первый сценарий реализуется при слабом сжатии, второй — при сильном.

Зависимости изменения энергии системы  $\Delta E$  от ее относительного сжатия d для однослойных нанолент разной длины представлены на рис. 9. Как видно, закон Гука выполняется только при однородном сжатии. Моделирование показало,

2021



**Рис. 8.** Сжатое состояние однослойной (а), двухслойной (б) и трехслойной (в) наноленты, лежащей на поверхности кристалла ПЭ при относительном сжатии системы d = 0.03. Длина наноленты L = 36.7 нм (число звеньев  $N_1 = N_2 = N_3 = 300$ ). Число молекул полимерной матрицы  $N_p = 82 \times 61$ . Показана только верхняя половина молекулярной системы.

что однородное сжатие приводит к устойчивому состоянию наноленты на полимерной подложке только при  $d < d_0 = 0.017$  (величина порогового значения сжатия  $d_0$  не зависит от длины наноленты). При более сильном сжатии (при  $d > d_0$ ) устойчивыми будут только неоднородно сжатые

состояния с локальными выпуклыми изгибами нанолент.

Неоднородное сжатие энергетически более выгодно при  $d > d_1$ . Критическое значение сжатия  $d_1$  зависит от длины наноленты, но всегда  $d_1 < d_0$ . Для длины L = 24.4 нм (число звеньев це-



**Рис. 9.** Зависимость изменения энергии  $\Delta E$  однослойных нанолент, лежащих на верхней и нижней поверхностях кристалла ПЭ, от относительного сжатия системы *d*. Кривые *1* и *2* дают зависимость при однородном и неоднородном сжатии для наноленты длины L = 24.4 нм ( $N_1 = 200$ ), кривые *3* и *4* – для L = 49.0 нм ( $N_1 = 400$ ).

пи  $N_1 = 200$ )  $d_1 = 0.0143$ , для L = 36.7 нм ( $N_1 = 300$ )  $d_1 = 0.0136$ , для L = 49.0 нм ( $N_1 = 400$ )  $d_1 = 0.010$ . Чем длиннее система, тем при меньшем ее относительном сжатии неоднородный сценарий сжатия с локальным изгибом нанолент становится более энергетически выгодным ( $d_1 \rightarrow 0$  при  $N_1 \rightarrow \infty$ ).

Зависимости изменения энергии системы  $\Delta E$ от относительного сжатия d для многослойных нанолент представлены на рис. 10. Здесь тоже закон Гука выполняется только при однородном сжатии. Однородное равномерно сжатое состояние системы будет устойчивым при  $d < d_0$ . Пороговое значение однородного сжатия  $d_0 = 0.017$ для однослойных нанолент,  $d_0 = 0.011$  для двухслойных и  $d_0 = 0.0085$  для трехслойных нанолент. Таким образом, при расположении нанолент на поверхностях кристалла ПЭ увеличение числа слоев нанолент приводит к понижению устойчивости продольного однородно сжатого состояния и способствует образованию локализованных выпуклых изгибов нанолент ( $d_0$  уменьшается с ростом *K*).

Отметим, что ранее рассматривалось неоднородное сжатие однослойной наноленты, расположенной на плоской недеформированной ("жесткой") подложке [20]. При сжатии нанолента на такой подложке может образовывать выпуклый изгиб (bubble) или складку — структуры, которые могут двигаться по наноленте, сохраняя свою форму. В рассмотренном нами случае поверхность кристалла ПЭ образует "мягкую" подложку, в области изгиба подложка меняет свою структуру, часть ее молекул частично заполняет пространство под нанолентой.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная двухмерная модель нанолент графена в полимерной матрице позволяет промоделировать образцы полимера большого размера с включенными однослойными и многослойными нанолентами графена. С использованием этой модели показано, что нанолентам энергетически более выгодно находиться внутри полимерной матрицы (кристалла макромолекул полиэтилена), чем на его поверхности, а внутри матрицы многослойным нанолентам выгодно разделиться на отдельные слои. Результаты моделирования позволяют заключить, что вблизи температуры плавления наноленты с поверхности матрицы будут перемещаться внутрь, а внутри многослойные наноленты будут расслаиваться на однослойные.

