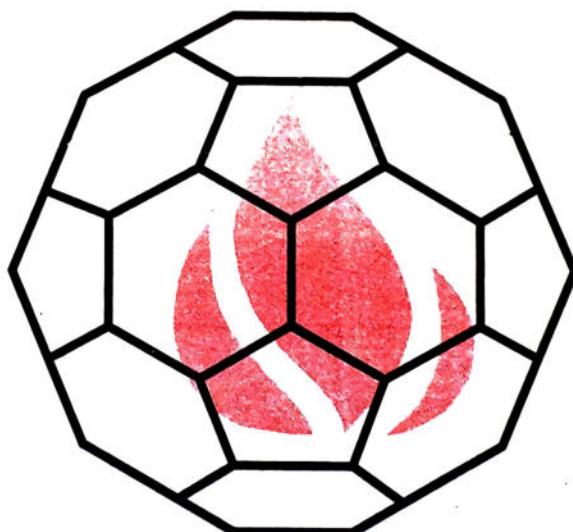


РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
УДМУРТСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ



Том 1, №1

Ижевск – 1999

**Главный редактор: чл.-корр. РАН А.М. ЛИПАНОВ.**

Члены редакционной коллегии:

проф. РАН В.П. Бегишев (Пермь)  
чл.-корр. РАН А.А. Берлин (Москва),  
акад. А.Л. Бучаченко (Москва),  
проф. В.А. Журавлёв (Ижевск),  
д.ф.-м.н. Ю.Ф. Кисаров (Ижевск),  
чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкин (Пермь),  
проф. В.И. Кодолов (зам. гл. ред.-Ижевск),  
проф. А.В. Косточки (Казань),  
проф. В.И. Корнев (Ижевск),  
проф. А.А. Малыгин (С.-Петербург),

чл.-корр. РАН В.И. Нефёдов (Москва),  
доц. С.С. Савинский (отв. секретарь-Ижевск),  
проф. В.А. Трапезников (Ижевск),  
проф. И.Н. Шабанова (Ижевск),  
проф. Н.А. Халтуринский (Москва),  
чл.-корр. РАН А.И. Холькин (Москва),  
акад. РАН О.Н. Чупахин (Екатеринбург),  
проф. Ю.В. Фролов (Москва),  
проф. С.А. Цыганов (Москва).

**Журнал издается Удмуртским научным центром  
Уральского отделения Российской академии наук.**

Тематика журнала:

- 1. Процессы горения и взрыва.**
- 2. Математическое моделирование физико-химических процессов.**
- 3. Кластеры, кластерные системы и материалы.**
- 4. Межфазные слои и процессы взаимодействия в них.**
- 5. Квантово-химические расчёты.**
- 6. Нелинейные кинетические явления.**
- 7. Наноэлектронные приборы и устройства.**

**ISBN 5-89238-027-0**

**© ИПМ УрО РАН**

**© Изд. Дом "Удм. ун-т"**

# СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА .....	4
<b>ИМАНКУЛОВА С.А., ВАЛЬЦИФЕР В.А., КЛЯЧКИН Ю.С.</b>	
ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	5
<b>ЦЕЛИЩЕВ Ю.Г., ВАЛЬЦИФЕР В.А.</b>	
РАСЧЁТ КАПИЛЛЯРНЫХ СИЛ В ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛАХ .....	14
<b>ТИУНОВА Т.Г., ЯКУШЕВ Р.М., КЛЯЧКИН Ю.С.</b>	
ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ОЛИГОДИЕНУРЕТАНОВ .....	22
<b>ЯКУШЕВ Р.М., ХАННАНОВА Э.Г., ЛЫСЕНКО С.Н., КАРМАНОВ В.И.</b>	
КИНЕТИКА УРЕТАНООБРАЗОВАНИЯ В ГЕТЕРОГЕННОЙ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ ОЛИГОБУТАДИЕНДИОЛА .....	31
<b>ГАВРИЛОВ Н.В., МИЗГУЛИН В.Н., СТИННЕТТ Р., КОНДЮРИН А.В.</b>	
МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПЭ, ПТФЭ, ПК, ПИ ИМПУЛЬСНЫМИ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ .....	39
<b>ГАВРИЛОВ Н.В., ЕМЛИН Д.Р., КОНДЮРИН А.В., МИЗГУЛИН В.Н.</b>	
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА АДГЕЗИЮ МЕДНОГО ПОКРЫТИЯ К ПОЛИЭТИЛЕНУ .....	48
<b>СУРКОВ В.Д., СЕМЕНОВА О.А., ФЕДОСЕЕВ М.С.</b>	
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С N-ФЕНИЛМАЛЕИМИДОМ .....	60
<b>ВШИВКОВА Т.С., ФЕДОСЕЕВ М.С.</b>	
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОТВЕРЖДЕНИЕ (СО)ОЛИГОМЕРОВ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С КОНЦЕВЫМИ ЭПОКСИДНЫМИ ГРУППАМИ .....	65
<b>ВАЛЬЦИФЕР В.А., ЗВЕРЕВА Н.А., КЛЯЧКИН Ю.С.</b>	
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СУСПЕНЗИЙ .....	73
<b>СТРЕЛЬНИКОВ В.Н., КЛЯЧКИН Ю.С., ОКЛАДСКАЯ Н.Я., АГИЧ А.А., АЛИКИН В.Н.</b>	
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЦЕПТУР АБРАЗИВНЫХ ИНСТРУМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО .....	82
<b>БРЖЕЗИНСКАЯ М.М., БАЙТИНГЕР Е.М., КОРМИЛЕЦ В.И.</b>	
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УЛЬТРАТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК .....	97
<b>ХАЗОВА Р.А., САВИНСКИЙ С.С., ШАБАНОВА И.Н.</b>	
РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ЭНЕРГОАНАЛИЗАТОРА МАГНИТНОГО СПЕКТРОМЕТРА ВЫСОКОЙ СВЕТОСИЛЫ .....	108
<b>МАТЫГУЛЛИНА Е.В., КЛЯЧКИН Ю.С., СИРОТЕНКО Л.Д., ХАНОВ А.М.</b>	
КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И КОНСТРУКЦИИ С РЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ ..	121
<b>ХАНОВ А.М., ХРАМЦОВ Ю.Д., ЧЕКМЕНЕВ А.В.</b>	
ВЛИЯНИЕ АЦЕТИЛИРОВАНИЯ НА РЕЛАКСАЦИЮ ДЕФОРМАЦИЙ В ПРЕССОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЕ .....	130
КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ О КОНФЕРЕНЦИЯХ И СИМПОЗИУМАХ .....	135
<b>РЕФЕРАТЫ .....</b>	136

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Основной задачей журнала "Химическая физика и мезоскопия" является публикация оригинальных работ российских и зарубежных ученых в области исследования переходных (метастабильных) состояний методами химической физики с целью регулирования свойств получаемых веществ и материалов, а также предсказания вероятностных ситуаций и явлений при переходе веществ и сред в метастабильные или устойчивые состояния на уровне частиц, имеющих мезоскопические размеры. В журнале предполагается публиковать статьи по следующим разделам.

- процессы горения и взрыва;
- математическое моделирование физико-химических процессов;
- кластеры, кластерные системы и материалы, включая налоэлектронные приборы и устройства;
- межфазные слои и процессы взаимодействия в них;
- квантово-химические расчёты;
- нелинейные кинетические явления.

Редколлегия журнала приветствует комплексные работы, отражающие результаты научных исследований в смежных областях наук. Предпочтение будет также отдаваться работам молодых исследователей (аспирантов и докторантов) и работам дискуссионного характера. Отдельное место в журнале будут занимать методические статьи, посвященные методикам исследования и преподавания в области химической физики и мезоскопии. В журнале будет помещаться информация о некоторых конференциях, симпозиумах, выставках, школах.

Данный номер посвящен работам, выполненным молодыми исследователями Перми, Челябинска и Ижевска. Это работы, выполненные в Пермском госуниверситете, Институте технической химии УрО РАН (г. Пермь), Челябинском педагогическом университете, Удмуртском госуниверситете и Физико-техническом институте УрО РАН (г. Ижевск)

Редколлегия журнала полагает, что направленность журнала, его оперативность в публикациях и наличие интересных материалов привлечет потенциальных читателей и авторов.



## ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С.А. ИМАНКУЛОВА, В.А. ВАЛЬЦИФЕР, Ю.С. КЛЯЧКИН

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия  
E-mail: [cheminst@mpru.ru](mailto:cheminst@mpru.ru)

---

**АННОТАЦИЯ.** Для оценки наличия сетки химических связей на границе контакта двух полимерных материалов предложен метод, основанный на модификации сольватического метода. Исследован механизм взаимодействия на границе раздела фаз в адгезионных соединениях на основе этиленпропиленовых каучуков.

---

Адгезивы играют фундаментальную роль во многих современных технологиях и прочность их скрепления в значительной степени определяет работоспособность всей конструкции. Поэтому, является важным понять основные факторы, влияющие на получение прочной адгезионной связи.

Процесс образования адгезионных связей в целом включает ряд взаимосвязанных механизмов. Первичное требование к любой адгезионной системе заключается в том, что адгезив, всегда жидкий на стадии нанесения, должен смачивать склеиваемую поверхность. Однако, для адгезионных соединений типа "эластомер-эластомер" данного условия недостаточно. Известно, что высокий уровень прочности в таких системах может быть обеспечен только в случае образования химических связей на границе раздела фаз [1].

Целью данной работы является изучение химического взаимодействия на границе раздела фаз эластомерных материалов.

В качестве объектов исследования выбраны реальные адгезионные полимерные соединения, применяемые в различных областях промышленности. Исследования проводились на технически чистых образцах со спектральным контролем состава. Исследуемая адгезионная система состояла из двух эластомерных материалов. Первый - предварительно отверженная резина. Второй - неотверженная полимерная композиция (адгезив), которая наносилась на

поверхность резины с последующим отверждением и образованием адгезионного соединения.

В табл. 1 и 2 приведены рецептуры материалов резин и адгезивов исследуемых соединений. Для модельных экспериментов использовались каучуки радиационной вулканизации без наполнителей или с не полным набором наполнителей.

Отверждение адгезивов осуществлялось при температуре 80 °C в течении 7 суток.

Результаты определения углов смачивания и прочности адгезионных соединений приведены в табл. 3. Прочность адгезионных соединений определялась на отрыв на разрывной машине РМ-500 согласно ГОСТ 209-75, при скорости нагружения 100 мм/мин и температуре испытания 25 °C.

**Таблица 1. Рецептура резин (массовые части)**

Компоненты резин	N1	N2	N3	N4	N5
<b>Каучуки</b>					
СКЭПТ-40	100	100	-	-	-
СКЭП-40	-	-	100	-	-
СКН-40М	-	-	-	100	-
СКФ-26	-	-	-	-	50
СКФ-26ОНМ	-	-	-	-	50
<b>Вулканизационные добавки</b>					
Сера	2	-	-	-	-
Тиурам Д	-	-	-	1	-
Альтакс	2	-	-	1	-
Бифургин	-	-	-	3	-
ДТДМ	-	-	-	3	-
СФ-010А	-	-	-	100	-
Уротропин	-	-	-	10	-
Пероксид дикумила	-	-	5	-	5
<b>Технологические добавки</b>					
Стеариновая кислота	1	-	-	2	-
Оксид цинка	-	-	-	5	5
Оксид магния	-	-	-	-	10
Продукт П-124	-	-	-	50	-

**ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ  
ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Таблица 2.Рецептура адгезивов (массовые части)**

<b>Компоненты адгезива</b>	<b>N1</b>	<b>N2</b>
Каучук СКН-10КТР	180	-
Смола ЭД-20	40	0,3
Оксид свинца	4,88	-
Каучук СКИ-НЛ	-	7,9
Хиноловый эфир ЭХ-10	-	0,5

**Таблица 3.Угол смачивания и прочность адгезионных соединений**

<b>Резина на основе каучуков</b>	<b>Адгезив на основе каучуков</b>	<b>Угол смачивания, градус</b>	<b>Прочность соединения, МПа</b>
СКЭП-40	СКН-10КТР	53	0,61
СКЭП-40	СКИ-НЛ	57	-
СКЭПТ-40	СКН-10КТР	47	1,63
СКЭПТ-40	СКИ-НЛ	42	3,38
СКН-40М	СКН-10КТР	49	0,47
СКН-40М	СКИ-НЛ	47	1,46
СКФ-26 +СКФ-26ОНМ	СКН-10КТР	44	-
СКФ-26 +СКФ-26ОНМ	СКИ-НЛ	65	1,28

Угол смачивания определяли по геометрическим размерам микрокапли с использованием микроскопа МБС-9 по методике [2]: по высоте  $h$  и радиусу  $r$  площади контакта капли с поверхностью. Зная эти размеры, рассчитывали угол ( $Q$ ) по следующей формуле [3]:

при  $Q < 90^{\circ}$

$$\operatorname{tg} Q = \frac{2hr}{r^2 - h^2}.$$

Приведенные в таблице результаты подтверждают необходимость изучения химического взаимодействия на границе раздела фаз эластомерных материалов, так как межмолекулярное взаимодействие, характеризуемое величиной

угла смачивания резины адгезивом, не определяет прочность адгезионных соединений.

На первом этапе исследований по изучению природы химических связей на межфазной границе адгезионных соединений типа "эластомер-эластомер" необходимо убедиться в наличии сетки химических связей между резиной и адгезивом.

Для решения этой задачи нами предложен метод основанный на модификации сольватического метода. Известный в литературе [4] сольватический метод обладает одним существенным недостатком - резина и адгезив набухают в растворителе в различной степени. Это в свою очередь приводит к возникновению напряжений на границе контакта. Соответственно, окончательный результат (распад в растворителе адгезионной системы на две части) нельзя однозначно трактовать как отсутствие химических связей на границе контакта "эластомер-эластомер". Подобная неоднозначность возрастает с увеличением разницы в полярности адгезива и резины.

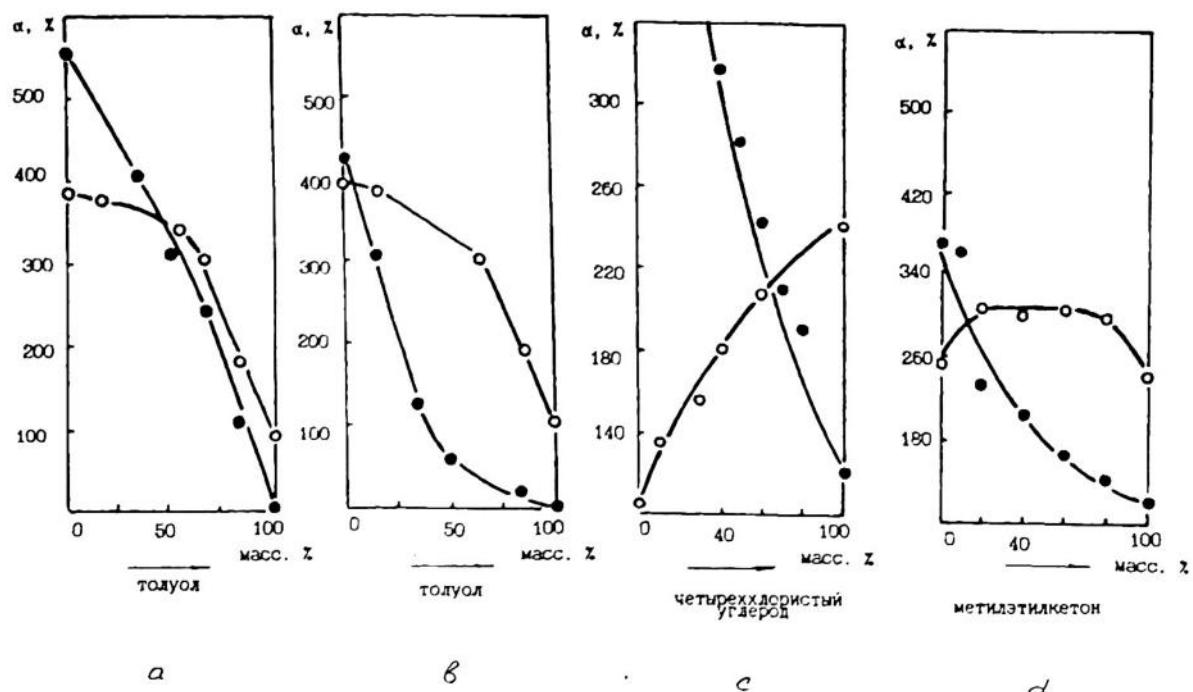
Сущность модификации сольватического метода сводится к замене одного растворителя на бинарную смесь растворителей. Смесь растворителей подбирается таким образом, чтобы степени набухания обоих компонентов, образующих адгезионное соединение, были близки.

При модификации сольватического метода была выполнена серия экспериментов по определению степени набухания в отдельности резин и адгезивов в различных растворителях. Результаты экспериментов представлены на рис. 1 и 2.

