

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И РЕАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТЕХНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ

---

УДК 548.3

## КИНЕТИКА РОСТА РАЗМЕРОВ КАПЕЛЬ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ИЗ ИЗОТРОПНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЖИДКОСТИ

**А.Г. Насонов**

(Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров)

**Научный руководитель – д.ф.-х.н., профессор С.В. Бронников**

(Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров)

Статистическое распределение размеров жидкокристаллических капель в процессе фазового разделения изотропной полимерной жидкости исследовано с использованием поляризационной оптической микроскопии и описано в рамках модели обратимой агрегации. Определены закономерности изменения параметров статистического распределения с течением времени.

Исследовали многокомпонентную полимерную жидкокристаллическую смесь (ЖКС) (компания «Merck», код продукта ZLI-5014-10), которая помещалась в зазор (4 мкм) измерительной ячейки (размеры 20×15 мм), установленной в поляризационном микроскопе, снабженном нагревательным элементом. Исследования проводили при температуре, отличающейся от температуры просветления на 0,2°. Процесс роста капель во времени регистрировали с помощью цифровой фотокамеры. На каждой фотографии анализировали от 500 до 2900 капель, статистическую обработку размеров которых осуществляли с помощью программного обеспечения ImageTool 3.

В ходе фазового разделения жидкокристаллической смеси размеры капель ЖК капель с течением времени увеличивались, а их количество уменьшалось. Статистическая обработка фотографий в виде распределения площади капель показала, что капли образуют два частично перекрывающихся статистических ансамбля, из чего следует, что исследуемая смесь имеет два доминирующих, независимо друг от друга эволюционирующих компонента.

Для описания полученных статистических распределений использовали модель обратимой агрегации, созданная с использованием общих принципов химической кинетики и статистической термодинамики необратимых процессов. Ранее модель успешно использовали для описания статистического распределения размеров структурных образований в материалах различной природы: частиц углеродной сажи в наполненных каучуках [1], микродоменов полиметилметакрилата [2], а также полиамидокислоты в процессе ее превращения в полиимид [3].

Анализ параметров распределения, полученные в рамках модели обратимой агрегации, позволил установить два временных режима эволюции капель ЖКС: в области малых времен измерения происходят образование новых капель и рост их размеров; в области больших времен измерения размер капель увеличивается за счет слияния отдельных капель.

Таким образом, проделано статистическое исследование роста размеров капель ЖКС в процессе фазового разделения из изотропной полимерной жидкости.

## Литература

1. Kilian H.G., Kopf M., Vettegren V.I. Model of Reversible Aggregation: Universal Features of Fluctuating Ensembles // *Progr. Colloid Polym. Sci.* – 2001. – V. 177. – № 2. – P. 172.
2. Kilian H.G., Metzler R., Zink B. Aggregate model of liquids // *J. Chem. Phys.* – 1997. – V.107. – P. 8697–8705.
3. Бронников С.В., Суханова Т.Е., Лайус Л.А. Морфология поверхности пленок полиамидокислоты и полиимида на основе диангирида 3,3, 4,4 дифенилтетракарбоновой кислоты и п-фенилендиамина // *Высокомолек. соед. А.* – 2002. – Т. 44. – № 6. – С. 940–945.

УДК 548.75+539.23+578.742+548.0:535

## ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРОИДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Д.В. Пихуров

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.В. Зуев

**Введение.** Надежность и долговечность узлов трения во многом определяется явлениями трения и износа. Преимущество за полимерными композитами, поскольку они обладают рядом преимуществ по сравнению с другими конструкционными материалами.

**Целью работы** является сравнительное изучение трибологических свойств полимерных нанокompозитов на основе полиамида 6 (ПА 6), модифицированного микроразмерными наполнителями (углеродные волокна), микроразмерными наполнителями, содержащими наночастицы (фуллереновая сажа), наночастицами наполнителями (фуллерен  $C_{60}$ ).