2021

Nº 3



**Рис. 10.** Зависимость изменения энергии  $\Delta E$  многослойных нанолент, лежащих на верхней и нижней поверхностях кристалла ПЭ, от относительного сжатия системы *d*. Кривые *1* и *2* дают зависимость при однородном и неоднородном сжатии однослойной, кривые *3* и *4* – двухслойной, кривые *5* и *6* – трехслойной наноленты. Длина наноленты L = 36.7 нм ( $N_1 = N_2 = N_3 = 300$ ).

Проведено моделирование сжатия нанолент графена, находящихся внутри полимерной матрицы. Независимо от числа слоев наноленты ее продольное сжатие вместе с матрицей происходит либо посредством однородного сжатия всей системы нанолента + полимерная матрица, либо путем неоднородного сжатия, при котором в центре наноленты возникает локальный зигзагообразный изгиб с подстройкой под него полимерной матрицы. Однородное сжатие ленты энергетически более выгодно при слабом сжатии матрицы, а неоднородное – при сильном. Сжатие наноленты, находящейся на поверхности матрицы, происходит по двум аналогичным сценариям независимо от числа слоев наноленты. В одном случае наблюдается однородное сжатие всей системы нанолента + подложка, а во втором - неоднородное сжатие, при котором у нанолент образуются локализованные колоколообразные изгибы, направленные в противоположную сторону от подложки, а области под изгибами частично заполняются молекулами подложки. Первый сценарий реализуется при слабом сжатии матрицы, второй – при сильном.

Вычислительные ресурсы предоставлены межведомственным суперкомпьютерным центром РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-29-19135).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. // Science. 2004. V. 306. P. 666.
- Geim A.K., Novoselov K.S. // Nat. Mater. 2007. V. 6. P. 183.
- Soldano C., Mahmood A., Dujardin E. // Carbon. 2010. V. 48. P. 2127.
- Baimova J.A., Liu B., Dmitriev S.V., Zhou K. // Phys. Status Solidi R. 2014. V. 8. P. 336.
- Baimova J.A., Liu B., Dmitriev S.V., Srikanth N., Zhou K. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 19505.
- Baimova J.A., Korznikova E.A., Dmitriev S.V., Liu B., Zhou K. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2014. V. 39. P. 69.
- Orlov A.V., Ovid'ko I.A. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2015. V. 40. P. 249.
- Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguyen S.T., Ruoff R.S. // Nature. 2006. V. 442. P. 282.
- Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 6515.

232
- 10. Das B., Prasad K.E., Ramamurty U., Rao C.N.R. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 125705.
- Itapu B.M., Jayatissa A.H. // Chem. Sci. Int. J. 2018.
  V. 23. № 3. P. 1.
- 12. *Rissanou A.N., Harmandaris V. //* Soft Matter. 2014. V. 10. P. 2876.
- 13. Atif R., Inam F. // Graphene. 2016. V. 5. P. 96.
- Güryel S., Walker M., Geerlings P., De Proft F., Wilson M.R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 12959.
- 15. *Rissanou A.N., Baĉová P., Power A.J., Harmandaris V. //* Materials Today: Proceedings. 2018. V. 5. P. 27472.

- Savin A.V., Korznikova E.A., Dmitriev S.V. // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 035412.
- 17. *Савин А.В., Корзникова Е.А., Дмитриев С.В.* // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. С. 2278.
- Zacharia R., Ulbricht H., Hertel T. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 155406.
- Paul W., Yoon D.Y., Smith G.D. // J. Chem. Phys. 1995.
  V. 103. № 4. P. 22.
- Savin A.V., Korznikova E.A., Dmitriev S.V. // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. P. 235411.

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

DOI: 10.31857/S2308112021030159

#### 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

"Высокомолекулярные соединения" – журнал Российской академии наук, публикующий оригинальные статьи и обзоры по всем направлениям науки о полимерах, а также информацию о различных событиях научной жизни. Журнал выходит в трех сериях – А, Б, С и полностью переводится на английский язык. Английская версия ("Polymer Science") печатается одновременно с изданием на русском языке.