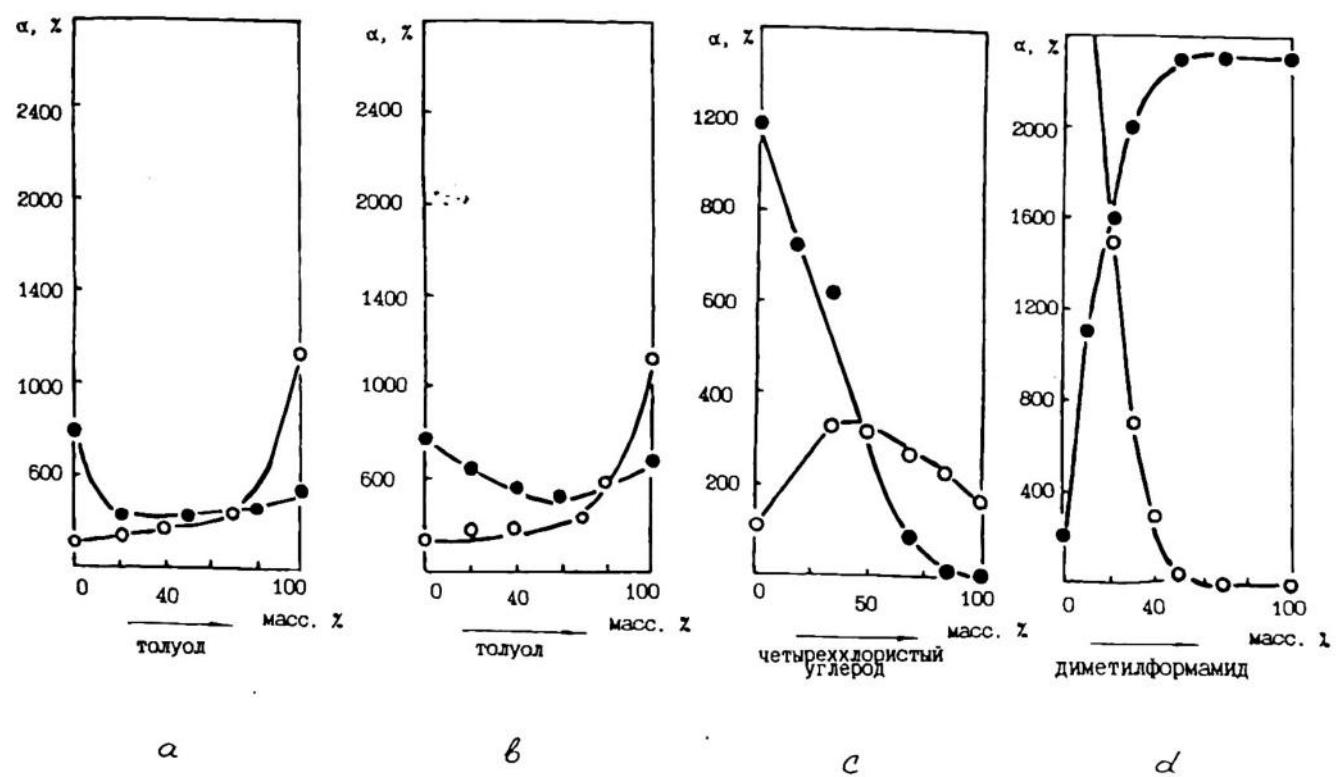
Из рисунков видно, что для всех анализируемых адгезионных соединений можно подобрать такой бинарный растворитель, в котором в одинаковой степени будет набухать как адгезив, так и резина. Для исследуемых адгезионных соединений были подобраны следующие смеси растворителей

СКЭПТ-40 - СКН-10 КТР	толуол - ацетон;
СКЭП-40 - СКН-10 КТР	толуол - ацетон;
СКН-40М - СКН-10 КТР	четыреххлористый углерод - ацетон;
СКФ-26 - СКН-10 КТР	метилэтилкетон - ацетон;
СКЭПТ-40 - СКИ-НЛ	толуол - четырёххлористый углерод;
СКЭП-40 - СКИ-НЛ	толуол - четырёххлористый углерод;
СКН-40М - СКИ-НЛ	четыреххлористый углерод - ацетон;
СКФ-26 - СКИ-НЛ	толуол - диметилформамид.

**ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ  
ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**



**Рис.1.** Зависимость степени набухания адгезива N1 и резин от состава бинарной смеси растворителей: а - резина N1 в смеси толуол - ацетон;; б - резина N3 в смеси толуол - ацетон; в - резина N4 в смеси четыреххлористый углерод - ацетон; д - резина N5 в смеси метилэтилкетон - ацетон.



**Рис.2.** Зависимость степени набухания адгезива N2 и резин от состава бинарной смеси растворителей: а - резина N1 в смеси толуол - четырёххлористый углерод; б - резина N3 в смеси толуол - четырёххлористый углерод; в - резина N4 в смеси четыреххлористый углерод - ацетон; д - резина N5 в смеси толуол - диметилформамид.

Результаты испытания адгезионных систем в этих смесях представлены в табл. 4. Как видно из таблицы, практически все адгезионные соединения за исключением соединения на основе двойного каучука СКЭП-40 и нешерохованной (не обработанной наждачной бумагой) резины на основе СКФ-26 не разрушаются.

Таким образом предложен метод интегральной оценки наличия химических связей на границе раздела фаз "резина-адгезив".

Для изучения механизма химического взаимодействия в межфазной границе между двумя эластомерами нами предложена методика количественного определения функциональных групп на поверхности материала.

В качестве примера применения данной методики рассмотрим две системы, в которых использованы резины на основе двойного (СКЭП-40) N3 и тройного (СКЭПТ-40) N1 этиленпропиленового каучуков с адгезивом N1. Из табл. 3 видно, что прочность адгезионных соединений, полученных на основе этих каучуков различна. Это можно объяснить различием в химическом строении каучуков, которое заключается в наличии непредельного элемента (2 % дициклопентадиена) в цепи тройного каучука СКЭПТ-40. Химическое взаимодействие на границе раздела фаз в этом адгезионном соединении вероятно связано с наличием этого элемента.

Известно [5], что каучуки под воздействием кислорода воздуха окисляются прежде всего по  $-C=C-$  - группам. Для подтверждения этого были проведены ИК-спектроскопические исследования, которые осуществляли на приборе UR-20 (K.Zeiss - Jena) с применением модифицированной приставки МНПВО-1 на кристаллах KRS-5,  $\alpha = 45^\circ$ . Видно (рис.3), что в спектре поверхности каучука СКЭПТ-40 по сравнению с объёмом значительно возрастает интенсивность полос в области  $1710-1740 \text{ см}^{-1}$ , которые характерны для карбонила. В спектрах поверхности каучука СКЭП-40 объёма и поверхности интенсивность линии карбонила невелика [6, 7].

Из анализа возможных путей взаимодействия поверхности резины с компонентами адгезива можно предположить, что химические связи возникают путём взаимодействия карбоксильных групп поверхности каучука, образовавшихся в результате окисления двойных связей кислородом воздуха, с эпокси-группами ЭД-20 (адгезива) с возникновением сложноэфирных связей [8].

Для подтверждения данного типа взаимодействия на границе раздела фаз выполнены следующие исследования. На поверхность резин радиационного

**ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ  
ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Таблица 4. Набухание адгезионных швов в бинарных смесях растворителей**

Резина	Адгезив	Бинарная смесь растворителей	Результаты испытаний	
			Адгезионная система	Результаты испытаний
N1	N1	толуол:ацетон 40:60	система сохранилась	
N3	N1	толуол:ацетон 25:75	система не сохранилась	
N4	N1	четыреххлористый углерод:ацетон 30:70	система сохранилась	
N5 (шерохованная)	N1	метилэтилкетон: ацетон 85:15	система сохранилась	
N5(нешерохованная)	N1	метилэтилкетон: ацетон 85:15	система не сохранилась	
N1	N2	четыреххлористый углерод:толуол 85:15	система сохранилась	
N3	N2	четыреххлористый:толуол 80:20	система не сохранилась	
N4	N2	четыреххлористый углерод:ацетон 50:50	система сохранилась	
N5(шерохованная)	N2	толуол:диметилформамид 80:20	система сохранилась	
N5(нешерохованная)	N2	толуол:диметилформамид 80:20	система не сохранилась	

отверждения тонким слоем наносили смолу ЭД-20 и подвергали термообработке при условиях отверждения адгезива. Затем слой смолы смывали толуолом и хлороформом и сушили. Затем снимали спектры поверхностей (рис. 4).

В спектре поверхности резины на основе СКЭПТ-40 наблюдаются линии  $\nu_{(-C=O)} = 1660 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{(-C-O-)} = 1225 \text{ см}^{-1}$ , характерные для сложноэфирной группы. Уменьшилась интенсивность линии  $1230 \text{ см}^{-1}$  (колебания эпоксидного кольца). Наряду с этим уменьшилась интенсивность полосы карбоксильной группы. Данные изменения обусловлены химическим взаимодействием эпоксидных групп смолы ЭД-20 с карбоксильными группами окисленной поверхности тройного каучука СКЭПТ-40.

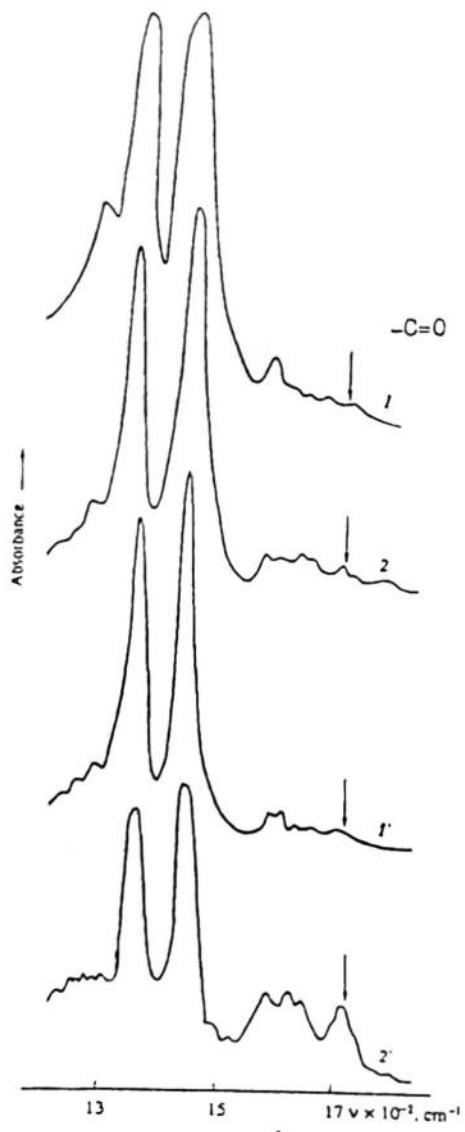


Рис.3. ИК-спектры объема (1,1'') и поверхности (2,2'') каучуков СКЭП-40 (1,2) и СКЭПТ-40 (1'',2'').

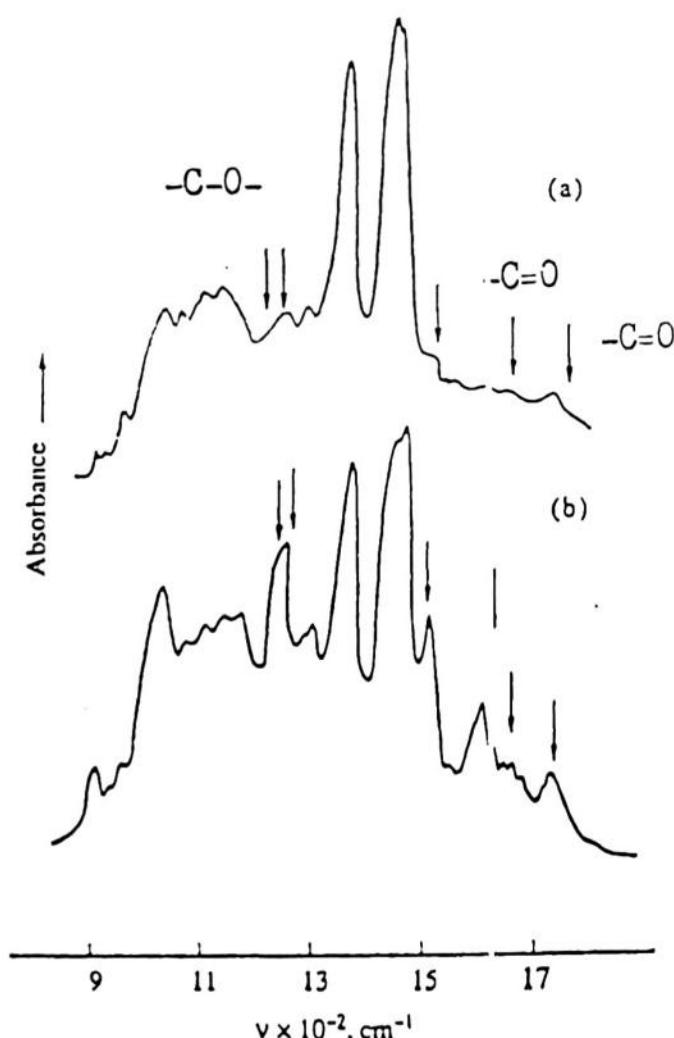


Рис.4. ИК-спектры поверхности каучуков СКЭП-40 (а) и СКЭПТ-40 (б) после обработки эпоксидной смолой.

Так как химическое взаимодействие обеспечивает адгезионную прочность эластомерных соединений, важно знать количество функциональных групп на поверхности резин, участвующих в образовании адгезионных соединений. Было показано [9], что количество карбоксильных групп на поверхности каучука СКЭПТ-40 в 2,5 раза больше чем на поверхности каучука СКЭП-40, что согласуется с данными по прочности.

Таким образом, предложен методический подход для изучения механизма химического взаимодействия на границе раздела фаз в адгезионных соединениях типа "эластомер-эластомер".

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bright K., Malpas B.W., Packham D.E. // J.Appl. Polimer. Sci., 1974. V. 18. P.3237-3258.
2. Moor R.F.// Polymer, 1963. V.4. P.493-513.
3. Полимерные смеси. / Под ред. Д.Пола и С.Ньюмена. М.: Мир, 1981. Т.1. С. 282-336.
4. Кричфилд Ф. Анализ основных функциональных групп в органических соединениях . М.:Мир, 1965, 207 с.
5. Гофман В. Вулканизация вулканизующие агенты. Л.: Химия, 1968, 461 с.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, 590 с.
7. Socrates L. Infrared Characteristic group frequencies. Chichester etc: Wiley, 1980.
8. Онищенко З.В., Зорина В.Б. Замковская В.В., Кутянина В.С.// Каучук и резина, 1982. №1. С.12-14.
9. Иманкулова С.А., Кондюрин А.В., Вальцифер В.А., Клячкин Ю.С.// Высокомол. соедин., 1994. Т.36A, №7. С.1197-1200.

---

**SUMMARY.** The method permitting to estimate of network of chemical bonds on surface of contact of polymer materials was offered. The method is based on modification of solution method. The mechanism of interfacial interaction in ethylenepropylene rubber adhesive joints was examined.

---

# РАСЧЁТ КАПИЛЛЯРНЫХ СИЛ В ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Ю.Г. ЦЕЛИЩЕВ, В.А. ВАЛЬЦИФЕР

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

E-mail: cheminst@mpm.ru

---

**АННОТАЦИЯ.** Предложен метод расчёта капиллярных сил между частицами порошка. Метод позволяет определить влияние объёма “жидкого моста” и расстояния между частицами на величину капиллярных сил. Установлено, что “мост” имеет нижний и верхний предел объемного содержания жидкости. Определены значения объёмов жидкости и расстояний между частицами, при которых капиллярная сила равна нулю.

---

Широкое применение в промышленности находят двухфазные системы на основе порошков и жидкостей. В процессе смешения композиции происходит распределение жидкости по объёму порошка, что сопровождается образованием “жидких мостиков” между частицами дисперсного наполнителя и появлением капиллярных сил. Этот процесс приводит к изменениям прочностных свойств дисперсного материала [1-3]. При этом прочность дисперсного материала определяется прочностью индивидуальных контактов [1, 3, 4] и соответственно максимальная прочность такой композиции достигается при максимальном значении капиллярной силы, действующей между частицами.

Целью настоящей работы является исследование влияния объёма “жидкого мостика” и расстояния между частицами на величину капиллярных сил.

Величина капиллярной силы, действующей между частицами, зависит от двух составляющих: силы поверхностного натяжения жидкости и силы, возникающей под действием давления Лапласа в “жидком мостике”. В качестве расчетной модели были выбраны две одинаковые сферические частицы с “мостиком” жидкости между ними. Схема модельной ячейки представлена на рис.1. Известны зависимости для расчёта капиллярной силы [1,5-7]

$$F_k = F_{k1} + F_{k2} \quad (1)$$

$$F_{\text{к1}} = 2\pi R_q \sigma \sin(\alpha) \sin(\alpha + \theta), \quad (2)$$

где  $R_q$  – радиус частицы;

$\sigma$  - коэффициент поверхностного натяжения жидкости;

$\alpha$  - половинный угол наполнения жидкости в “мостике”;

$\theta$  - угол смачивания жидкостью поверхности частиц.

$$F_{\text{к2}} = -\sigma \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{l} \right) \pi R_q^2 \sin^2 \alpha \quad (3)$$

$$l = R_q \sin \alpha + r [\sin(\alpha + \theta) - 1] \quad (4)$$

$$r = \frac{h_1}{\cos(\alpha + \theta)} \quad (5)$$

$$h_1 = R_q (1 - \cos \alpha) + \frac{h}{2}, \quad (6)$$

где  $l, r$  – радиусы кривизны “мостика”;

$h_1$  - геометрический параметр;

$h$  – зазор между частицами;

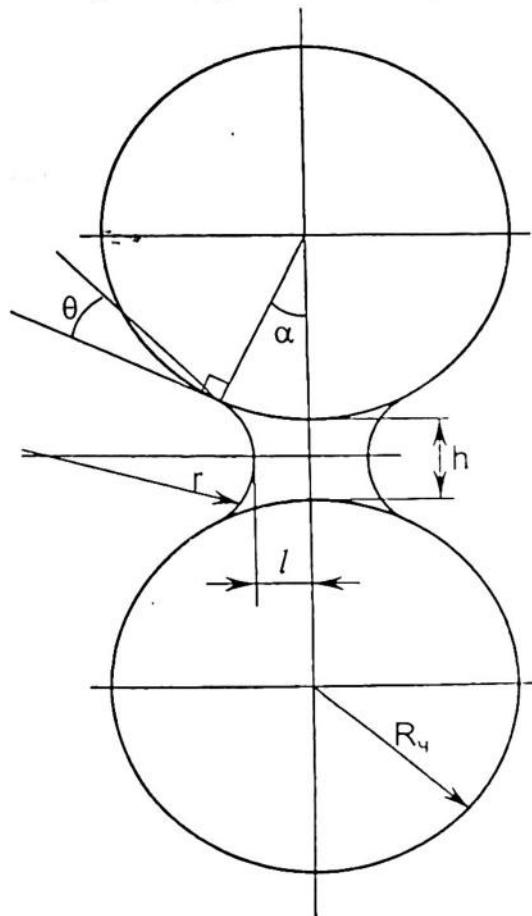


Рис.1. Расчётная ячейка для определения капиллярной силы, действующей между частицами с “жидким мостиком”.