**Экспериментальная часть.** Полимерные нанокompозиты получали методом полимеризации *in situ*, и смешением в экструдере. В качестве наполнителей использовались фуллерены  $C_{60}$  (чистота 99,0%), и фуллероидная сажа (содержание фуллеренов 10,5%; 68% фуллерена  $C_{60}$ ; 30% фуллерена  $C_{70}$  по весу; сумма высших фуллеренов около 2%). Так же, как наполнитель было использовано фракционированное рубленое вискозное углеродное волокно (средняя длина 400 мкм). Испытание на машине трения МТУ-01 проводили по схеме «ролик–пластина». Ролик диаметром  $D=19$  мм изготовлен из стали марки 40X, термообработанной на твердость примерно 58HRC. Верхний ролик вращался с частотой  $n=60$  об/мин, что соответствовало линейной скорости скольжения 0,06 м/с. Ролик при трении прижимался к пластине размером 40x40x5 мм с усилием 400 Н. Модуль Юнга и предел прочности определяли также на разрывной машине UTS 10 (UTStestsysteme, Германия) при сжатии для образцов в виде полуцилиндра диаметром 8–9 мм и высотой 9–12 мм в интервале нагрузок от 0,001 Н до 10 кН и диапазоне скоростей деформирования образцов от 1 мкм/мин до 1 м/мин. Все измерения проводились для серий из не менее чем пяти образцов, полученных при разных синтезах нанокompозитов.

**Результаты и их обсуждение.** Оптимальным способом получения нанокompозитов является полимеризация *in situ*, так как другие методы их создания связаны с труднопреодолимыми проблемами агрегации частиц наполнителя, затрудняющей их равномерное распределение в полимерной матрице. В тоже время смешение готового полимера с наполнителем в экструдере является наиболее распространенным методом приготовления полимерных композитов, поэтому нами были получены полимерные композиции с использованием обоих методов. Как показали ранее проведенные нами

исследования, введение фуллерена  $C_{60}$  в матрицу ПА 6 при синтезе методом полимеризации *in situ* обеспечивает рост модуля Юнга и прочности примерно на 20% при уровне наполнения 0,01–0,1 вес.%. Данные испытаний ПА 6 модифицированного в экструдере приведены в таблице.

Таблица. Механические свойства нанокompозитов на основе ПА 6, полученного методом экструдирования

Содержание модификатора, % вес.	Модуль Юнга $E^1$ , МПа	Разрушающее усилие $\sigma_{п}^2$ , МПа	Удлинение $\epsilon^3$ , %	Коэффициент трения $\eta^4$
ПА 6 без добавок	$693 \pm 17$	$63 \pm 1$	$290 \pm 6$	$0,27 \div 0,31$
$C_{60}$ , 0,01	$714 \pm 22$	$65 \pm 1$	$301 \pm 6$	$0,185 \div 0,19$
$C_{60}$ , 1% вес.; Эрукамид 0,05% вес.	$265 \pm 14$	$11 \pm 1$	$287 \pm 2$	$0,27 \div 0,3$
Фуллереновая сажа 1% вес.	$622 \pm 45$	$62 \pm 1$	$286 \pm 14$	$0,29 \div 0,32$

Как видно из приведенных данных, метод смешения в расплаве не приводит к существенному росту прочностных характеристик ПА 6 при содержании фуллерена  $C_{60}$  0,01 вес.% (рост на 3%), введение и фуллерена  $C_{60}$  и фуллереновой сажи в количествах 1 вес.% приводит к падению механических свойств. Резкое падение механических характеристик ПА 6 наполненного 1 вес.% фуллерена  $C_{60}$  связано с тем, что недостаточно равномерное распределение фуллерена  $C_{60}$  в полимерной матрице вызвало необходимость введения совместителя (Эрукамид, 0,05 вес.%), который одновременно действует как пластификатор и препятствует кристаллизации ПА 6.