Серия А (Физика полимеров) посвящена физико-химическим исследованиям структуры и свойств полимеров и композитов с полимерной матрицей, серия Б (Химия полимеров) – проблемам синтеза, кинетики, катализа и химических превращений макромолекул, серия С включает в себя заказные обзоры и тематические номера.

Журнал принимает статьи от авторов независимо от места их проживания. Редколлегия отбирает для публикации наиболее важные и интересные работы, содержащие новые результаты и концепции или оригинальный анализ литературных данных за последние 5-10 лет. В первую очередь публикуются результаты фундаментальных исследований, отличающиеся новизной и представляющие интерес для широкого круга читателей. Представленные рукописи, как правило, направляются на отзыв двум независимым рецензентам. Авторы могут предлагать подходящие кандидатуры с указанием их ФИО, места работы и электронного адреса, но окончательный выбор рецензентов, равно как и распределение статей по сериям журнала, остается за Главным редактором.

На основании полученных рецензий может быть принято решение о предварительном приеме статьи к публикации. Далее рукопись проходит научное и литературное редактирование с тем, чтобы обеспечить ясность и логику изложения, пригодность иллюстративного материала для воспроизведения в журнале и соблюдение правил и норм русского языка. После согласования изменений с авторами и внесения их в рукопись статья считается принятой в печать окончательно и направляется редакцией в издательство «Академкнига». Издательство присылает авторам корректуру статьи на русском и английском языках в виде PDF-файлов по электронной почте и после опубликования статьи бесплатно предоставляет PDF-файлы с ее русской и английской версиями без права их коммерческого использования.

Редколлегия принимает на себя обязанность соблюдения этических норм, основанных на рекомендациях международного Комитета по этике публикаций (http://publicationethics.org). Авторам и рецензентам также следует придерживаться этих правил, размещенных в Интернете по адресу http://polymsci.ru/static/ANK0441.pdf. Приведенные в них примеры нарушения авторами этических норм (фальсификация данных, плагиат, самозаимствование, неадекватное цитирование, представление статей, уже опубликованных или направленных в другие журналы) могут служить поводом для безусловного отклонения как представленной, так и будущих статей таких авторов, а также исключения уже опубликованных статей.

#### 2. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РУКОПИСЕЙ

Статьи, написанные коллективно, представляет один из авторов (далее – Автор), который имеет идентификатор ORCID (https://orcid.org) и ведет переписку с редакцией и издательством.

Рукописи следует направлять в редакцию через Интернет-сайт http://polymsci.ru. Журнал не принимает статьи, присланные в бумажном виде или по электронной почте. Одновременно с рукописью нужно представить перевод на английский язык аннотации статьи и упоминающихся в ней специальных терминов (к ним не относятся названия химических соединений), а также электронные копии заполненных на компьютере и подписанных договоров о передаче авторского права для русской и английской версии; договор для английской версии необходимо заполнять на русском и английском языках. Если авторы желают опубликовать английскую версию статьи по модели открытого доступа, то им необходимо для этой версии вместо договора заполнить письмосогласие. Бланки авторских договоров и письмасогласия доступны в Интернете по адресу http://polymsci.ru/CTA.

Кроме того, если исследования, результаты которых описаны в статье, выполнялись в российских учреждениях, нужно приложить копию направления от одного из этих учреждений. Статья не может быть окончательно принята к печати, пока Автор не представил указанных документов. Если статья отклоняется Редколлегией, то присланный договор о передаче авторского права издателем не подписывается.

Рукописи после их переработки авторами представляются аналогичным образом. Срок переработки рукописи не должен превышать **одного месяца**, кроме исключительных случаев, требующих согласования с редакцией. Переработанные статьи, присланные с нарушением срока, рассматриваются как новые работы с новой датой поступления.