$\sigma \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{l} \right)$  - давление Лапласа ( $\Delta P$ ) в “мостике”.

Для определения адекватности расчётных и реальных капиллярных сил, действующих в “жидком мостике” между двумя сферическими частицами, ранее нами были проведены экспериментальные исследования. Полученные результаты, опубликованные в работе [8], показали хорошее совпадение экспериментальных и расчётных значений, что позволяет использовать теоретические зависимости (1-6) для цели нашего исследования. Так как согласно уравнениям (1-6) ка-

пиллярная сила зависит от угла смачивания, то проводилось определение его влияния на величину силы во всём диапазоне углов смачивания от 0 до 90 градусов. В качестве предельного значения капиллярной силы определялась её величина при нулевом угле смачивания жидкостью поверхности частиц.

Поверхность "мостика" под действием поверхностной энергии жидкости на границе раздела фаз искривляется. Результаты экспериментальных исследований формы "жидкого мостика", опубликованные в работе [9], а также исследований, проведенных авторами, позволяют аппроксимировать его боковую поверхность вращением дуги окружности радиуса  $r$  (рис.1). С учетом этого объем жидкости между частицами равен

$$V_* = 2\pi \left\{ h_1 \left( C^2 + r^2 - \frac{h_1^2}{3} \right) - C \left[ h_1 \sqrt{r^2 - h_1^2} + r^2 \arcsin \left( \frac{h_1}{r} \right) \right] - R_u h_2^2 + \frac{h_2^3}{3} \right\}, \quad (7)$$

где  $C$  и  $h_2$  – геометрические параметры. Они равны

$$C = R_u \sin \alpha + r \sin(\alpha + \theta) \quad (8)$$

$$h_2 = R_* (1 - \cos \alpha). \quad (9)$$

Относительный объем жидкости  $V_{ж.отн}$  в "мостике" равен

$$V_{ж.отн} = \frac{V_*}{2V_u} = \frac{3V_*}{8\pi R_u^3} \quad (10)$$

где  $V_u$  – объем частицы.

Полученная на основании расчётов зависимость капиллярной силы от объема "жидкого мостика" при различных расстояниях между частицами изображена на рис. 2. Расстояние между частицами характеризовалось относительной величиной  $h/D_u$ , равной отношению зазора между частицами к их диаметру. Из рисунка видно, что для неконтактирующих частиц зависимость имеет экстремальный характер и с увеличением расстояния между частицами максимальное значение капиллярной силы смещается в сторону больших объемов жидкости.

Зависимость капиллярной силы от расстояния между частицами при различных объемах жидкого "мостика" приведена на рис. 3. Зависимость рассчитана для капиллярной силы, действующей между частицами оксида титана размером 5 мкм с "мостиком" из воды и углом смачивания 50 градусов. Видно,

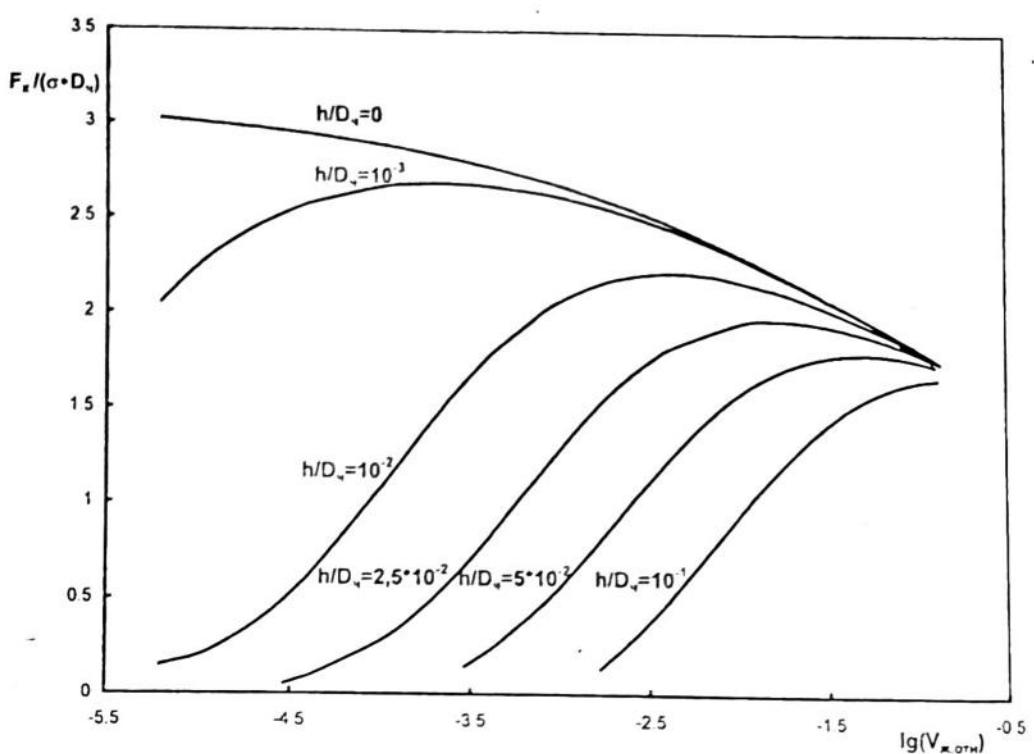


Рис.2. Зависимость капиллярной силы от объёма жидкого “мостика” для различных расстояний между частицами.

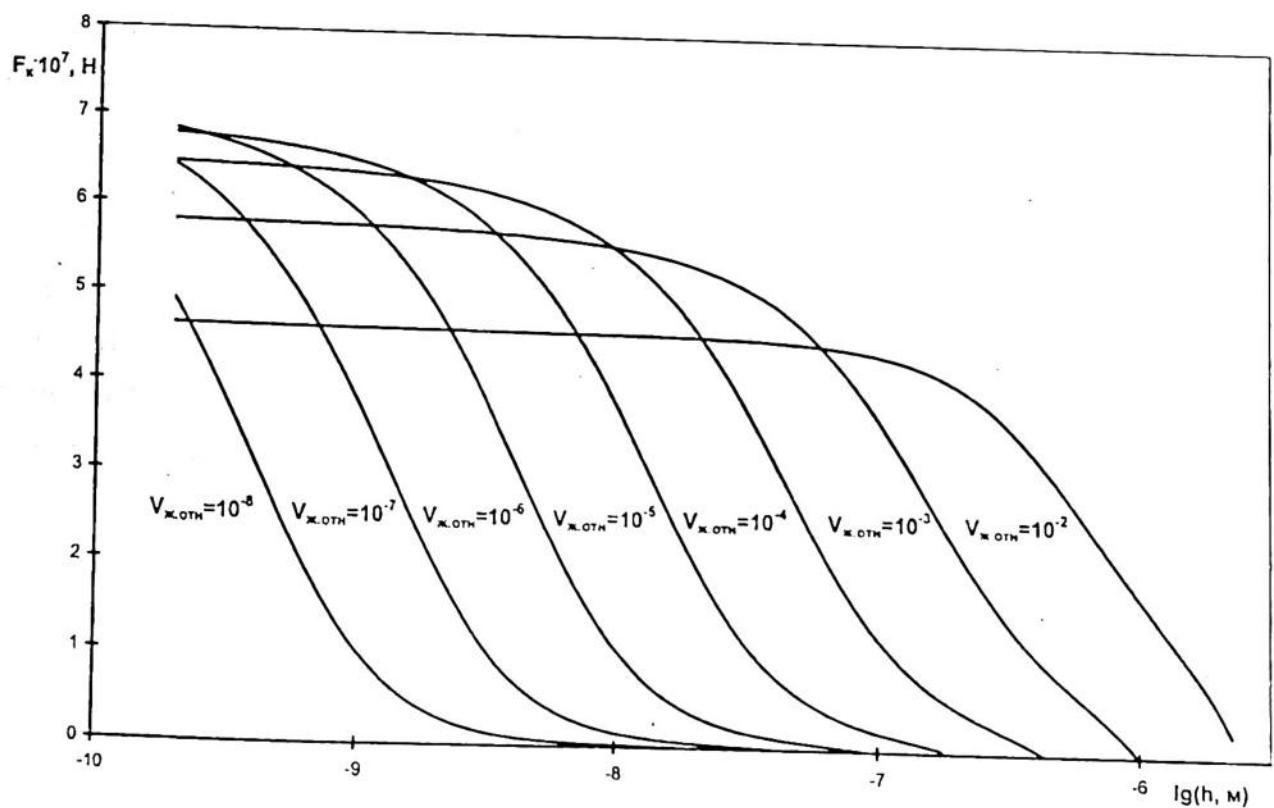
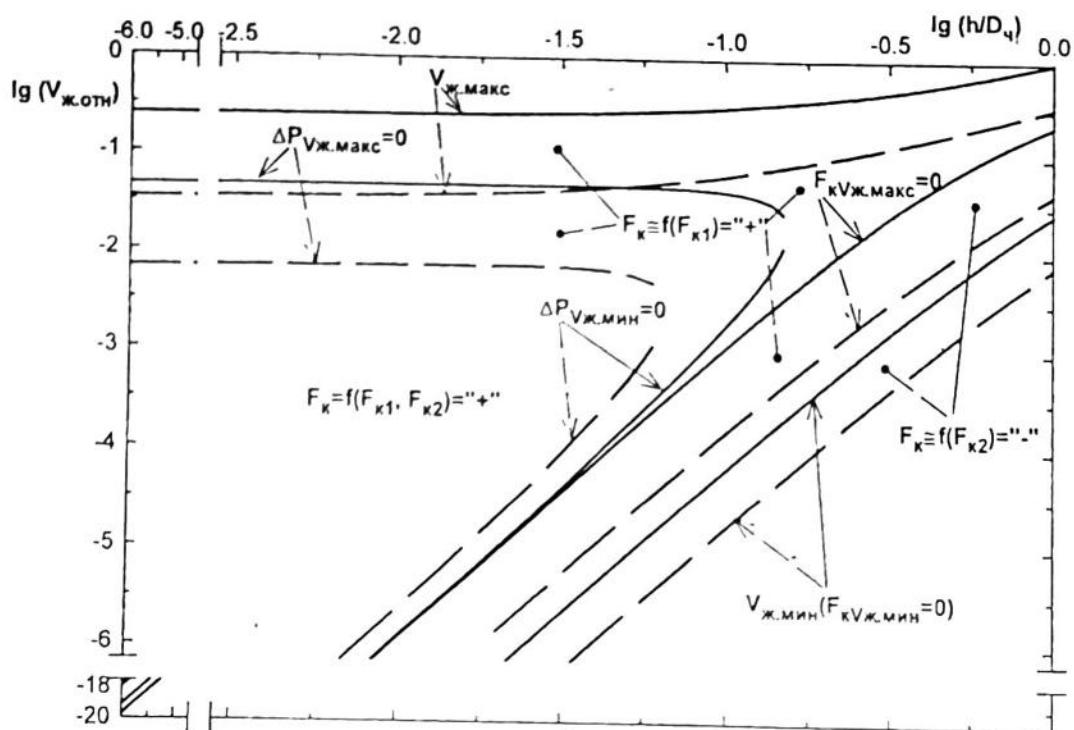


Рис.3. Зависимость капиллярной силы от расстояния между частицами для различных объёмов жидкого “мостика”.

что при малых объёмах жидкости незначительное увеличение расстояния между частицами приводит к значительному уменьшению капиллярной силы. При большем количестве жидкости появляется участок, когда изменение этого расстояния незначительно сказывается на величине капиллярной силы. Из полученной зависимости следует, что при небольшом содержании жидкости порошкообразный материал разрушается при малых деформациях, а увеличение количества жидкости в порошке приводит к росту его пластичности. В реальном порошке, из-за неравномерности распределения жидкости по объёму дисперсного материала, одновременно существуют "мостики" различных размеров. При деформации или течении такого порошка в первую очередь будут разрушаться небольшие "мостики". Следовательно, определяющее влияние на его прочностные свойства оказывают "мостики" большего объёма, так как они существуют в большем диапазоне изменений расстояний между частицами. Из рисунка видно, что существует максимальное значение капиллярной силы, равное  $6,8 \cdot 10^{-7}$  Н, которому соответствует относительный объём "жидкого мостика", находящийся в диапазоне значений от  $10^{-6}$  до  $10^{-5}$ . Наличие максимума капиллярной силы, как функции расстояния между частицами или объёма "жидкого мостика" при постоянном значении одной из этих переменных, подтверждается также теоретическими выводами авторов работ [3, 4] и экспериментальными результатами в работах [10-12].

На основании анализа модели получено, что в действительности "мостики" существует в определенном диапазоне значений объёма жидкости и имеет границы её содержания от минимального ( $V_{ж.мин}$ ) до максимального ( $V_{ж.макс}$ ). На рис. 4 приведена зависимость значений этих объёмов жидкости от расстояния между неконтактирующими частицами. Зависимость определена при углах смачивания жидкостью поверхности частиц, равных 0 и 50 градусам. При объёме, меньшем его минимальное значение, "мостик" не существует из-за геометрических ограничений, а жидкость образует молекулярные слои на поверхности частиц. При объёме, большем его максимальное значение, "мостики" сливаются между собой и частицы находятся непосредственно в жидкости. В средней области значений объёмов, в диапазоне между минимальным и максимальным, жидкость образует "мостики" между частицами. Видно, что ухудшение смачивания приводит к сужению области существования "жидкого мостика" и уменьшению величины его объёмов.

Существуют также такие объёмы "жидкого мостика", при которых капиллярное давление и капиллярная сила в нём становятся равными нулю.



**Рис.4.** Зависимость объёма “жидкого мостика” от расстояния между частицами для различных условий:  $V_{ж.мин}$  и  $V_{ж.макс}$  – границы области существования “мостика” в диапазоне значений объёма жидкости;  $\Delta P_{V_{ж.мин}}=0$  и  $\Delta P_{V_{ж.макс}}=0$  – кривые отсутствия капиллярного давления  $\Delta P$  в “мостике”;  $F_{kV_{ж.мин}}=0$  и  $F_{kV_{ж.макс}}=0$  – линии нулевого значения капиллярной силы  $F_k$ . Обозначения кривых “—” и “---” для углов смачивания  $\theta$  и 50 градусов соответственно.

Зависимости этих объёмов от расстояния между частицами для углов смачивания 0 и 50 градусов тоже приведены на рисунке 4. Условие равенства нулю капиллярной силы ( $F_k=0$ ) выполняется при двух значениях объёмов: минимальном (кривая  $F_{kV_{ж.мин}}=0$ ) и максимальном (кривая  $F_{kV_{ж.макс}}=0$ ). При этом кривые зависимостей  $V_{ж.мин}$  и  $F_{kV_{ж.мин}}=0$  совпадают. Область, расположенная выше кривой  $F_{kV_{ж.макс}}=0$ , характеризуется положительным значением капиллярной силы и соответственно силой притяжения, действующей между частицами. При этом величина капиллярной силы определяется капиллярным давлением в “жидком мостике” и следовательно её составляющей  $F_{k2}$  ( $F_k \approx f(F_{k2}) = "+"$ ). Для области, расположенной ниже кривой  $F_{kV_{ж.макс}}=0$ , характерно отрицательное значение капиллярной и соответственно наличие силы отталкивания, действующей между частицами. Величина капиллярной силы в этом случае определяется поверхностным натяжением жидкости или её составляющей  $F_{k1}$  ( $F_k \approx f(F_{k1}) = "-"$ ). Условие, соответствующее отсутствию капиллярного давления или давления Лапласа в “жидком мостике” ( $\Delta P=0$ ), достигается также при двух значениях объёмов жидкости, минимальном (кривая  $\Delta P_{V_{ж.мин}}=0$ ) и максималь-

ном (кривая  $\Delta P_{V_{ж.макс}}=0$ ). Эти зависимости образуют область с капиллярным разряжением, которая характеризуется совместным действием обеих составляющих капиллярной силы ( $F_k=f(F_{k1}, F_{k2})=“+”$ ) с положительным значением и соответственно её максимальной величиной. Ухудшение смачивания жидкостью поверхности частиц приводит к существенному уменьшению данной области. Из рис. 4 также видно, что зависимости объёма “жидкого мостика” от расстояния между частицами для различных условий, кроме кривых  $F_k V_{ж.мин}=0$  и  $V_{ж.мин}$ , не совпадают. Это позволяет использовать данный график и зависимости, приведённые на рис. 2, 3, для анализа процессов роста или уменьшения объёма “жидкого мостика”; разделения или сближения частиц, соединённых “жидким мостиком”; определять расстояние между частицами, при превышении которого происходит разрушение “мостика”; а также учитывать влияние составляющих капиллярной силы.