Для композита (0,01 вес.% фуллерена  $C_{60}$ ), полученного методом полимеризации *in situ*, происходит существенное снижение коэффициента трения (с  $0,30 \pm 0,02$  до  $0,19 \pm 0,05$ ) по сравнению с чистым ПА 6, синтезированным в аналогичных условиях. Это можно связать с ростом механической прочности полимерного нанокompозита. Однако для ПА 6, наполненного 10 вес.% углеродного волокна, наблюдается существенный рост коэффициента трения (до  $0,55 \pm 0,05$ ). Причина в том, что углеродные волокна вырываются из полимерной матрицы и служат абразивом. Для нанокompозитов, полученных методом экструдирования, также наблюдается снижение коэффициента трения, хотя и несколько меньшее чем для полимера, синтезированного методом полимеризации *in situ* (при введении 0,01 вес.% фуллерена  $C_{60}$  (с  $0,30 \pm 0,02$  до  $0,25 \pm 0,02$ )). Самым эффективным оказалось введение 1 вес.% фуллереновой сажи, коэффициент трения снижается при этом до  $0,20 \pm 0,01$ .

**Заключение.** В результате выполненных исследований:

- показана возможность создания полимерных нанокompозитов на основе матриц ПА 6, модифицированных фуллероидными материалами;
- показано, что введение фуллероидных модификаторов значительно (вдвое) снижает коэффициент трения полимерных композитов по сравнению с чистым ПА 6;
- происходит снижение коэффициента трения полимерных нанокompозитов за счет повышения их механической прочности при отсутствии выноса агрегатов наночастиц на притираемую поверхность.

## **КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНА. СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РОСТА ЧАСТИЦ ПОЛИАНИЛИНА**

**А.В. Подшивалов**

(Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики)

**Научные руководители: д.х.н., профессор В.В. Зуев** (Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики),

**С.В. Бронников** (Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург)

Полианилин (ПАНИ) благодаря простоте его синтеза и экологической стабильности является одним из наиболее востребованных проводящих полимеров. В настоящее время он применяется для изготовления многих высокотехнологичных устройств, включая электроды для точной электроники, химические датчики, электроды для светодиодов, конденсаторы и батареи. Эти устройства очень чувствительны к форме частиц ПАНИ и его молекулярной массе, определяемых условиями синтеза. Поэтому исследование кинетики окислительной полимеризации анилина является необходимым условием для понимания свойств, морфологии и спектра применения ПАНИ.

Наиболее простым способом синтеза ПАНИ является полимеризация анилина с окислителем в водном растворе. В результате этой реакции осаждения получается порошкообразный ПАНИ. Процесс агрегирования включает в себя ряд стадий: образование зародышей, рост и осаждение. Частицы ПАНИ могут иметь различную морфологию: гранулы, тонкие пленки, нановолокна, наностержни, наносферы и т.д. Все эти фракции имеют очень близкие размеры (как правило, в диапазоне 50–250 нм), которые изменяются в зависимости от экспериментальных условий получения ПАНИ. Как правило, размер наночастиц пропорционален молекулярной массе ПАНИ.

Исходя из вышеизложенного, в настоящей работе был использован наиболее распространенный метод синтеза ПАНИ с использованием сильного окислителя (пероксисульфат аммония) и высокой концентрацией анилина при очень кислых условиях ( $\text{pH} < 2,5$ ). Свежеприготовленный раствор сульфата анилина (0,2 М) и раствор пероксисульфата аммония (0,25 М) сливали в стеклянной чашке при температуре 20°C без перемешивания. Затем ПАНИ осаждали на предметных стеклах 3×2 см в виде пленки. Агрегированная зернистая структура, полученная при полимеризации в этих условиях, является наиболее типичной морфологией ПАНИ.

Далее с использованием сканирующего электронного микроскопа Supra 55 VP (Carl Zeiss, Германия) были получены электронные микрофотографии, регистрирующие процесс полимеризации в различное время. Затем они подвергались сегментации и последующему статистическому анализу с использованием специального программного обеспечения UTHSCSA Image Tool 3.0. В результате были получены гистограммы размера гранул ПАНИ. Далее они были описаны с использованием уравнений кинетической модели агрегации.

Кинетика реакции окислительной полимеризации анилина характеризуется тремя стадиями. В начале реакции ее скорость является небольшой (так называемый индукционный период), затем увеличивается до некоторого предельного значения (стадия ускорения), и на заключительном этапе (стадия спада) полимеризация затухает.