#### 3. ОФОРМЛЕНИЕ РУКОПИСЕЙ

Принимаются статьи на русском или английском языке. Статьи на русском языке переводятся на английский издателем. Авторы, свободно владеющие английским языком, могут предложить свой перевод, при этом заключение о его пригодности выносится отделом переводов Издательства. Статьи, представленные на английском языке, печатаются только в английской версии журнала.

Части рукописи располагаются в такой последовательности: *первая страница, аннотация и ключевые слова, основной текст, рисунки*. Схемы и химические формулы обязательно выполняются на компьютере и помещаются непосредственно в тексте. Страницы рукописи должны иметь сквозную нумерацию.

Первая страница оформляется строго по образцу, представленному по адресу http://polymsci.ru/static/page1R.pdf. Фамилии иностранных авторов пишутся на языке оригинала, для языков с нелатинским шрифтом дается английская транскрипция (так же и в тексте статьи).

Аннотация объемом 150—200 слов должна содержать краткое описание основных результатов исследования и путей их достижения с акцентом на новизну. В названии статьи и аннотации не допускается использование аббревиатур.

*Ключевые слова* (от трех до пяти), наиболее точно отражающие тематику статьи, приводятся в алфавитном порядке. Не менее трех из этих слов следует выбрать из списка, размещенного на странице http://polymsci.ru/static/keywordsR.pdf.

Основной текст должен начинаться с новой страницы и быть логично структурированным. При необходимости (в обзорах) ему может предшествовать оглавление. Основной текст может содержать следующие разделы: введение, экспериментальная часть (в работах по теории и моделированию — модель и метод исследования), результаты и их обсуждение, заключение, приложения, таблицы, подписи к рисункам, список литературы. Введение должно быть написано понятным языком для привлечения интереса широкого круга читателей к научной проблеме, затронутой в данной работе. Следует упомянуть полученные ранее результаты, в первую очередь, за последние 5–10 лет, четко сформулировать основную задачу работы и обосновать актуальность исследования.

Описание экспериментов приводится настолько подробно, чтобы сделать возможным их воспроизведение. Необходимо указать источники и степень чистоты использованных соединений, марки задействованного оборудования и условия проведения экспериментов. Образцы, полученные в ходе экспериментов, должны быть охарактеризованы.

При обозначении соединений, структур, методов испытаний следует придерживаться международных стандартов, принятых ИЮПАК и доступных в Интернете по адресу http://www.iupac.org/wp-content/uploads/2016/07/ONLINE-IUPAC-PB2-Online-June2014.pdf. Переводы номенклатурных правил публиковались в журнале "Высокомолекулярные соединения", серия А: 1978. Т. 20. № 5. С. 1165, 1167, 1178; 1982. Т. 24. № 1. С. 196, 198; 1986. T. 28. № 5. C. 1095, 1096, 1111; 1988. T. 30. № 12. C. 2608; 1990. T. 32. № 8. C. 1760; 2008. T. 50. № 10. С. 1842; серия Б: 1997. Т. 39. № 12. С. 2095; 1998. Т. 40. № 4. С. 704. В случае употребления отечественных обозначений необходимо использовать сокращения, принятые в нашем журнале и размещенные по адресу http://polymsci.ru/static/abbreviationsR.pdf. При упоминании отечественных ГОСТов в скобках обязательно должна быть ссылка на международный аналог: например, ГОСТ 11262 (ASTM D 638; 882). Размерность всех физических величин указывается в единицах СИ. Описание известных методов и свойств заменяется литературными ссылками. Номера ссылок ставятся на строке в квадратных скобках строго по порядку.