Таким образом, предложен метод расчёта капиллярных сил в порошкообразном материале, позволяющий определить влияние объёма “жидкого мостика” и расстояния между частицами на величину капиллярных сил.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зимон А.Д., Андрианов Е.И. Аутогезия сыпучих материалов М.: Металлургия, 1978. 288с.
2. Зимон А.Д. Адгезия пыли и порошков. М.: Химия, 1976. 372с.
3. Pietsch W. und Rumpf H. Haftkraft, Kapillardruck, Flüssigkeitsvolumen und Grenzwinkel einer Flüssigkeitsbrücke zwei Kugeln // Zeitschrift für Technische Chemie, Verfahrenstechnik und Apparatewesen. 1967. N.15. S.885-936.
4. Pietsch W.B. Tensile Strength of Granular Materials. // Nature. 1968. V.217. P.736-737.
5. Коротич В.И. Теоретические основы окомковывания железорудных материалов. М.: Металлургия, 1966. 152с.
6. Ерёменко В.Н., Найдич Ю.В., Лавриненко И.А. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы. К.: Наукова думка, 1968. 123 с.
7. Kasai E., Ramos M.V., Kano J., Saito F., Waseda Y. Simulation model for the agglomeration process of granules during iron ore sintering by discrete element method. // World Congress on Particle Technology 3, 6-9 July 1998, Brighton, UK, CD-ROM published, 89, 9p.
8. Вальцифер В.А., Целищев Ю.Г. Определение капиллярных сил между дисперсными частицами. // Химическая промышленность, 1992. №5. С.45-47.
9. Petzow G., Huppman J.W. Flüssigphasensintern. Verdichtung und Gefügeausbildung. // Z.Metallkde. 1976. Bd.67. N.9. S.579-590.
10. Попель С.И., Дерябин В.А., Дерябин Ю.А., Дерябин А.А. Определение капиллярных сил, стягивающих твёрдые частицы жидкой манжетой. Сб. Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов твёрдых тел. Ред. Ерёменко В.Н. К.: Наукова думка, 1972. С.214-216.

11. Mason G. and Clark W.L. Liquid bridges between spheres. // Chemical Engineering Science. 1965. v.20, p.859-866.
12. Fairbrother R.J., Simons S.J.R. The rupture energy of liquid bridges between spheres; the effect of contact angle and separation distance on liquid bridge geometries. // World Congress on Particle Technology 3, 6-9 July 1998, Brighton, UK, CD-ROM published, 110, 9p.

---

**SUMMARY.** The method of calculation of capillary forces between particles in powder was offered. The method allows to determine influence of volume of the liquid bridge and distances between particles on value of capillary forces. It is established that the bridge has lower and upper limit of volumetric content of liquid. The values of volumes of liquid and distances between particles are defined that the capillary force is equal to zero.

---

УДК 678.5:542.921

## ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ОЛИГОДИЕНУРЕТАНОВ

Т.Г.ТИУНОВА, Р.М.ЯКУШЕВ, Ю.С.КЛЯЧКИН

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

---

**АННОТАЦИЯ.** В данной работе изложены результаты исследования термической и термоокислительной деструкции пространственно-сшитого олигобутадиенуретана. Расчитаны кинетические параметры этих процессов. Изучена зависимость термоокислительной стабильности ОДУ от содержания технического углерода.

---

Перспектива применения сетчатых олигодиенуретанов (ОДУ) как основы теплоизоляционных и теплоаккумулирующих материалов требует изучения закономерностей их деструкции. Проблема повышения термической стабильности полиуретанов (ПУ) в целом осложняется относительно невысокой температурой термодеструкции полимера, вызванной разрывом внутримолекулярных химических связей [1]. При этом принято считать, что химическая прочность макромолекул определяется прочностью самой слабой связи между атомами N-C [?]. Однако термостойкость зависит не только от химического состава, но и от физической структуры полимера, наличия и химической природы наполнителей [3]. Введение дисперсных наполнителей в ОДУ [1-5] существенным образом изменяет их термостойкость, так как становится возможным образование химических и координационных связей между реакционноспособными группами полимера и наполнителей. Целью данной работы явилось изучение закономерностей термодеструкции пространственно-сшитого ОДУ и ее зависимости от условий испытания и наличия наполнителя.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования является ОДУ, синтезированный на основе олигобутадиениола (ОБД) с ММ = 2000, низкомолекулярных полиолов - 1,4-бутандиола (БД), trimetilolпропана (ТМП), ароматического диизоцианата – 2,4 - полуилендиизо-

цианата (ТДИ). ОБД и ТМП каждый в отдельности сушили под вакуумом при температуре 80°C, БД сушили прокаленным цеолитом NaX до содержания воды не более 0.02%. Мольное соотношение полиолов равно ОБД : БД : ТМП = 1:1:0,3, отношение NCO:OH=1. Синтез осуществлялся одностадийным методом при смещении в вакуумном реакторе при комнатной температуре, температура отверждения 80°C. Порядок введения компонентов следующий: сначала смешивались полиолы и (при наличии) наполнители лишь затем вводили ТДИ. Полноту отверждения контролировали по равновесному набуханию таблеток ОДУ в толуоле. В качестве наполнителей использовали технический углерод (ТУ) с нейтральной рН и удельной поверхностью по БЭТ  $S_{уд} = 90 - 110 \text{ м}^2/\text{г}$ , оксид алюминия и их смесь.

Деструкцию ОДУ изучали на дериватографе Q-1500"D" фирмы "МОМ" системы ПАУЛИК – ПАУЛИК - ЭРДЕЙ в динамическом режиме. Программированный нагрев проводили от комнатной температуры до 1273К при скорости нагрева 10 градусов в минуту на воздухе и в токе азота (расход 8 л/мин). Чувствительность по кривым составила: ДТА-500 мкВ, ДТГ-1 мВ. За эталон сравнения взяли прокаленный оксид алюминия, входящий в комплект дериватографа. В качестве держателя пробы использовали платиновый конический тигель N2 без крышки. Масса навесок образцов в пределах 0.2-0.3 г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На примере расчета кажущейся энергии активации  $E_{акт}$  термоокислительной деструкции ОДУ различными методами [8-9] проведен анализ их применимости для оценки кинетических параметров применительно к полимерным системам. Значения энергии активации, определенные методами Киссинджера, Левского, Фридмана значительно (до 50 %) превышают данные, полученные в изотермическом режиме. Расхождения связаны с тем, что расчеты проводятся по сдвигу температурного максимума скорости реакции, вызванному увеличением скорости нагрева. Известно, что при более высокой скорости нагрева начало термодеструкции смещается в область более высоких температур, что также приводит к изменению температуры и последующих стадий разложения полимера (табл.1). Наиболее заметно различия проявляются в температуре, соответствующей завершению второй стадии, при которой формируется структура коксового остатка. Вероятно, увеличение  $E_{акт}$  связано в первую очередь с физическими явлениями, происходя-

щими в образце при разных скоростях нагрева (неоднородность температурного поля, диффузионное и термическое торможение в образце), а не кинетическими.

**Таблица 1.** Зависимость потери массы ненаполненного ОДУ при термоокислительной деструкции от скорости нагрева.

Ско- рость нагрева (К/мин)	Стадия разложения					
	I стадия		II стадия		III стадия	
	Темпе- ратура, К	Потеря массы, %	Темпе- ратура, К	Потеря массы, %	Темпе- ратура, К	Потеря массы, %
2.5	508-633	10	633-658	76	658-858	14
5	518-643	16	643-773	72	773-958	12
10	523-653	21	653-798	70	798-998	9
20	533-563	27	563-648	65	648-1133	8

В методе Фотиева - Зацепина этот эффект проявляется в меньшей степени, т.к. используются дериватограммы, полученные при одной скорости нагрева, поэтому в дальнейшем для расчета  $E_{акт}$  термоокислительной и термической деструкции ОДУ применяли данный метод [6]. Расхождение в значениях  $E_{акт}$  термодеструкции между параллельными результатами не превышает 1,5 %. По данным дериватограмм также определили термическую стабильность, которую выразили через некоторую характеристическую температуру  $T_0$  по формуле [7]:

$$T_0 = \frac{E_{акт.}}{R \cdot \left( \frac{E_{акт}}{RT_m} + 2 \ln \frac{E_{акт}}{RT_m} \right)}$$

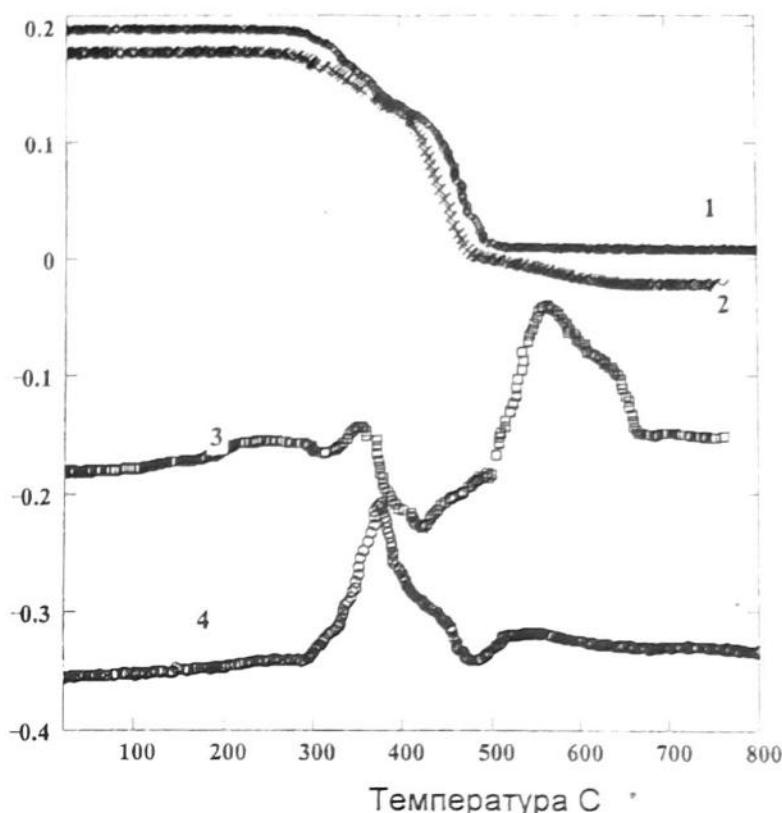
где  $E_{акт}$  - энергия активации (Дж/моль);

$T_m$  - температура максимальной скорости деструкции (К), которую определяли по максимуму соответствующего пика кривой ДТГ;

$R$  - универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К.

Дериватограммы ненаполненного ОДУ на воздухе и в инертной среде пред-

ставлены на рис. 1. Анализ дериватограмм показывает, что термоокислительная деструкция ОДУ проходит в 3 основные стадии:



**Рис.1.** Дериватограммы ОДУ на воздухе (2,3) и в инертной атмосфере (1,4).

Кривые ТГ (1, 2), ДТА (3,4).

1. В интервале температур от 523 – 653 К потери составляют до 20% первоначальной массы полимера, которые сопровождаются выделением тепла (пик экзотермического эффекта на кривой ДТА);
2. Основная стадия деструкции полимера происходит в температурном интервале 653 – 798 К, потери составляют приблизительно 70% первоначальной массы. Этот процесс сопровождается поглощением тепла (эндо-эффект на кривой ДТА), на данной стадии происходит структурирование с образованием коксово-вого остатка;
3. При температуре выше 800 К происходит полное окисление кокса.

В атмосфере инертного газа термодеструкция ненаполненного полимера протекает в 2 этапа:

- 1) На кривой ДТА отмечается четко выраженный экзо-эффект, которому соответствует потеря массы ОДУ до 30% при температуре 518-643К.

2) В температурном диапазоне 643-768К с поглощением тепла (эндо-эффект на кривой ДТА) теряется 67 % первоначальной массы.

В атмосфере воздуха скорость разложения полимера ОДУ 1 составляет 0,16 %/К, против -0,24 %/К в азоте. На первой стадии кажущаяся энергия активации процесса термодеструкции в инертной атмосфере выше, чем на воздухе (121,1 и 67,6 кДж/моль соответственно). Температурный диапазон разложения ОДУ на воздухе составляет 475 градусов, а в инертной атмосфере-250 градусов, остаточная масса полимера составляет 0 и 3 процента соответственно.

Известно, что ОДУ, в отличии от ПУ на основе простых и сложных полиэфиров, хорошо совмещаются с различными наполнителями. Введение функциональных наполнителей позволяет регулировать некоторые эксплуатационные (механические, теплофизические, термохимические) свойства материала в достаточно широких пределах. Одним из широко распространенных, а иногда и обязательных, компонентов эластомерных материалов является технический углерод (сажа), который входит в состав ПУ покрытий. Поэтому изучение влияния ТУ на закономерности разложения ОДУ представляется необходимым. Авторы [10] установили, что на поверхности технического углерода, хранящегося на воздухе существуют различные функциональные группы (лактонные, фенольные, хинольные и группы, содержащие атомы азота и серы). В зависимости от метода получения и условий термообработки количество, природа и соотношение функциональных групп на поверхности наполнителя существенно меняются. Образование химических связей полимеров с поверхностью углеродного наполнителя приводит к повышению густоты пространственной сетки в межфазной области и термостабильности полимеров. В зависимости от природы функциональных групп на поверхности технического углерода они могут ускорять или ингибировать термическую или термоокислительную деструкцию. По мнению авторов[11], при малых концентрациях высокодисперсная сажа тормозит, а при концентрациях более 5 % - ускоряет термоокислительную деструкцию многих видов термопластов. Нами получены результаты, свидетельствующие о зависимости термоокислительной стабильности от содержания ТУ в ОДУ (табл.3).

Зависимость значений энергии активации термоокислительной деструкции ОДУ от концентрации ТУ на первой и второй стадиях представлена на рис. 2 и в табл. 2. Как видно из рисунка, на первой стадии термоокислительной деструкции наполненного сажей ОДУ при малых концентрациях происходит падение энергии

активации, в дальнейшем наблюдается ее увеличение. Действительно, на первом этапе при использовании ТУ в малых концентрациях (до 3 масс. %) происходит незначительное уменьшение термоокислительной стабильности полимера, выразившееся в снижении характеристической температуры  $T_0$  саженаполненных образцов по сравнению с ненаполненным. Дальнейшее увеличение содержания ТУ (до 20 масс. %) приводит к повышению  $T_0$  до 480 К полимера на воздухе, что также отражается на величине энергии активации. При введении наполнителя в полиуретан на стадии образования полимера наполнитель адсорбирует часть низкомолекулярных спиртов, что приводит к изменению стехиометрического соотношения в полимерной дисперсионной среде, в результате чего растет дефектность сетчатой структуры ПУ. При невысокой степени наполнения, когда частицы находятся в изолированном состоянии, влияние межфазного слоя на свойства всего материала незначительно. В этом случае свойства наполненной системы в основном определяются свойствами полимерной матрицы.

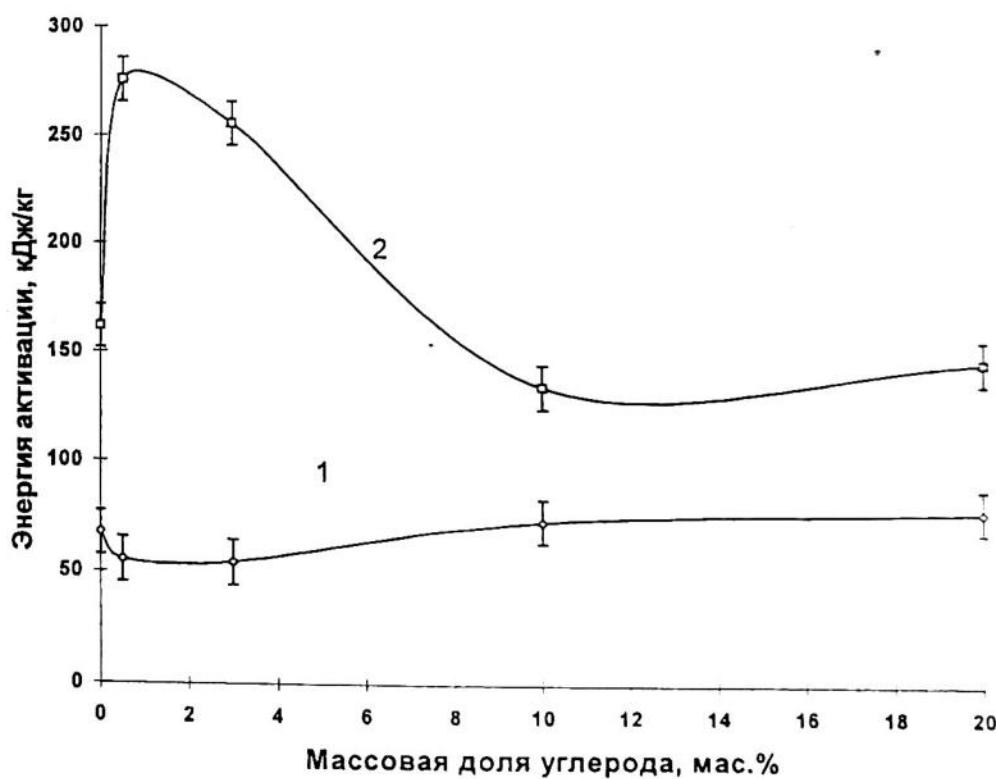


Рис.2. Зависимость энергии активации 1 (1) и 2 (2) стадий термоокислительной деструкции от содержания наполнителя (ТУ).