Визуальный анализ полученных микрофотографий обнаружил, что в начале реакции окисления анилина (1–3 мин) на предметном стекле образуются отдельные гранулы, со временем их количество возрастает, и одновременно растет размер, в результате чего формируется сплошная пленка полимера. Затем (>3 мин) новые гранулы образуются непосредственно на сформированной пленке ПАНИ, и их число и размер увеличиваются с течением времени.

Количественная оценка числа частиц ПАНИ на микрофотографиях в зависимости от времени полимеризации показала линейную зависимость. Это свидетельствует о том, что окисление анилина в водном растворе подчиняется кинетике реакции нулевого порядка с образованием олигомеров. Далее олигомеры, связываясь, образуют ядра, которые являются гидрофобными и в свою очередь становятся центрами инициации роста ПАНИ.

Для статистического описания размера частиц, возникших в результате процесса окислительной полимеризации анилина, была использована кинетическая модель обратимой агрегации, построенная в рамках термодинамики необратимых процессов. Модель позволяет объяснить образование частиц различного размера в ходе химических или физических процессов, происходящих в жидкой системе. При использовании уравнения модели агрегации для описания статистических распределений размера гранул ПАНИ оказалось, что гранулы образуют один статистический ансамбль, за исключением точки, соответствующей 3 мин, для которой статистические распределения были описаны уравнением в бимодальной форме, что свидетельствует о существовании двух статистических ансамблей гранул.

В результате исследования была успешно изучена кинетика окислительной полимеризации анилина методом сканирующей электронной микроскопии с последующим статистическим анализом и кинетическим описанием с использованием уравнений модели обратимой агрегации. Удалось установить, что синтез ПАНИ данным методом может быть описан как топохимический процесс. Это позволяет сделать вывод о существовании трех фаз процесса: индукционного периода, стадии ускорения и спада, а также установить их кинетические параметры.

УДК: 541.49 + 546.04`05

## **ВЫБОР УСЛОВИЙ НАИБОЛЕЕ ПОЛНОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ИОНОВ $Cr^{3+}$**

**Н.А. Рушина**

**Научные руководители: д.т.н., профессор Ю.Ф. Орлов; к.т.н., доцент Е.И. Белкина**

Ионы  $Cr^{3+}$  из сточных вод осаждают в виде малорастворимого гидроксида  $Cr(OH)_3$ . Известно, что начинается этот процесс при  $pH=4,0-4,9$  (в зависимости от концентрации), полное осаждение происходит при  $pH=6,8$ , при  $pH=12$  и выше происходит растворение гидроксида. Однако в литературе приводятся разные условия наиболее полного осаждения этого гидроксида – при значениях  $pH$  от 7 до 11. Экспериментальные данные по растворимости  $Cr(OH)_3$  в зависимости от  $pH$  отсутствуют.

В данной работе был произведен расчет растворимости этого соединения в зависимости от  $pH$  и ионной силы раствора. В водной фазе над осадком гидроксида существуют частицы  $Cr^{3+}$ ,  $CrOH^{2+}$ ,  $Cr(OH)_2^+$ ,  $Cr(OH)_3$ ,  $Cr(OH)_4^-$ ,  $Cr_2(OH)_2^{4+}$ ,  $Cr_3(OH)_4^{5+}$ . Концентрация каждой из них вычислялась из констант устойчивости, которые в свою очередь определялись из констант гидролиза. Растворимость гидроксида вычислялась как сумма концентраций всех частиц. Очевидно, что наиболее полное осаждение будет происходить при минимальном значении растворимости в зависимости от  $pH$ , которое приходится на значение  $pH=9$  (растворимость  $\sim 0,1$  мг/л). Преобладающими видами частиц в насыщенном растворе являются частицы  $CrOH^{2+}$  и  $Cr(OH)_3$ . С практической точки зрения важным является влияние ионной силы (т.е. состава раствора). Расчет показывает, что при изменении ионной силы от 0 до 0,6 моль/л растворимость  $Cr(OH)_3$  остается практически постоянной.

Экспериментальные результаты показывают удовлетворительное соответствие с расчетными данными.

**ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 12,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ****Е.С. Шаповал****Научный руководитель – д.х.н., профессор В.В. Зуев**

**Введение.** Изучение синтеза наноразмерных частиц металла представляет большой интерес, поскольку эти частицы могут использоваться для создания катализаторов, оптических, электронных и механических приборов, лекарств и т.д. Одним из важных направлений исследований является создание инженерных конструкционных материалов, которые могут быть использованы как датчики в различных сенсорных устройствах. Перспективным в этом направлении является получение полимерных композитных материалов, которые сочетают в себе такие свойства как гибкость, легкая перерабатываемость, прозрачность. А так же являются восприимчивы к электромагнитным воздействиям и обладают электропроводностью.

В качестве объекта исследований для получения наночастиц нами был выбран такой металл как никель. Он обладает высокой электропроводностью, является магнитным материалом. Известно, что никель легко получается в виде порошков при действии различных восстановителей в водных растворах. Общим недостатком получаемых наночастиц металлического никеля является неустойчивость их к окислению (в первую очередь, кислородом воздуха) из-за присущей нанообъектам большой удельной поверхности. Это значительно ограничивает их применение. Проблему можно решить, создав защитную оболочку вокруг наночастицы (метод инкапсулирования). В ее качестве можно использовать карбонизированный углерод. Целью настоящей работы является создание метода синтеза наночастиц никеля, покрытых защитным углеродным слоем, синтез и изучение механических свойств полимерных нанокompозитов на основе полиамида 12 (ПА 12), модифицированного этими наполнителями.

**Экспериментальная часть.** В качестве метода синтеза наночастиц никеля использовалось восстановление 0,02N раствора хлорида никеля (II) эквинормальным раствором борогидрида натрия в присутствии олеиновой кислоты как сурфактанта при температуре 60°C. Выход металлического порошка, покрытого защитной пленкой олеиновой кислоты, составлял 25–30%. Этот порошок, после промывки дистиллированной водой и сушки в вакууме, пиролизировался при температуре 600°C в потоке инертного газа (аргона). Конечный выход продукта составлял около 15% и был охарактеризован данными элементного анализа и электронной микроскопии.

Полимерные нанокompозиты получали методом полимеризации *in situ* после смешивания наполнителя и мономера. Модуль Юнга и предел прочности определяли на разрывной машине UTS 10 (UTStestsysteme, Германия) при сжатии для образцов цилиндрической формы диаметром 10 мм и высотой 20 мм в интервале нагрузок 0,1 Н до 20 кН при скорости сжатия 1 мм/мин. Все измерения проводились для серий из не менее чем пяти образцов, полученных при разных синтезах нанокompозитов.

**Результаты и их обсуждение.** Наиболее доступным методом синтеза нанодисперсных порошков металлического никеля является восстановление водных растворов солей никеля борогидридом натрия. Реакция получения металлического никеля описывается уравнением:



В соответствии с уравнением по мере протекания реакции кислотность среды возрастает, что приводит к сравнительно невысоким выходам продукта (~ 30%). Выделенные

частицы подвергались пиролизу в токе инертного газа, что привело к получению наночастиц никеля размером 20–30 нм, покрытых углеродным слоем толщиной 1–2 нм. Углеродный слой представляет собой смесь графитизированного и аморфного углерода.

В качестве термопластичной матрицы нами был выбран ПА 12, как полимер, широко применяемый для изготовления различных деталей, включая подшипники скольжения.

В результате, был получен набор полимерных композитов со степенями наполнения 0,1–1 мас.%. Нами были исследованы механические свойства полученных композитов. Введение наночастиц никеля приводит к заметному росту прочностных характеристик, к росту механических характеристик нанокомпозитов примерно на 15–20% по сравнению с ненаполненным полимером, синтезированным в аналогичных условиях. При этом степень усиления ПА 12 практически не зависит от концентрации.

**В результате выполненных исследований:**

- разработан метод синтеза наночастиц никеля (размер 20–30 нм), покрытых защитным слоем углерода (толщина слоя 1–2 нм);
- получены нанокомпозиты на основе матрицы ПА 12, усиленной наночастицами со степенью наполнения 0,1–1 мас.%;
- показано, что введение наночастиц никеля приводит к росту механических характеристик (модуль Юнга, предельная прочность) композитов на 15–20%.