Аббревиатуры и формулы химических соединений, употребляемые как прилагательные, пишутся через дефис: ИК-спектроскопия, ЖК-состояние, ОН-группа (но группа ОН). В тексте используются "кавычки", но не «кавычки». Буква "ё" заменяется на "е" везде, кроме фамилий. Пробел ставится: между инициалами и фамилией; цифрой и размерностью (кроме градусов, процентов, промилле); знаком номера или параграфа и числом (№ 3), в сокращениях из нескольких слов (кроме и т.д., и т.п., т.е.); в ссылках на рисунки и таблицы (рис. 1, табл. 2); в географических названиях после точки (г. Москва). Пробел не ставится: между кавычками или скобками и заключенными в них словами; числом и буквой в обозначениях (IVd, рис. 1а). Точка ставится: после сносок (в том числе в таблицах), примечаний к таблице, подписей к рисункам, сокращений (г. – год, млн., т. пл.), кроме подстрочных индек-

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А том 63 № 3 2021

сов, соответствующих одному слову ( $T_{nn}$ , но  $T_{\phi,n}$ ). Точка не ставится: после УДК, названия статьи и таблиц, фамилий авторов, адресов, заголовков и подзаголовков, размерностей (с, г – грамм, мин, ч, град), а также формул, приведенных на отдельной строке.

По всей статье необходимо соблюдать единый принцип условных обозначений с первоначальным их объяснением в скобках или в контексте. Недопустимо использовать одинаковые обозначения для разных величин. Следует избегать смешанного употребления русских и латинских индексов. Математические формулы, размещаемые на отдельных строках, последовательно нумеруются арабскими цифрами в круглых скобках, а химические структуры – римскими цифрами. Текст должен содержать ссылки на все таблицы и рисунки. Не следует приводить экспериментальные данные и результаты расчетов, которые не обсуждаются в тексте статьи, а также использовать таблицы и графики для представления одних и тех же результатов.

Заключение не должно дублировать аннотацию. В этом разделе может быть обоснована значимость полученных результатов для развития исследуемой области науки, перспективы изучения затронутой проблемы.

Далее могут приводиться благодарности за финансовую поддержку и помощь в работе, заявление об отсутствии конфликта интересов (обязательно), информация о вкладе каждого из соавторов и ссылка на наличие дополнительных материалов, оформленные в соответствии с правилами, размещенными на странице pleiades.online/ru/authors/guidlines/reference-information/.

Таблицы должны иметь порядковый номер, название и читаться по вертикали. Графы должны иметь заголовки и разделяться вертикальными линиями. Следует избегать сокращений слов в таблицах.

Подписи к рисункам даются на отдельной странице, не следует помещать в них маркеры (кружки, треугольники и т.п.), использованные на рисунках.

Список литературы должен начинаться с новой страницы и содержать только те публикации, на которые есть ссылки в тексте. Рекомендуемая длина списка — 30—40 ссылок для оригинальной статьи и не менее 100 ссылок — для обзора. Следует избегать ссылок на неопубликованные результаты и свести к минимуму цитирование источников, недоступных англоязычному читателю. Самоцитирование (ссылка на работу с участием любого из соавторов) не должно превышать 25%. Если статья находится в печати, то указывается название журнала и ее идентификатор DOI. Описание публикаций дается на языке оригинала, кроме языков с нелатинским шрифтом, для которых приводится перевод на русский язык. При цитировании публикаций, вышедших после 1995 г. в российских журналах, имеющих переводную версию, следует ссылаться исключительно на нее. Такие ссылки оформляются на английском языке. Содержание выпусков переводных версий журналов доступно на сайте pleiades.online. Ссылки на книги, переведенные на русский язык, должны сопровождаться ссылками на оригинальные издания с указанием выходных данных.

Образцы библиографического описания приведены ниже.

1. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.

2. Transreactions in Condensation Polymers / Ed. by S. Fakirov. Weinheim: Wiley, 1999.

3. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров / Пер. с англ. под ред. С.И. Кучанова, В.В. Кислова. М.: Мир, 1998. Doi M., Edwards S.F. // Theory of Polymer Dynamics. New York: Acad. Press, 1986.

4. *Ерухимович И.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 427.

5. *Shibaev V.P.* // Polymer Science, Ser. A. 2009. V. 51. № 11-12. P. 1131.

6. *Yashin V.V., Balazs A.C.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. № 6. P. 2833.

7. *Kressler J.* // Abstrs 1 Int. Symp. "Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, in Melts and at Interfaces". Dresden, Germany, 2000. P. L10.