**Таблица 2.** Термоокислительная деструкция наполненного ОДУ техническим углеродом

Содержание наполнителя, масс. %	Потеря массы (%) в температурном интервале (К) по стадиям разложения			Энергия активации, кДж/моль		Термостойкость, К
	I стадия	II стадия	III стадия	I стадия	II стадия	
0	21 523-653	70 653-793	9 793-998	67,6	161,8	449
0,5	22,5 518-643	68 643-798	9,5 793-958	55,5	275,6	443
3	21,5 518-643	65 658-793	13,5 793-1063	54,5	255,1	442
10	18 523-653	60 653-793	22 793-1063	73,6	134,6	457
20	21 533-663	59 663-793	20 793-1063-	78,1	145,7	477

**Таблица 3.** Термическая деструкция наполненных ОДУ

Содержание наполнителя, масс. %	Потеря массы (%) в температурном интервале (К) по стадиям разложения			Энергия активации (кДж/моль)	Термостойкость (К)
	1	2	3		
0	30 518-643	60 643-768	0	121,9	467
20 % ТУ	25 513-643	59 643-768	0	56,9	428
10 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22 503-628	67 628-763	0	91,2	434
10% ТУ	13	12	56	141,9	473
10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	493-593	593-653	653-788		

С другой стороны, по мере увеличения содержания наполнителя объемная доля межфазного облака также возрастает. Можно предположить, что в условиях, когда поверхность наполнителя играет в отношении низкомолекулярных продуктов (БД, ТМП, ТДИ) ориентирующую роль, в адсорбционной слое образуется более термостабильный полимер. Одновременное протекание указанных процессов, как указывают авторы [12], приводит к изменению частоты сетки. Возможно поэтому, термическая стабильность и энергия активации процессов термоокислительной деструкции наполненного ОДУ техническим углеродом с ростом содержания наполнителя изменяется немонотонно.

Кроме того, изучена термическая деструкция ОДУ наполненных ТУ, оксидом алюминия и их смесью в атмосфере азота (таблица 3). Термостабильность ОДУ при введении оксида алюминия понижается вследствие образования нестабильных комплексов. Вероятно, понижение температуры начала разложения наполненного ОДУ связано с тем, что наличие кислотных центров различной природы и силы, а также воды, сорбционно связанной с поверхностью оксида Al, должно способствовать процессам термодеструкции с одновременным гидролизом уретановых групп. Известно [1], что в оксиде алюминия при нагревании образуются реакционноспособные центры анионного характера, которые могут взаимодействовать с уретановыми группами, сильно снижая при этом энергию разрыва этих связей. Действительно, в инертной атмосфере уменьшается энергия активации процесса деструкции ОДУ наполненного оксидом алюминия по сравнению с ненаполненным на 30 кДж/моль, при этом наблюдается понижение температуры начала разложения. При введении в полимер 20 масс. % ТУ также как и при введении оксида алюминия наблюдало падение значения энергии активации процесса термической деструкции по сравнению с ненаполненным полимером (121.1 и 56.9 кДж/моль соответственно). Однако, термическая стабильность полимера, наполненного смесью  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с ТУ, увеличивается, при этом повышается энергия активации термодеструкции до 141.9 кДж/моль. ОДУ, наполненный смесью оксида алюминия с техническим углеродом, обладает наибольшей термической стабильностью из всех изученных ОДУ.

Таким образом, на термическую и термоокислительную стабильность олигодиенуретанов оказывает влияние химический и физический состав, которые можно менять, варьируя различными наполнителями.

## ВЫВОДЫ

Изучено влияние концентрации ТУ на термоокислительную деструкцию ОДУ. На первой стадии при малых концентрациях ТУ термоокислительная стабильность уменьшается. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя термостабильность повышается и в соответствии с этим возрастает энергия активации процесса термоокислительной деструкции  $E_{акт}$ . На второй стадии отмечена обратная зависимость. Установлено, что введение оксида алюминия снижает, а в комбинации с ТУ – существенно повышает энергию активации термодеструкции ОДУ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989. С.60-61.
2. Качан А.Л., Червяцова Л.Л.// Успехи химии полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1972. С.258-269.
3. Баглей Н.Н., Брык М.Т. // Укр.хим.журн., 1974. Т.40, №8. С.827-829.
4. Баглей Н.Н., Брык М.Т. // Укр.хим.журн., 1976. Т.42, №1. С.41-45.
5. Червяцова Л.Л., Белоконцева Г.И., Демченко С.С. и др./Синтез и физико-химия полимеров (полиуреанов). 1971. Вып.8. С.140-143.
6. Зацепин А.Ф., Фотиев А.А., Дмитриев И.А.. Об оценке кажущейся энергии активации экзотермических процессов по дериватографическим данным. //Журн. неорганической химии. 1973. №11. С.2883.
7. Нистратова И.Е., Ненашев Н.Б //Десятое Всесоюзное Совещание по Термическому анализу. 1989. С.214.
8. Фиалко М.Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1981. С.108.
9. Уэндландт У. Термические методы анализа. Мир, 1978.
10. Брык М.Т. //Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. Киев: Наукова думка, 1981. С.288.
11. Пахаренко В.А., Зверлин В.Г., Кириенко Е.М./Наполненные термопласти. Киев: Техника, 1986. С.182.
12. Липатов Ю.С.// В кн.: Физико-химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1973. С.39-41.

**SUMMARY.** The results of investigation of thermal and thermal - oxidative decomposition of cross-linked oligobutadienurethane (OBDU) were discussed. The kinetic parameters of the processes were calculated. Thermal-oxidative stability of OBDU as function of black carbon content was studied.

# КИНЕТИКА УРЕТАНООБРАЗОВАНИЯ В ГЕТЕРОГЕННОЙ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ ОЛИГОБУТАДИЕНДИОЛА

Р.М.ЯКУШЕВ, Э.Г.ХАННАНОВА, С.Н.ЛЫСЕНКО, В.И.КАРМАНОВ

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

**АННОТАЦИЯ.** Методом ИК-спектроскопии изучена кинетика образования полибутиадиенуретана в гетерогенной двухфазной системе на основе олигобутадиендиола, низкомолекулярных спиртов и ароматического дизоцианата в изотермических условиях. Определены кинетические параметры процесса отверждения в интервале температур 20 - 80°C. Показано, что наилучшее соответствие расчетных и экспериментальных данных достигается при описании исследуемого процесса уравнением, учитывающим эффект автоускорения на начальной стадии реакции.

Кинетические закономерности реакции уретанообразования на примере модельных полимерных систем обобщены в [1]. В дальнейшем на основе результатов экспериментальных исследований создан ряд математических моделей, описывающих кинетику превращений в реальных полиуретановых композициях [2 - 5]. Модели базируются на макрокинетическом подходе, суть которого заключается в наблюдении за изменением некоторого интегрального параметра (концентрация реакционных групп, тепловыделение, вязкость, модуль), отражающего всю совокупность химических превращений. Макрокинетические уравнения широко применяются для расчета и оптимизации технологических параметров при химическом формировании полимерных изделий, в том числе из полиуретанов (ПУ) [5].

Очевидно, что исходное фазовое состояние некоторых полиуретановых композиций оказывают существенное влияние на кинетические закономерности отверждения. К таким системам можно отнести композиции для получения пространственно-сшитых олигодиенуретанов (ОДУ), используемых в качестве покрытий. В состав композиций кроме олигodiендиола и дизоцианата для снижения вязкости и повышения прочностных характеристик входят низ-

комолекулярные полиолы, которые обладают, как правило, низкой совместимостью с олигомером.

В работе [6] в общем виде изложен подход к оценке качества смешения и кинетики отверждения RIM-ПУ- композиций из несовместимых компонентов, используемых для получения микроячеистых полиуретанов. Основным критерием качества смешения является критический масштаб сегрегации, при достижении которого процесс синтеза переходит из диффузионно-контролируемой области в кинетическую. Необходимый уровень дисперсности обеспечивается применением смесительной головки специальной конструкции. В отличие от RIM-композиций олигодиенуретановые составы, применяемые в качестве внутренних покрытий, перерабатываются на оборудовании, в котором реализуются "мягкие" гидродинамические условия ( $Re < 1000$ ). Поэтому средний размер частиц дисперской фазы значительно (в несколько раз) превышает масштаб сегрегации и реакция образования жестких блоков протекает, по-видимому, во внешней кинетической и диффузионной зоне. В этом случае скорость массообмена между реагирующими компонентами становится одним из основных факторов, определяющих суммарную скорость реакции, особенно на начальной стадии. Целью данной работы является изучение кинетики образования сетчатого олигобутадиенуретана, исходная композиция которого представляет собой гетерогенную двухфазную систему.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследована ПУ композиция на основе промышленного олигобутадиендиола с  $M = 2000$  (ОБД), 1, 4- бутандиола (БД), 1, 1, 1- триметилпропана (ТМП) и 2, 4 - толуилендиизоцианата (ТДИ), соотношение NCO:OH = 1. Композицию смешивали по одностадийной (ОДУ 1) и псевдофорполимерной (ОДУ 2) схеме. В первом случае в предварительно приготовленную смесь олигомера и спиртов добавляли диизоцианат, и после перемешивания под вакуумом композиция отверждалась при определенной температуре. Псевдофорполимерная технология предполагает два равных ( в данном случае по массе) потока - один поток образован смесью части олигомера и всего диизоцианата, второй - оставшейся части олигомера и спиртами. Следует подчеркнуть, что мольное соотношение полиолов в том и в другом случае идентично и равно ОБД : БД : ТМП = 1 : 1 : 0,3.

Степень превращения  $\beta$  определяли методом ИК - спектроскопии на спектрометре "Specord - 82" (кристалл KBr) в термостатируемой кювете по относительному изменению интенсивности поглощения в области  $2270 \text{ см}^{-1}$ , характерной для колебаний NCO - группы. Микрофотографирование проводили на оптическом микроскопе "Boetius".

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для описания кинетики образования полиуретанов в изотермических условиях авторы [7] предлагают использовать макрокинетическое уравнение автоингибирующего типа:

$$\dot{\beta} = k \cdot \exp(-E/RT)(1 - \beta)(1 - C_0 \cdot \beta) \quad (1)$$

После интегрирования уравнение (1) будет иметь вид:

$$\beta = 1 + \frac{C_0 - 1}{\exp[(1 - C_0) \cdot K_0 \cdot t] - C_0} \quad (2)$$

где  $\dot{\beta} = d\beta/dt$  - скорость превращения,  $\text{мин}^{-1}$ ,  $\beta$  - степень превращения,  $t$  - время, мин,  $k$  - предэкспоненциальный множитель,  $E$  - энергия активации, Дж/ моль,  $C_0 = 1/\beta_{t \rightarrow \infty}$  - константа автоторможения,  $K_0$  - константа скорости реакции,  $\text{мин}^{-1}$ .

Обработку кинетических кривых проводили по уравнению (2) методом наименьших квадратов, в результате чего определяли константу скорости  $K_0$  и константу автоторможения  $C_0$ . Погрешность определения констант для каждой температуры не превышала 7 %. На рис. 1 изображены экспериментальные и расчетные кинетические кривые процесса отверждения состава 1 в изотермических условиях. Аналогичные зависимости получены для состава 2. По температурной зависимости  $K_0$  определены эффективные значения энергии активации -  $31,65 \pm 0,15$  и  $22,1 \pm 0,3$  кДж/моль для составов 1 и 2 соответственно. Из рисунков видно, что результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Вместе с тем, на графике зависимости скорости реакции от степени превращения, полученной дифференцированием  $d\beta/dt$ , можно отметить два участка с перегибом в области  $\beta = 0,45 - 0,65$ , что свидетельствует об изменении кинетических параметров. Причем, при  $\beta < 0,45$  точки образуют характерную для автокаталитических реакций форму кривой. Эффект автоускорения в гетеро-

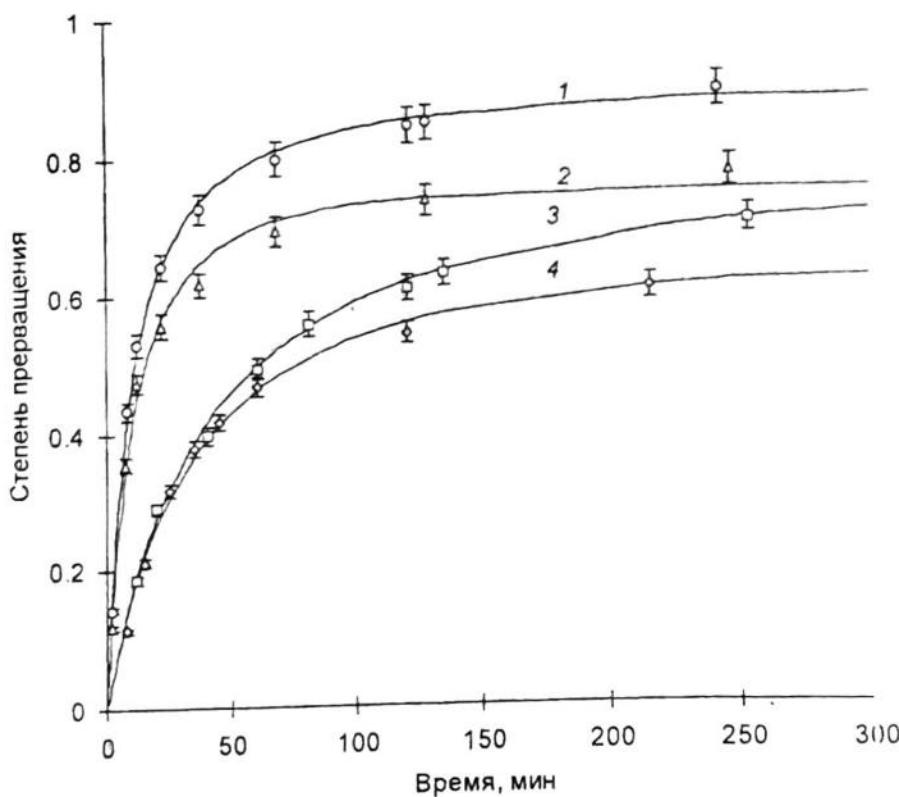


Рис. 1. Кинетические кривые отверждения ОДУ 1 при 353 (1), 333 (2), 313 (3), 298 (4). Точки – экспериментальные данные, кривые – расчет по уравнению (2).

фазных реакциях образования полимеров наблюдался ранее [8] при радикальной полимеризации в массе некоторых видов мономеров (акрилонитрила, винилхлорида), полимеры которых не растворимы в собственных мономерах. Увеличение общей скорости реакции при переходе от гомофазной к гетерофазной полимеризации объясняется более существенным уменьшением скорости бимолекулярного обрыва, чем скорости других реакций с участием радикалов (роста, передачи). Автоускорение при межфазной поликонденсации также возможно из-за влияния таких физических факторов, как растворимость и диффузия реагирующих частиц, межфазное поверхностное натяжение, интенсивность перемешивания. Некоторые аспекты этого влияния рассмотрены ниже.

Действительно, в исходном состоянии смесь полиолов представляет собой эмульсию (рис. 2), в которой дисперсионной средой является олигобутадиендиол, а дисперсной фазой – низкомолекулярные спирты. В момент начала реакции (после введения ТДИ) композиция представляет собой двухфазную систему и, очевидно, что взаимодействие изоцианатных групп с гидроксильными группами спиртов происходит на границе раздела фаз. Образующиеся аддукты ТДИ – БД и ТДИ – ТМП растворяются в дисперсионной среде, представляющей собой смесь олигодиендиола, форполимера и свободного диизо-

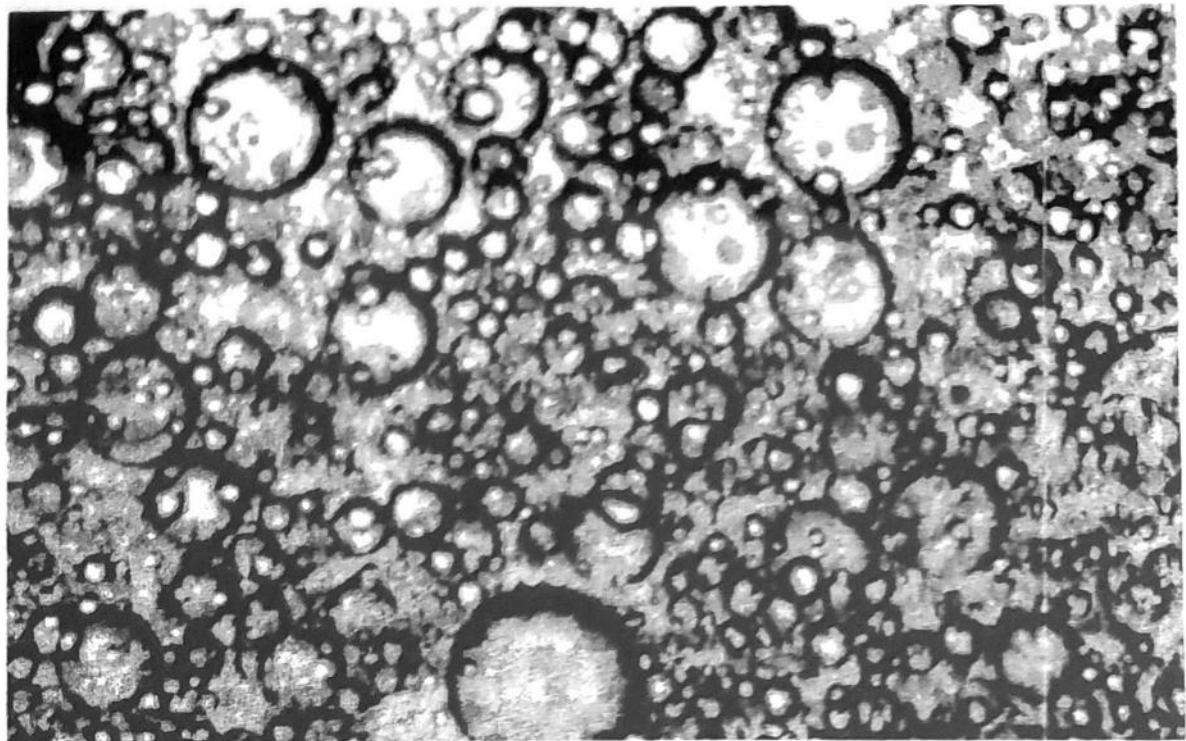


Рис. 2. Микрофотография смеси олигобутадиендиола и низкомолекулярных спиртов (увеличение 600x)

цианата. Концентрация реагентов в реакционной зоне возрастает, поэтому при малых  $\beta$  суммарная скорость возрастает. По мере расходования низкомолекулярных спиртов межфазная поверхность, и, следовательно, количество реагентов и скорость уменьшаются.

Уравнение, позволяющее учитывать автокаталитический характер реакции на начальной стадии имеет вид [ 5 ]:

$$\dot{\beta} = k_d \cdot (1 - \beta)(1 + C_c \cdot \beta)(1 - \xi \cdot \beta) \quad (3)$$

где  $C_c$  – константа автоускорения;  $\xi > 1$  - константа, характеризующая незавершенность реакции на данной стадии. В отличии от константы автоторможения из уравнений (1,2),  $\xi$  зависит от температуры. Это уравнение наилучшим образом описывает взаимодействие ТДИ с низкомолекулярными спиртами в составе композиции. Если температурную зависимость  $\xi$  выразить через уравнение Аррениуса, то энергия активации составляет величину порядка 5- 6 кДж/моль. Характерно, что с ростом температуры  $\xi$  уменьшается до значения 1,48 ( $\beta \rightarrow 0,68$ ), что близко к значению  $\xi$ , соответствующему завершению реакции с участием низкомолекулярных спиртов. Совершенно очевидно, что на этой стадии ТДИ параллельно взаимодействует также и с олигобутадиенди-

лом, поэтому  $\beta$  больше ожидаемого значения (0,59), рассчитанного из стехиометрического соотношения.

На заключительной стадии образование ОДУ описывается уравнением (1), но с параметрами, отличающимися от параметров, которые получены в результате обработки всей кинетической кривой. Использование двух макрокинетических уравнений позволило достигнуть более точного соответствия расчетных и экспериментальных данных для полного описания процесса отверждения. Указанные закономерности, продемонстрированные на примере ОДУ 1, в общем виде повторились и на ОДУ 2. Незначительные отличия в значениях констант обусловлены тем, что часть олигомера взаимодействует с ТДИ в составе изоцианатного псевдофорполимера.

Для оценки степени превращения, при которой процесс переходит из диффузионно-контролируемого режима в кинетический, проведен расчет энергии активации в ходе реакции. После дифференцирования набора экспериментальных кривых  $\beta(T,t)$  строится зависимость  $d\beta/dt(T)$  ( $\beta = \text{const}$ ) при любом заданном значении  $\beta$  в координатах уравнения Аррениуса. Такой способ определения энергии активации позволяет проверить правильность выбора кинетической схемы: если  $\ln d\beta/dt(1/T)$  заметно отклоняется от прямой, значит имеют место параллельные реакции, и их необходимо учитывать в кинетических уравнениях. Если зависимости линейны, но  $E$  оказывается зависящей от степени превращения, это указывает на смену стадии, определяющей скорость реакции. На рис. 4 изображен график зависимости  $E(\beta)$  для двух составов, из которого видно, что энергия активации по мере протекания реакции возрастает. Причем подобный характер проявляется при той и другой технологии получения продукта, что объясняется не только различной активностью изоцианатных групп ТДИ. По литературным данным известно, что из-за стерической затрудненности NCO – группы, находящейся в *мета*-положении по отношению к метильному заместителю, энергия активации образования уретана с ее участием на 30 – 40 % выше, чем с NCO - группой в *пара* – положении [ 1 ].

В исследуемой системе энергия активации возрастает практически в два раза. Следовательно, значение энергии активации на начальной стадии определяется в первую очередь диффузионным контролем реакции, что наиболее отчетливо проявляется на составе ОДУ 2.

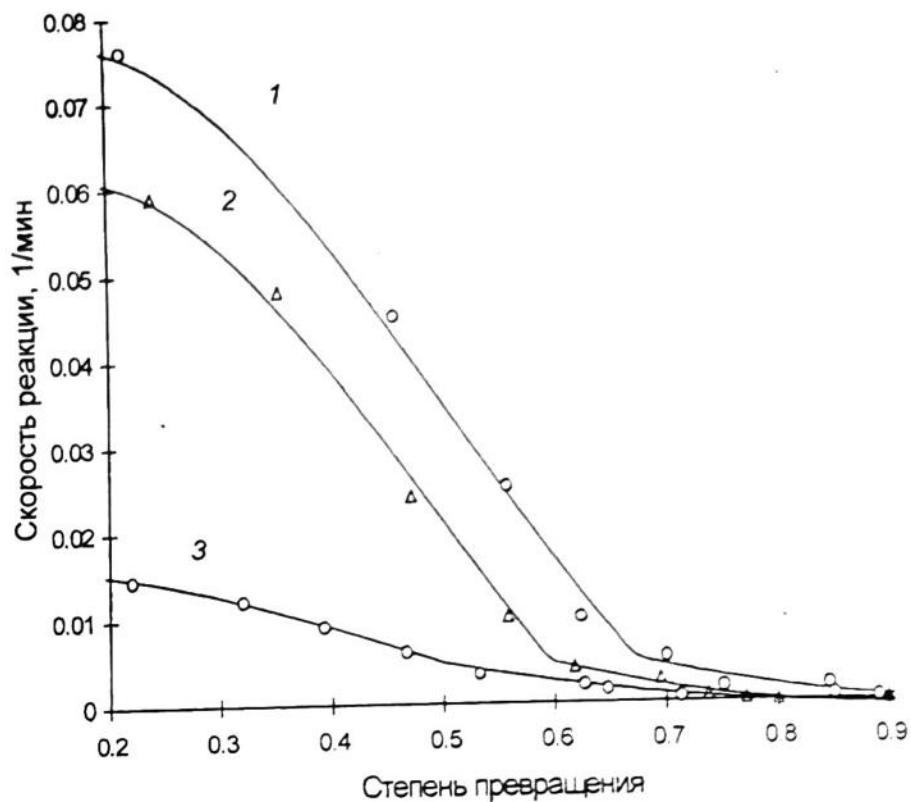


Рис. 3. Зависимость скорости реакции от степени превращения при 353 (1), 333 (2), 313 (3). Точки – экспериментальные данные, кривые – расчет по уравнениям (1, 3).

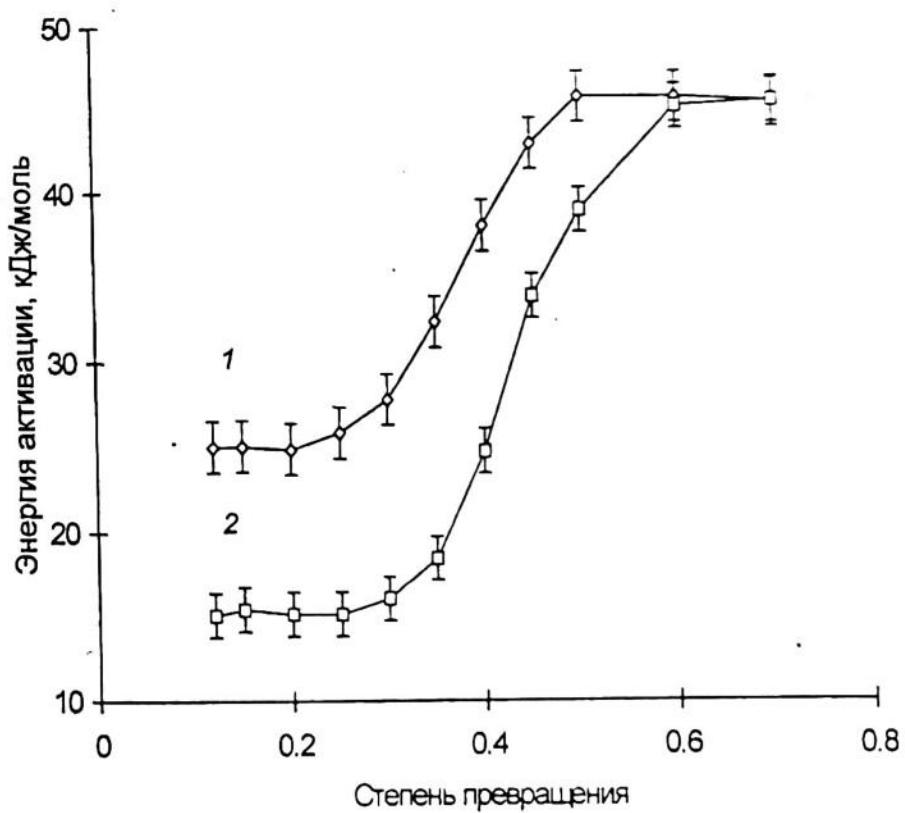


Рис. 4. Зависимость энергии активации процесса отверждения от степени превращения ОДУ, получаемых одностадийным (кривая 1) и псевдоформополимерным (кривая 2) способами.

Таким образом, проведенный анализ, основанный на макрокинетическом подходе, позволил выявить две основные стадии процесса отверждения гетерогенных двухфазных ПУ систем и определить их кинетические параметры. На начальной стадии скорость реакции определяется преимущественно диффузионно-контролируемым процессом образования аддуктов ТДИ с низкомолекулярными спиртами, который описывается уравнением автокатализического типа. В дальнейшем формирование структуры ОДУ до гель-точки протекает гомогенно, что связано с растворением аддуктов в дисперсионной среде.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К.М.: Химия полиуретанов, 1968.
2. Lipshitz S. D., Macosco C. W. // Polym. Eng. Sci. 1976. V. 16. N 2. P. 803 – 810.
3. Lipshitz S. D., Macosco C. W. // J. Appl. Polym. Sci. 1977. V.21. P.2029 – 2039.
4. Castro J. M., Lipshitz S. D., Macosco C. W. //AIChE Journal. 1982. V. 28. P. 973.
5. Малкин А. Я., Бегишев В. П. Химическое формование полимеров. М.: Химия, 1991. 239 с.
6. Любартович С. А., Морозов Ю.Л., Третьяков О. Б. Реакционное формование полиуретанов. М.: Химия, 1990. 288 с.
7. Бегишев В. П., Болгов С. А., Лавочник Ю. Б., Малкин А. Я.// Высокомол. соед. 1985. Т.27A, № 9. С. 1852 – 1857.
8. Энциклопедия полимеров. Т. 1. С. 609.

---

**SUMMARY.** Kinetics of polybutadienurethane (PBU) formation in heterogeneous two-phase system at isothermal conditions was studied by IR – spectroscopy. PBU was synthesized from oligobutadienol, low-molecular alcohols and aromatic diisocyanate. The kinetic parameters of the curing reaction were calculated in a wide temperature range. The best correlation between the calculated and experimental data was attained by describing the process in terms of equation accounting for the effect of autoacceleration on the initial reaction stage.

---

# МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПЭ, ПТФЭ, ПК, ПИ ИМПУЛЬСНЫМИ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ

Н.В. ГАВРИЛОВ, В.Н. МИЗГУЛИН, Р. СТИННЕТТ\*,  
А.В. КОНДЮРИН\*\*

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*Quantum Manufacturing Technologies, Альбукерк, США

\*\*Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

---

**АННОТАЦИЯ.** Полиэтилен, политетрафторэтилен, поликарбонат, полизопрен и полиуретан на основе простых полизифиров были обработаны потоками ионов азота, кислорода, аргона и углерода с энергиями 5-40 кэВ в импульсном режиме при различной длительности импульса. Показано изменение смачиваемости, химической структуры и твердости поверхности.

---

Ионно-лучевая обработка поверхности (ИЛО) приводит к значительным изменениям структуры поверхности полимерных материалов (ПМ), что позволяет использовать ее для получения новых необычных свойств полимеров [1]. Высокая плотность рассеиваемой ионами в ПМ энергии приводит к созданию высокой концентрации дефектов структуры макромолекул, появлению активных низкомолекулярных обрывков макромолекул, мономеров и атомов в нейтральном и ионизированном состояниях с наличием одной и более свободных валентностей. Релаксация возникающего неравновесного состояния и формирование стабильной структуры, определяющей свойства полимера после ИЛО, зависит от путей и скоростей тех реакций преобразования свободных радикалов, которые оказываются доминирующими из-за специфических условий создаваемых в поверхностном слое полимера при ИЛО. В отличие от других видов обработки ПМ эти условия, в основном, определяются сочетанием высокой концентрации создаваемых дефектов структуры и значительных температурных эффектов в зоне пробега ионов. Непосредственное изучение протекания реакций свободных радикалов *in situ* практически невозможно, поэтому основным путем исследования процессов преобразования структуры являются кос-

венные методы, основанные на анализе зависимостей свойств образованной структуры от режимов обработки.

В данной работе использовался импульсный режим ИЛО, который позволяет в широких диапазонах изменять условия протекания реакций в ПМ за счет изменения таких параметров пучка, как амплитуда и длительность импульса воздействия без перегрева всего объема ПМ. Если при использовании непрерывного режима обработки все структурные изменения могут быть описаны в рамках модели LET [2], то при импульсном воздействии возможны нелинейные эффекты, так или иначе связанные с изменением вклада различных механизмов преобразования структуры полимера при ИЛО. Основная задача проведенных исследований состояла в том, чтобы определить влияние ИЛО на состав, структуру и такие свойства ПМ, как твердость и смачиваемость поверхности.

Для исследований были выбраны наиболее распространенные ПМ различной структуры, имеющие широкое применение в промышленности: полиэтилен (ПЭ), политетрафторэтилен (ПТФЭ), поликарбонат (ПК), полиимид (ПИ) и полиуретан (ПУ) на основе простых полиэфиров. В качестве образцов использовались пленки толщиной 20 и 100 мкм и пластины толщиной 2 и 5 мм. Поверхность образцов полимеров перед ИЛО обезжиривалась спиртом и ацетоном. Контроль состава и чистоты поверхности образцов проводился с помощью спектральных методов.

Эксперименты проводились с использованием ионного источника на основе тлеющего разряда с полым катодом в магнитном поле [3]. В качестве рабочих газов использовались  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Ar$  и  $C_3H_8$ . Обработка полимеров проводилась в импульсно - периодическом режиме при плотности ионного тока  $j = 1 - 20 \text{ mA/cm}^2$ , длительности импульса  $\tau = 0.03, 0.3, 1 \text{ мс}$ , энергии ионов от 5 до 40 кэВ, в диапазоне доз  $10^{13} - 10^{15} \text{ ион}/\text{cm}^2$ . Для сравнения использовался также непрерывный режим при  $j = 1 \text{ мкA/cm}^2$ .

ИК МНПВО спектры регистрировались на спектрометрах UR-20 и Specord M-82 с приставкой МНПВО на кристалле KRS-5 [4]. Угол смачивания определялся по геометрическим размерам капли воды с помощью микроскопа МБС-10 [5]. Тест на твердость был проведен по методу царапания с помощью оригинального скрачтметра с алмазным индентором имеющего рабочую грань с углом  $90^\circ$ . Канавка наносилась на поверхность полимерных образцов при различном усилии на индентор и при постоянной скорости перемещения образца. Анализ глубины нанесенной канавки проводился с помощью микроско-

на МБС-10. Расчеты преобразования энергии имплантированного иона проводились с использованием программы TRIM [6].