8. Спиридонова В.И. М., 1984. 24 с. – Деп. в ВИНИТИ 27.09.84, № 18391.

9. *Чиркова М.В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2004.

10. Самсонов Ю.М., Суворов Н.В. А. с. 163514 СССР // Б.И. 1986. № 2. С. 44. 11. Пат. 3386968 США. 1968 // РЖХим. 1969. 24С395.

12. Langsam M., Savoca A.C.L. Pat. 4759776 USA. 1988.

Рисунки должны быть обязательно выполнены на компьютере. Цветные рисунки публикуются только в электронной версии журнала. При выборе цветов авторы должны избегать неоднозначностей, которые могут возникнуть при черно-белой печати. Рекомендуется, чтобы размер рисунка в рукописи позволял его воспроизведение в журнале без масштабирования. На рисунках следует оставлять минимальное количество словесных и цифровых обозначений, а все пояснения включать в подрисуночные подписи. Для фотографий необходимо указать ориентацию (верх-низ) и масштаб.

Статья может содержать также *дополнительные материалы*, включающие в себя детали экспериментов, схемы, таблицы и графики (в том числе цветные), перегружающие основной текст, но существенные для специалистов, работающих в данной области. При подаче статьи авторам в письме в редакцию следует указать на наличие дополнительных материалов.

Дополнительные материалы представляются на том же языке, что и основной текст статьи. Они публикуются в авторской редакции и размещаются в электронной версии журнала. Для этого необходимо заключить отдельный авторский договор, бланк которого размещен на странице http://pleiades.online/ru/authors/guidlines/prepareelectonic-version/supplementary-materials. Для статей на русском языке авторы самостоятельно переводят дополнительные материалы на английский язык.

### 4. ПОДГОТОВКА ЭЛЕКТРОННОЙ ВЕРСИИ

Электронная версия статьи состоит из файла с текстом статьи и файлов с рисунками (по одному на рисунок). Для удобства рецензирования Автор может также представить файл в формате DOC, RTF или PDF, в котором рисунки расположены непосредственно в тексте статьи. При наличии дополнительных материалов они должны быть сведены в единый zip- архив. Правила оформления дополнительных материалов размещены по адресу http://www.springer.com/authors/manuscript+guidelines?SGWID=0-40162-12-339499-0

Подготовленные файлы пересылаются в редакцию через Интернет на сайт http://polymsci.ru, следуя указаниям на этом сайте. При представлении переработанной рукописи необходимо загрузить все файлы, независимо от того, в какие из них реально вносились изменения.

Файл с текстом статьи должен быть подготовлен в формате Microsoft Word for Windows последней доступной авторам версии. Текст набирается через два интервала 14 шрифтом Times New Roman. Слова разделяются одним пробелом. Клавиша Enter используется только для начала нового абзаца. Абзац начинается с красной строки (отступ 1 см). Со всех сторон страницы оставляются поля 3 см. Для подготовки текста можно использовать специальный стилевой DOT-файл (шаблон), который доступен для скачивания по адресу http://polymsci.ru/static/AuthorTools.dot.php вместе с подробной инструкцией по работе с ним.

Для создания таблиц необходимо применять стандартную функцию программы Word, а для набора сложных математических формул – Редактор формул (Equation Editor или MathType). Обозначения физических величин даются курсивом, а единиц измерения и специальных математических символов (sin, ln,  $\nabla$ ) – прямым шрифтом. Десятичная часть числа отделяется точкой, а не запятой. Примеры:  $L = 7.3 \times 10^3$  м,  $E_a = 14$  кДж/моль,  $T = 50^{\circ}$ С. В таблицах и на графиках размерность

пишется через запятую:  $\lambda$ , м, для подлогарифмических величин — в квадратных скобках без запятой: ln *t* [мин]. При перечислении, а также в числовых интервалах размерность приводится лишь для последнего числа, за исключением угловых градусов.

Химические структуры желательно рисовать с помощью специализированных программ (на-пример, ChemDraw).