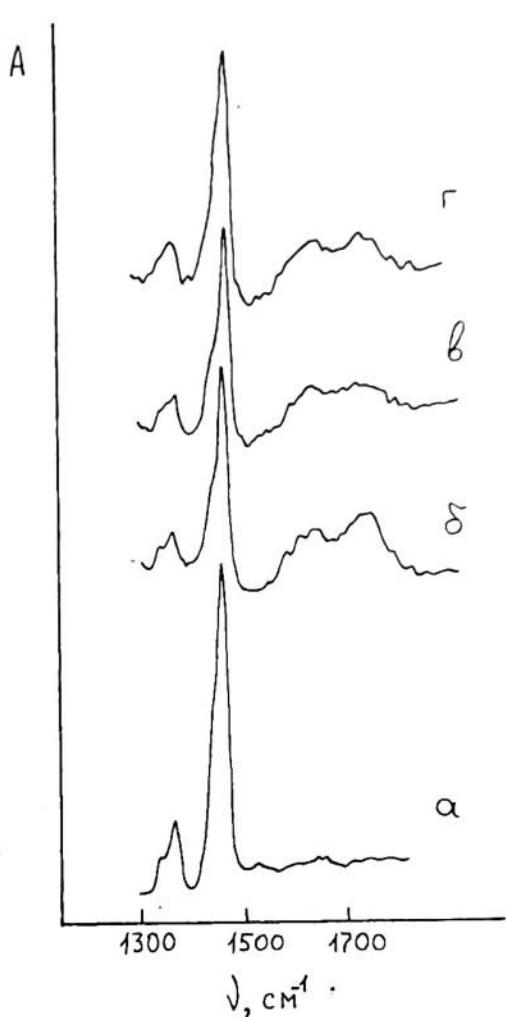


Рис 1. Спектр ИК МНПВО ПЭ: а- исходный, б- после  $iiN^+$ , в- после  $iiO^+$ , г- после  $iiC^+$ .

$\text{см}^{-1}$  соответствуют появлению  $C=O$  связей. Появление кислородсодержащих групп объясняется влиянием кислорода воздуха после извлечения образца из камеры источника [5, 8], поскольку в результате ИЛО образуются долгоживущие свободные радикалы активные для реакций с кислородом.

Аналогичные изменения в области колебаний  $C=C$  и  $C=O$  групп наблюдаются в спектре ИК МНПВО ПЭ после имплантации ионов кислорода, углерода и аргона. Как положение этих линий, так и их интенсивность существенно не зависят от типа иона, т.е., в процессе образования сопряженных структур химическая природа иона роли не играет.

Представляет интерес влияние ИЛО на структурные изменения в ПМ с различной исходной структурой макромолекул. На рис.3 приведены ИК

Влияние ИЛО на структуру ПМ хорошо заметно при анализе колебательных спектров. Как показано на рис.1 в ИК МНПВО спектре ПЭ появляются новые линии после обработки ионами азота. В области  $1600 - 1650 \text{ см}^{-1}$  появились линии, соответствующие валентным колебаниям связей  $C=C$ . Анализ спектров в области внеплоскостных колебаний  $C-H$  связей при диеновых группах показал [5], что, в основном, происходит образование полисопряженных ароматических структур в результате миграции и рекомбинации макрорадикалов макромолекул. Такие реакции с образованием сопряженных структур протекают при высоких скоростях миграции радикалов и высокой подвижности цепей макромолекул, которые обеспечиваются при повышенных температурах и давлении, а также при высокой плотности дефектов структуры, таких как активные свободные радикалы [7].

Новые линии в области  $1680-1750 \text{ см}^{-1}$  соответствуют появлению  $C=O$  связей. Появление кислородсодержащих групп объясняется влиянием кислорода воздуха после извлечения образца из камеры источника [5, 8], поскольку в результате ИЛО образуются долгоживущие свободные радикалы активные для реакций с кислородом.

МНПВО спектры ПУ на основе простого полиэфира и толуилендиизоцианата до и после ИЛО, а так же их разностный спектр. Различие спектров ПЭ и ПУ проявляется в положении и интенсивности новых линий. Для спектра ПЭ характерен неструктурированный широкий контур, содержащий ряд линий примерно одинаковой интенсивности. Для ПУ хорошо выделяются линии  $\nu(C=C)=1600 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu(C=O)=1720 \text{ см}^{-1}$ .

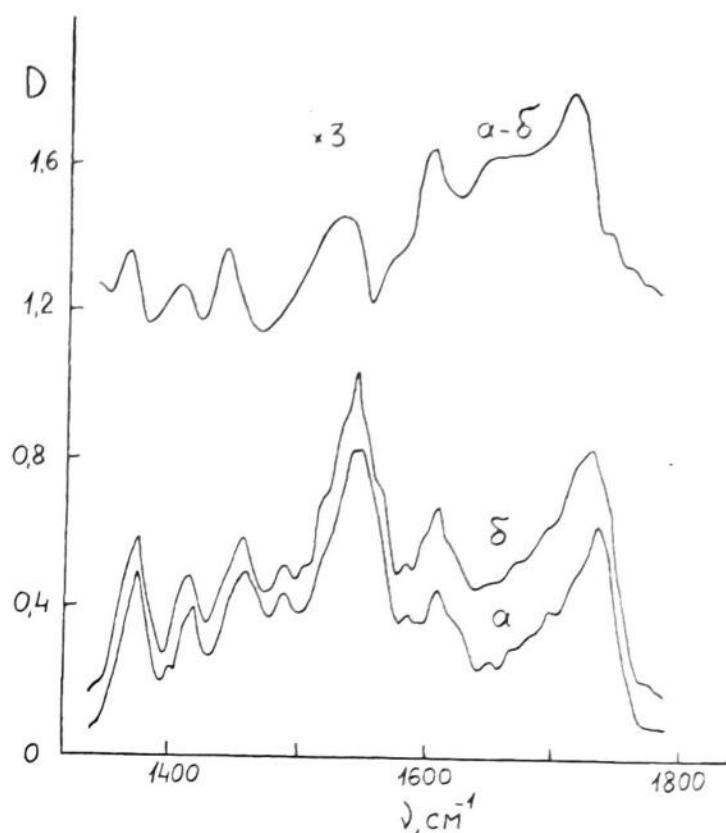
С увеличением дозы интенсивность основных линий уменьшается и растет интенсивность линий вновь образующихся структур (рис.2). В средней области доз увеличение длительности импульса и увеличение плотности тока пучка увеличивает скорость генерации непредельных и кислородсодержащих групп (рис. 2, 3). Начиная с дальнейшее увеличение дозы не влияет на интенсивность новых линий, т. е. достигается равновесие скоростей генерации и разрушения вновь создаваемых структур. При увеличении дозы выше интенсивность всех линий ИК спектра постепенно уменьшается из-за образования аморфного углерода.

Изменение смачиваемости поверхности полимеров ПМ после имплантации ионов азота зависит от состава и структуры ПМ (табл. 1). Изменение угла смачивания водой наиболее значительно для ПТФЭ. Существенно изменяется угол смачивания и для ПЭ. Для ПК и ПИ смачиваемость изменяется незначительно, причем исходное значение углов смачивания для этих полимеров также мало. Для ПК и ПИ наблюдается явно выраженная тенденция уменьшения угла смачивания с ростом дозы. Для ПТФЭ и ПЭ угол смачивания резко уменьшается уже при минимальной дозе ( $10^{13}$  ион/ $\text{см}^2$ ). Уменьшение длительности импульса уменьшает угол смачивания для ПЭ и ПК и практически не влияет на изменение смачивания ПТФЭ и ПИ. Имплантация ионов кислорода и углерода оказывает меньшее влияние на угол смачивания.

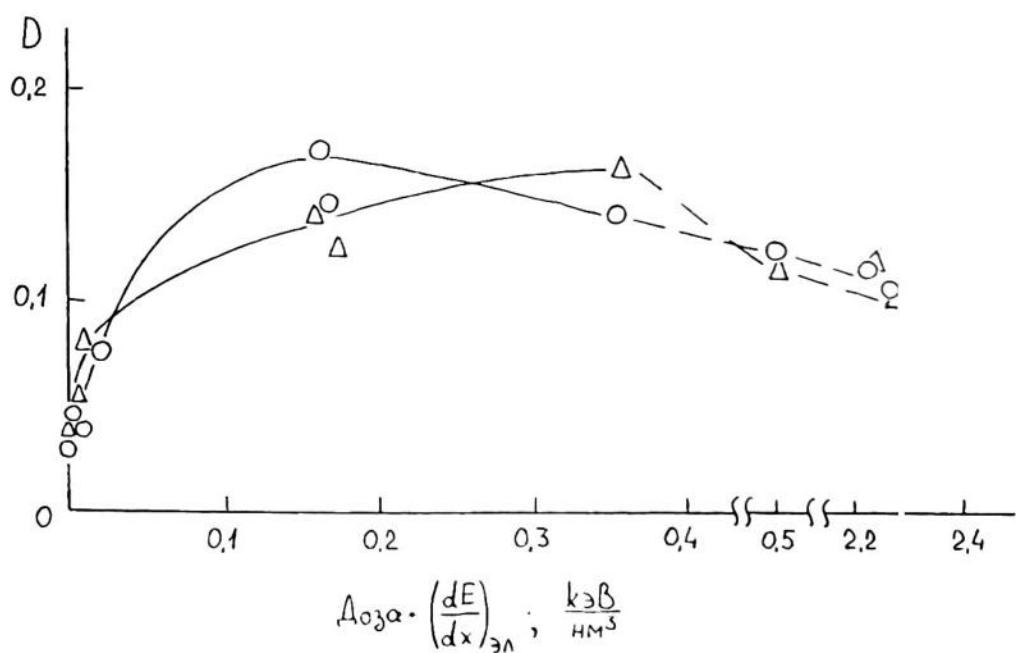
**Таблица 1.** Угол (град.) смачивания водой полимеров при различных длительностях импульса и типе ионов ИЛО.

Поли- мер	Исход- ный	$\text{iiN}^+$				$\text{iiO}^+$	$\text{iiC}^+$
		с	1000 мс	300 мс	30 мс	300 мс	300 мс
ПЭ	90.3	73.9	72.0	68.0	67.3	79.4	80.2
ПТФЭ	106.8	79.6	84.8	75.5	80.6	95.7	88.5
ПК	78.0	64.9	60.6	-	55.7	-	-
ПИ	77.6	60.2	69.5	-	67.7	-	-

с - непрерывный режим обработки



**Рис 2.** Спектр ИК МНПВО ПУ: а- исходный, б- после  $i\text{N}^+$ , разностный спектр (а-б).



**Рис 3.** Зависимость  $D(\text{C}=\text{C})$  и  $D(\text{C}=\text{O})$  спектра ИК МНПВО ПЭ от дозы ИЛО при  $i\text{N}^+$ .

Известно, что причиной увеличения твердости поверхности полимеров является карбонизация поверхностного слоя полимера, поэтому ИЛО оказывает влияние на твердость, начиная с доз, превышающих  $(2 - 3) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . В табл. 2 представлены результаты измерений твердости ПЭ, ПТФЭ, ПК и ПИ в зависимости от длительности импульса тока пучка.

Для ПЭ и ПТФЭ незначительное изменение твердости наблюдалось только при минимальной длительности  $\tau = 30 \text{ мкс}$ . У ПК изменения твердости при малых  $\tau$  выражены более ярко. Наибольшее влияние ИЛО оказывает на твердость ПИ, максимальные значения которой достигаются в режиме непрерывной обработки.

При импульсном кратковременном воздействии ионного пучка с высокой плотностью тока локальная температура на глубине пробега ионов может значительно превышать среднюю температуру полимера как за счет прямой передачи энергии иона атомам макромолекул и возбуждения фононов, так и за счет экзотермических реакций свободных радикалов. Термодеструкция полимерных материалов может происходить по двум основным путям: 1) деполимеризация с выделением мономеров или их фрагментов и 2) образование сшивок макромолекул вплоть до образования коксов и графитоподобных структур.

ПЭ относится к полимерам второго типа, чем и объясняются показанные на рис.1 различия в спектрах ИК МНПВО до и после ИЛО. ПУ на основе простых полиэфиров под действием температуры обычно деполимеризуется с образованием диаминов и гликолов [9]. При гамма- и электронном облучении [10, 11] деполимеризации подвергается основная часть полимера и лишь некоторая часть макромолекул способна образовывать сетчатую структуру, но при ИЛО поверхностный слой ПУ карбонизируется так же, как это наблюдается для ПЭ.

Причина такого поведения связана с большой плотностью дефектов структуры и с высокой локальной температурой в поверхностном слое. Высокая скорость миграции свободных радикалов и активность реакционных центров препятствует протеканию реакции термодеструкции с деполимеризацией полимера. Подобные условия возникают при полимеризации мономеров в плазме тлеющего разряда [12], когда возникает большая плотность активных мономеров и их фрагментов, что приводит к возникновению плотной нерегулярной сетчатой структуры полимера. Отличие спектров ИК МНПВО ПЭ и ПУ связано с гетерогенностью основной цепи ПУ и наличием атомов кислорода и азота в макромолекуле ПУ, что вносит некоторые различия в процесс карбонизации.

**Таблица 2.** Ширина (мкм) царапины на поверхности полимеров после ИЛО ионами азота при различных длительностях импульса ионного пучка.

Доза ион/см <sup>2</sup>	Индентор нагрузка, г	ПТФЭ			ПЭ			ПК			ПИ		
		с	1 мс	30 мс	с	1 мс	30 мс	с	1 мс	30 мс	с	1 мс	30 мс
исход- ный	100	144	-	-	117	-	-	84	-	-	65	-	-
-	25	78	-	-	52	-	-	43	-	-	31	-	-
-	5	36	-	-	21	-	-	17	-	-	7.2	-	-
$2,5 \cdot 10^{14}$	100	144	144	141	108	123	105	101	96	96	61	61	65
-	25	76	72	76	56	58	51	43	43	43	29	29	32
-	5	36	36	32	22	22	16	16	18	4.7	0.4	1.8	1.8

с - непрерывный режим обработки

Аналогичные результаты влияния структуры исходных полимеров проявились и при анализе изменения смачивания и твердости поверхности после ИЛО. Угол смачивания водой определяется силой межмолекулярного взаимодействия молекул воды и фрагментов макромолекул полимера расположенных на поверхности. Улучшение смачиваемости поверхности ПТФЭ связано с появлением на поверхности свободных радикалов [13], обладающих высокой энергией взаимодействия с молекулами воды. Для других полимеров уменьшение угла смачивания связано в основном с процессами окисления и появления на поверхности полимеров дополнительных кислородсодержащих групп [5]. Как было показано ранее [14], поверхность полимеров после ИЛО имеет слоистую структуру, верхний слой, которой содержит окисленную, а не карбонизированную часть полимера. Поэтому появление в результате ИЛО кислородсодержащих групп на поверхности ПЭ приводит к значительному изменению угла смачивания. Макромолекулы ПК и ПИ содержат кислородсодержащие активные группы, что является причиной довольно высокой поверхностной энергии этих полимеров. ИЛО способна лишь незначительно увеличить концентрацию активных к воде групп на поверхности, поэтому изменения угла смачивания для ПИ и ПК незначительны.

Поскольку, процесс окисления происходит после извлечения образца из камеры источника на воздух, то основным фактором, влияющим на смачиваемость поверхности полимера, является концентрация сохранившихся активных к кислороду радикалов после ИЛО [8]. Повышение температуры поверхности

го слоя при увеличении длительности и амплитуды импульса приводит не только к увеличению концентрации свободных радикалов, но и к более интенсивному процессу рекомбинации радикалов, что и препятствует образованию кислородсодержащих групп на самой поверхности полимера. Поэтому уменьшение длительности импульса ведет к уменьшению угла смачивания для ПЭ и ПК.

Образование карбонизированного слоя происходит на поверхности всех исследованных полимеров. Однако, при измерении твердости даже малых нагрузках индентор проникает на значительно большую глубину, чем проективный пробег иона и толщина карбонизированного слоя. ПИ и ПК имеют более высокие значения твердости, чем ПЭ и ПТФЭ. Для этих материалов глубина проникновения индентора меньше, что приводит к меньшей глубине проникновения индентора в полимер. Образование карбонизированного слоя для ПИ и ПК оказалось достаточно для уменьшения глубины проникновения индентора в полимер.

Проведенные исследования показали, что импульсная ИЛО способна значительно изменять структуру поверхностного слоя полимерных материалов. Изменения полимеров определяются как их исходной структурой, так и режимами обработки. При этом существенную роль играют условия протекания реакций преобразования свободных радикалов. Модификация структуры привела к изменению таких важных эксплуатационных характеристик полимеров, как смачиваемость и твердость поверхности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. L.Calcagno, G.Compagnini and G.Foti, Nucl. Instr. and Meth., B65, 413 (1992).
2. T.Sasuda, S.Kawanishi, T.Seguchi, I.Kohno, Polymer, 30, 2054 (1989).
3. N.V. Gavrilov, G.A.Mesyats, S.P. Nikulin et al., New broad beam gas ion source for industrial application, J. Vac. Sci. Technol., A 14(3), May/Jun, 1 (1996).
4. Yu.S.Klyachkin, V.A.Trushnikov, A.V.Kondyurin, S.A.Imankulova, J. Adhesion Sci. Technol., 6 (10), 1137 (1992).
5. G.A.Mesyats, Yu.S.Klyachkin, N.V.Gavrilov, V.N.Mizgulin, R.M.Yakushev, A.V.Kondyurin, Vacuum, 47 (9), 1085 (1996).
6. J.F.Ziegler, J.P.Biersack, The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press, New York, 1985.
7. R.I.Kaiser, J.Lauterwein, P.Muller, K.Roessler, Nucl. Instr. Meth., B65, 463 (1992).
8. A.V.Kondyurin, J. Appl. Polym. Sci., 48, 1417 (1993).