Принимаются также рукописи, подготовленные в формате LaTeX с использованием специальных стилевых файлов, доступных по адресу http://pleiades.online/ru/authors/guidlines/prepareelectonic-version/tex-latex

Наилучшим форматом представления рисунков является TIFF для растровой графики и фотографий и EPS для векторной графики. Допускаются также рисунки, выполненные в форматах JPEG, GIF и DOC. Рисунки, сделанные от руки и впоследствии отсканированные, не принимаются. Желательно использовать разрешение не менее 600 dpi (точек на дюйм) для черно-белой графики и 200 dpi – для полутоновой (оттенки серого) графики и фотографий. Толщина линий на рисунках в журнале должна быть не менее 0.5 pt, a размер букв – не менее 5 pt. Если Автор предполагает, что его рисунки при воспроизведении булут уменьшены, он должен соответственно увеличить размер букв и толщину линий в рукописи. Наилучшие шрифты для надписей на рисунках – Arial и Helvetica.

Пошаговая инструкция по загрузке статей представлена по адресу http://polymsci.ru/static/Manual\_rus.pdf.

Авторам рекомендуется проверять файлы, входящие в электронную версию статьи, на наличие в них вредоносных программ (вирусов). При обнаружении таких программ редакцией присланные файлы будут немедленно удаляться. Редакция использует в работе только лицензионное программное обеспечение. Авторы несут персональную ответственность в случае использования ими для подготовки статей программных продуктов, приобретенных или установленных незаконным путем.

Рукопись, оформленная с нарушением настоящих Правил, будет возвращена Автору без рассмотрения по существу.

Редколлегия журнала желает авторам успехов в научной деятельности и окажет им всяческую поддержку в публикации новых интересных результатов.

Адрес редакции: 119991 ГСП-1, Москва, Ленинский просп. 29, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Зав. редакцией Горшенина Елена Геннадьевна (телефон (495)955-48-95, факс (495)633-85-20, e-mail vms@ips.ac.ru)

2021

Nº 3

# К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СОКРАЩЕНИЙ И СИМВОЛОВ В НАУЧНОЙ ПЕЧАТИ ПО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

DOI: 10.31857/S2308112021030160

В связи с существенным увеличением объема научной информации в различных областях химии и физики высокомолекулярных соединений возникает настоятельная необхолимость упорядочить использование простых символов и сокращений, столь часто применяемых авторами в научной литературе. Такие стандартные сокращедолжны быть предельно понятными ния широким кругам читателей и облегчать пользование литературой и машинную обработку информации. Очевидно также, что таких стандартных сокращений не должно быть слишком много и их следует ввести только по отношению к широко известным полимерным веществам и материалам, а также экспериментальным методам и понятиям и так, чтобы не возникло их неоднозначного толкования.

Придавая важное значение этой работе, Редакционная коллегия решила опубликовать списки таких сокращений и символов и рекомендует авторам пользоваться ими в своих статьях без дополнительного специального разъяснения (за исключением названия статьи, где следует давать полное наименование). Одновременно Редакционная коллегия просит не использовать эти стандартные сокращения для обозначения иных веществ, материалов и понятий, кроме перечисленных здесь, и воздерживаться от применения сокращений для обозначения иных методов исследования и веществ.

Сокращения названий полимеров, веществ, экспериментальных методов и различных физических понятий, которыми можно пользоваться без дополнительного пояснения в тексте (представлены в алфавитном порядке)

Полное наименование	Сокращение	
Полимеры		
Дивинилстирольный каучук	СКС	
Натуральный каучук	НК	
Нитрильный каучук	СКН	
Нитроцеллюлоза	НЦ	
Олигоэфиракрилат	ОЭА	
Полиамид	ПА	
Полиакрилонитрил	ПАН	
Полибутадиен	ПБ	
Полибутилметакрилат	ПБМА	
Поливинилацетат	ПВА	
Поливинилиденфторид	ПВДФ	
Поливиниловый спирт	ПВС	
Поливинилфторид	ПВФ	
Поливинилхлорид	ПВХ	
Полидиметилсилоксан	ПДМС	
Полиизобутилен	ПИБ	
Полиимид	ПИ	
Поликарбонат	ПК	
Полиметилметакрилат	ПММА	
Полиоксиметилен	ПОМ	

Полипропилен	ПП
Полипропиленоксид	ППО
Полистирол	ПС
Политетрафторэтилен	ПТФЭ
Полиуретан	ПУ
Полихлортрифторэтилен	ПХТФЭ
Полиэтилен	ПЭ
Полиэтилен высокого давления	ПЭВД
Полиэтилен низкого давления	ПЭНД
Полиэтилен высокой плотности	ПЭВП
Полиэтилен низкой плотности	ПЭНП
Полиэтиленгликоль	ПЭГ
Полиэтиленимин	ПЭИ
Полиэтиленоксид	ПЭО
Полиэтилентерефталат	ПЭТФ
Синтетический каучук	СК
Синтетический каучук дивинильный стереорегулярный	СКД
Синтетический каучук изопреновый стереорегулярный	СКИ
Синтетический каучук этиленпропиленовый	СКЭП
Синтетический каучук этиленпропилендиеновый	СКЭПТ
Триацетатцеллюлоза	ТАЦ
Тройной сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола	АБС
Вещества	
Акрилонитрил	AH
Ацетатцеллюлоза	АЦ
Дивинилбензол	ДВБ
Диметилацетамид	ДМАА
Диметилсульфоксид	ДМСО
Диметилформамид	ДМФА
Динитрил азоизомасляной кислоты	ДАК
Дихлорэтан	ДХ
Метилметакрилат	MMA
Метилэтилкетон	МЭК
Тетрагидрофуран	ΤΓΦ
2,2,6,6-Тетраметилпиперидин-1-оксил	ТЕМПО
Тетрахлорэтан	ТХЭ
Экспериментальные методы и физические поняти	я
Адсорбционно-активная среда	AAC
Атомно-силовая микроскопия	ACM
Брунауэра-Эммета-Теллера метод	БЭТ
Верхняя критическая температура растворения	ВКТР
Верхняя критическая температура смешения	BKTC
Высокочастотный	ВЧ
Газожидкостная хроматография	ГЖХ
Гель-проникающая хроматография	ГПХ
Двойное лучепреломление	ДЛП
Дифференциальная сканирующая калориметрия	ДСК

Дифференциально-термический анализ	ДТА
Жидкокристаллический	ЖК
Измерение тепловых эффектов конденсации	ИТЭК
Инфракрасная	ИК
Комбинационное рассеяние	KP
Критическая концентрация мицеллообразования	KKM
Масс-спектрометрический термический анализ	MTA
Молекулярная масса	ММ
Молекулярно-массовое распределение	MMP
Многократное нарушенное полное внутреннее отражение	МНПВО
Нижняя критическая температура растворения	НКТР
Нижняя критическая температура смешения	НКТС
Обращенная газовая хроматография	ΟΓΧ
Поверхностно-активное вещество	ПАВ
Протонный магнитный резонанс	ПМР
Полимерно-мономерные частицы	ПМЧ
Полиэлектролитный комплекс	ПЭК
Радиотермолюминесценция	РТЛ
Распределение по типам функциональности	РТФ
Рентгеноструктурный анализ	PCA
Сверхвысокочастотный	СВЧ
Спад свободной индукции	ССИ
Сверхтонкая структура	CTC
Сверхтонкое взаимодействие	СТВ
Термогравиметрический анализ	ΤΓΑ
Термомеханический анализ	TMA
Тонкослойная хроматография	TCX
Углеродный магнитный резонанс	УМР
Ультразвуковой	УЗ
Ультрафиолетовая	УФ
Эксклюзионная жидкостная хроматография	ЭЖХ
Электронный парамагнитный резонанс	ЭПР
Электронная спектроскопия для химического анализа	ЭСХА
Ядерный гамма-резонанс	ЯГР
Ядерный квадрупольный резонанс	ЯКР
Ядерный магнитный резонанс	ЯМР