- 
- 9. N.Grassie and G.Scott, *Polymer Degradation and Stabilization*, University Press, Cambridge, 1985.
  - 10. В.С.Иванов. *Радиационная полимеризация*. М.:Химия, 1967.
  - 11. В.Брык. *Деструкция наполненных полимеров*. М.: Химия, 1989.
  - 12. H.Yasuda, *Plasma Polymerization*, Academic, Orlando, Florida, 1985.
  - 13. M.Kuzuya, H.Ito, S.Kondo, N.Noda, A.Noguchi, *Macromolecules*, 24, 6612 (1991).
  - 14. N.Gavrilov, D.Yakusheva, A.Kondyurin, *J. Applied Polymer Science*, v.69, 1071 (1998).
- 

**SUMMARY.** Polyethylene, polytetrafluoroethylene, polycarbonate, polyisoprene and polyurethane based polyethere were treated by beams of nitrogen, oxygen, argon and carbon ions with energy of 5 - 40 keV in pulse periodical regimes at different pulse duration. The chemical structure, wettability and hardness of polymers after ion beam treatment were studied.

---

# ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА АДГЕЗИЮ МЕДНОГО ПОКРЫТИЯ К ПОЛИЭТИЛЕНУ

Н.В.ГАВРИЛОВ, Д.Р.ЕМЛИН, А.В.КОНДЮРИН\*, В.Н.МИЗГУЛИН

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

---

**АННОТАЦИЯ.** Ионно-лучевая обработка использована для улучшения адгезии напыляемого медного покрытия к полиэтиленовой подложке. Получено возрастание адгезионной прочности напыленного покрытия более, чем в 8 раз. Причина увеличения адгезии связана с эффектами ионного перемешивания при кратковременном ионно - лучевом воздействии в начальный период напыления металла.

---

Технология металлизации полимерных материалов тем сложнее, чем более инертны химически напыляемые металлы (Au, Ag, Cu и т.д.) и материал основы (полиэтилен, фторопласт и т.д.) [1, 2]. Для улучшения адгезии обычно используются такие пути усиления химического взаимодействия и взаимодиффузии атомов материалов покрытия и основы, как увеличение температуры подложки и повышение энергии испаренных атомов металла, однако их применение для нанесения покрытий на полимеры ограничено из-за низкой теплопроводности и невысокой температуры плавления полимеров ( $70 - 200^{\circ}\text{C}$ ) [1, 3]. В некоторых случаях адгезия металлического покрытия к полимеру может быть улучшена воздействием ионных пучков [3, 4], которые могут использоваться для предварительной подготовки поверхности, обеспечивая локальный нагрев, очистку поверхности от загрязнений ионным распылением, разрушение химических связей, образование свободных радикалов и т.д., на начальной стадии нанесения покрытия для формирования переходного слоя, а также в процессе напыления [5, 6]. Обработка растущей пленки ионным пучком (ионно - ассистируемое напыление - ИАН) привела к существенному улучшению адгезии медного покрытия к тефлону [7]. ИАН было успешно использовано для усиления адгезии никелевого покрытия к полиэтилентерефталату [8, 9], а также In, Sn, Al, Cu, Pd, Ni покрытий к тефлону [10]. Настоящая работа посвящена изучению влияния режимов ионной обработки на различных стадиях процесса **металлизации полимера на адгезионные характеристики системы металл - по-**

# ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА АДГЕЗИЮ МЕДНОГО ПОКРЫТИЯ К ПОЛИЭТИЛЕНУ

лимер и определению механизмов, обеспечивающих повышение адгезии медного покрытия к полиэтилену.

В эксперименте использовалась комбинация таких химически инертных материалов, как медь и полиэтилен (ПЭ). Для ионной обработки применялся пучок ионов азота с энергией 5 и 30 кэВ, который использовался для очистки поверхности полимера ионным распылением (ОИР), при формировании переходного слоя и для реализации ионно - ассистируемого режима напыления покрытия (ИАН).

В качестве материала полимерной основы использовался технический полиэтилен низкой плотности в виде пленки толщиной 50 и 200 мкм, не содержащий наполнителей и пластификаторов. Напыление меди проводилось в диапазоне давлений в камере  $5 \cdot 10^{-3}$  -  $5 \cdot 10^{-2}$  Па методом термического испарения [11] металла из прямонакального испарителя, нагревавшегося пропусканием переменного тока до 150 А при напряжении до 5 В. Пленка ПЭ размещалась на цилиндрическом держателе (диаметр 120 мм, длина 200 мм), вращающемся с частотой 40 мин<sup>-1</sup> (рис. 1). Держатель образцов размещался между испарителем, размещенным на дне вакуумной камеры, и ионным источником, установленным на ее верхней крышке. Использование массивного вращающегося держателя образцов обеспечило улучшенный теплоотвод от пленки ПЭ, что

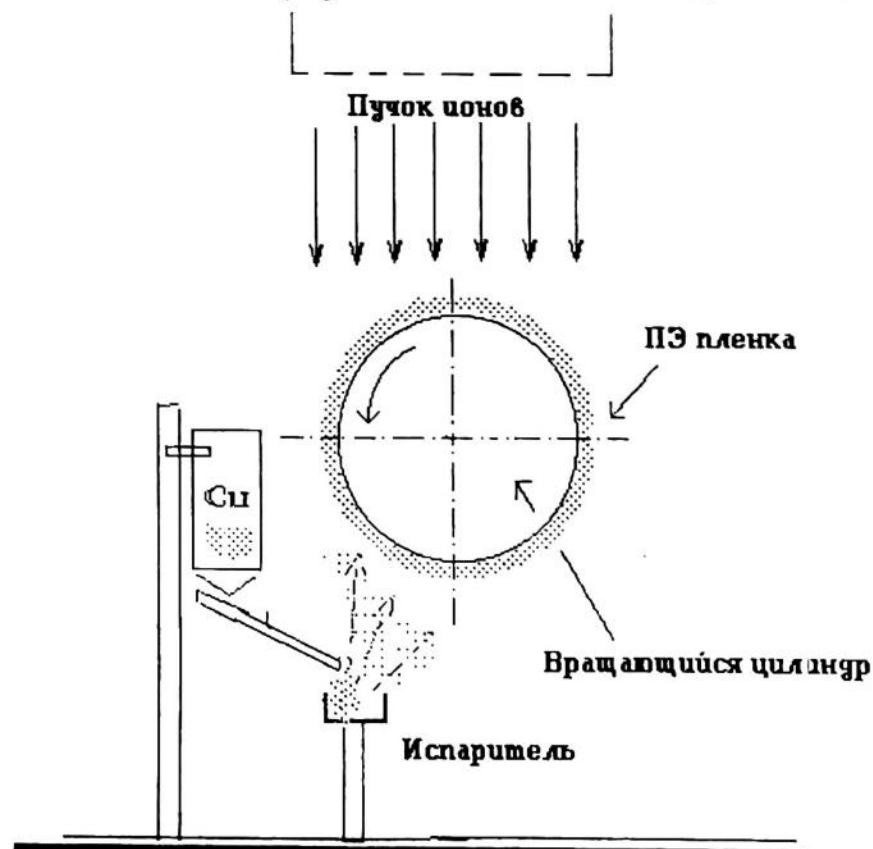


Рис.1. Установка для напыления металлического покрытия и ионного ассистирования.

позволило увеличить скорость нанесения покрытия, мощность ионного пучка, используемые флюенсы ионного облучения.

Ионный источник "Пульсар" (ИЭФ УрО РАН, Екатеринбург, Россия), обеспечивал генерацию импульсного пучка ионов азота с плотностью тока 1 мА/см<sup>2</sup> при длительности импульса 1 мс и регулируемой в пределах от 1 до 50 Гц частоте повторения импульсов [12]. Для ионной очистки использовался пучок ионов с энергией 5 кэВ, для ионного ассистирования - с энергией 30 кэВ. Рабочее давление в камере составляло  $5 \cdot 10^{-2}$  Па. Спектры ИК отражения и ИК МНПВО регистрировались на спектрометре UR-20 с приставкой МНПВО на кристалле KRS-5. Угол отражения  $45^0$ , число отражений 25. Спектры УФ-отражения регистрировались на спектрометре Specord M-40 с приставкой отражения луча под углом  $8^0$ . Спектры резерфордовского обратного рассеяния (РОР) получены с использованием пучка ионов дейтерия с энергией 900 кэВ. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился на дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием линии Cu - K<sub>α</sub>.

В предварительных испытаниях адгезия напыленного металлического покрытия к подложке оценивалась с помощью теста на отслаивание, для чего непосредственно на поверхности напыленного металла из форполимера синтезировалась полиуретановая пленка. В качестве параметра, характеризующего адгезию, использовалась доля площади напыленного металлического покрытия, сохранившегося на полимерной подложке. Количественные измерения адгезии при отслаивании под углом  $180^0$  проводились на симметричном адгезионном соединении, образованном ПЭ пленкой, напыленным медным покрытием и эпоксидной смолой ЭД-20, отверженной полиэтиленполиамином (рис. 2). Скорость подвижного захвата разрывной машины при испытаниях составляла 0.2 мм/мин, ширина образца 4 мм. Для количественных измерений адгезии также проводились испытания соединения на нормальный отрыв. Для этого использовали соединения в виде цилиндров диаметром 25 мм [13] конструкции сталь - адгезив - медь - полимер - медь - адгезив - сталь. Толщина слоя адгезива, в качестве которого использовали смесь эпоксидной смолы ЭД-20 и полиэтиленполиамина, составляла 1 мм. Для испытаний на нормальный отрыв использовалась ПЭ пленка с двухсторонним напылением слоя меди.

Использование врачающегося держателя образцов обеспечивало равномерное напыление на поверхность больших размеров. Кроме того, изменение направления потока конденсирующихся на подложке атомов в процессе напыления способствует увеличению плотности упаковки атомов в пленке,

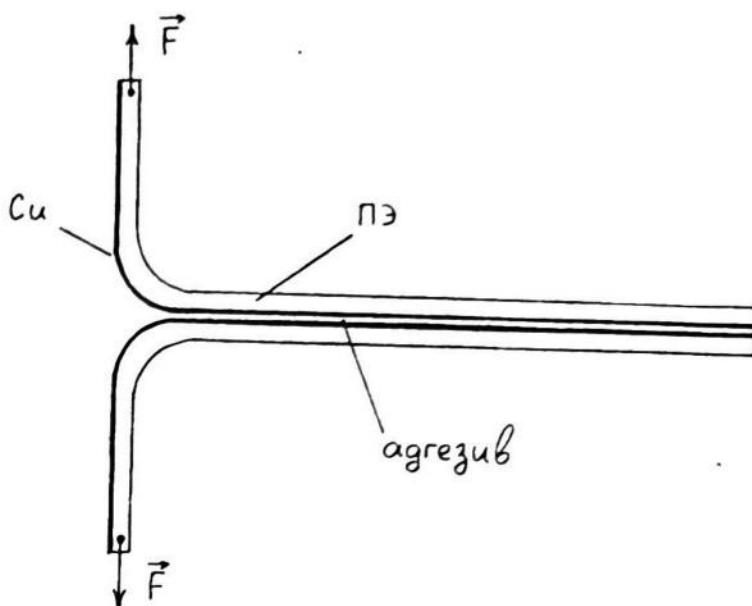


Рис.2. Испытание адгезионного соединения на отслаивание при нагружении под углом  $180^0$ .

усилению межатомного взаимодействия и повышению прочности покрытия и его адгезии к полимеру [14]. Слой меди, напыленный на полиэтилен без использования ионного источника, мог быть удален с поверхности без особых усилий. Предварительная обработка поверхности полимера пучком ионов с энергией 5 и 30 кэВ перед напылением приводили к незначительному повышению адгезии.

Количественные результаты теста на отслаивание под углом  $180^0$  приведены в таблице 1 для соединений, полученных при различных режимах ионнолучевой обработки, но при одинаковых значениях удельной мощности ионного пучка на мишени ( $0.040 - 0.048 \text{ Дж}/(\text{см}^2 \text{ с})$ ). Варьировались энергия ионов, время облучения и флюенс. Поверхность полиэтилена подвергалась ионной очистке перед напылением в течение 1 мин. Время нанесения покрытия методом ионного ассистирования составило 5 мин. В этих испытаниях обычно наблюдался адгезионный характер разрушения соединения по границе полимерная подложка - напыленный металл, за исключением некоторых образцов, подвергнутых обработке ионами с повышенной энергией (30 кэВ), для которых наблюдалось отслаивание эпоксидного адгезива от слоя металла на площади, составляющей до 20% от общей площади соединения. В ряде испытаний наблюдался и разрыв пленки полиэтилена, что говорит о высокой прочности соединения, близком к прочности полимерной подложки. Прочность соединения резко возрастала с увеличением энергии ионов, хотя флюенс ионного облуче-

**Таблица 1.** Прочность на отслаивание адгезионных соединений ПЭ с напыленным слоем меди, полученных в режиме ионного ассистирования, к эпоксидному адгезиву. Режим обработки ионным пучком: ионное облучение подложки 1 мин, ионно - ассистированное напыление 5 мин. Толщина покрытия 35 нм. а - адгезионный характер разрушения к - когезионный характер разрушения.

№	Параметры ионной обработки	Прочность соединения, г/мм	Характер разрушения соединения	Поток ионов, $10^{12}/(\text{см}^2\text{с})^{-1}$	Удельная мощность, Вт/( $\text{см}^2$ )
1	5 кэВ, 25 гЦ	0,1	а	50	0,040
2	15 кэВ, 10 гЦ	2,6	а	20	0,048
3	30 кэВ, 5 гЦ	8,2	а - 80% к - 20 %	10	0,048

ния при этом существенно понижался для сохранения постоянства удельной мощности ионного пучка во избежание перегрева подложки.

Анализ адгезии напыленного покрытия был проведен также с использованием теста на нормальный отрыв. Результаты испытаний, приведенные в таблице 2, также подтверждают высокую эффективность ионной чистки и ионного ассистирования для повышения прочности соединения. Разрушение соединения также имело адгезионный характер. В данном эксперименте испытывались также образцы, при подготовке которых на начальной стадии процесса нанесения покрытия использовалось кратковременное воздействие более интенсивного ионного пучка ("ионно лучевое перемешивание" - ИЛП) с удельной мощностью до  $0.16 \text{ Дж}/(\text{см}^2 \text{ с})$ . В отличие от ИАН в этом случае энергия ионов не оказывает существенного влияния на адгезию и определяющую роль играет энергия, рассеиваемая пучком на подложке в единицу времени. Характер разрушения соединения для этих образцов является когезионным. В таблице также приведена оценка соотношения атомов меди и ионов азота, поступающих на подложку ( $N_{\text{Cu}}/N_{\text{N}}$ ). В условиях эксперимента повышенная адгезия обеспечивалась при соотношении потоков атомов металла и ионов азота на подложке  $N_{\text{Cu}}/N_{\text{N}} \approx 100$ .

Однако, полученная максимальная прочность данных соединений далека от прочности идеальных адгезионных соединений полиэтилен - эпоксидный

**Таблица 2.** Прочность на нормальный отрыв адгезионных соединений ПЭ с напыленным слоем меди при различных режимах обработки ионным пучком. ОИР - очистка подложки ионным распылением перед нанесением покрытия. ИАН - ионно - ассистированное напыление выполнено после облучения подложки ионным пучком в течение 1 минуты. ИЛП - В режиме ионно - лучевого перемещивания наносился слой меди около 2 нм (0.25мин) и пришивался интенсивным ионным пучком при одновременном нанесении покрытия, после этого покрытие наносилось в отсутствие ионного пучка. Толщина покрытий на всех исследовавшихся образцах составляет около 55 нм.

№	Параметры ионного источника	Время работы ионного источника и испарителя, мин	Прочность соединения, МПа	Характер разрушения, а	Способ обработки	Поток ионов, $10^{12} \text{ см}^2 \text{c}^{-1}$	Удельная мощность, $\text{Вт}/\text{см}^2$	$N_{\text{C},\mu}/N_N$
1	-	-	8	2,8	а	без пучка	0	-
2	5 кэВ, 25 Гц	5	8	2,7	а	ОИР	50	0,040
3	5 кэВ, 25 Гц	7	6	4,9	а	ИАН	50	0,040
4	30 кэВ, 5 Гц	7	6	4,8	а	ИАН	10	0,048
5	5 кэВ, 50 Гц	0,5	8	5,0	и	ИЛП	100	0,080
6	30 кэВ, 17 Гц	0,25	6	6,5	к	ИЛП	34	0,163
								66/1

адгезив (12 МПа), полученных без применения промежуточного напыленного металлического слоя [15]. Причина такого различия не может быть связана с внутренними напряжениями в межфазной области адгезионного соединения, поскольку толщина напыленного металлического слоя сравнительно небольшая. Поэтому, недостаточная прочность межфазного слоя может быть связана только с его структурой. Известно, что вследствие инертности поверхности полимеров фазы металла и полимера в переходной области адгезионного соединения полимер - металл термодинамически несовместимы, поэтому при осаждении первых слоев покрытия образуется рыхлая островковая структура с крупными кристаллитами и большими расстояниями между ними. Как следствие, получение на полимерной подложке металлического покрытия, имеющего высокоупорядоченную мелкозернистую структуру, оказывается невозможным, а прочностные свойства покрытия всегда хуже аналогичных свойств массивных металлов [3].

Анализ на присутствие в межфазной области Cu - ПЭ металлоганических соединений проводился с использованием спектроскопии ИК и УФ отражения. Спектры диффузного отражения поверхности ПЭ после напыления меди не показали наличия линий, соответствующих связям Cu-C, Cu-O [16 ,17]. Для исключения влияния слоя металлической меди на спектр межфазной области, ПЭ пленка с напыленным слоем меди обрабатывалась в растворе хлорида железа. При этом слой металлической меди полностью растворялся и поверхность полиэтилена анализировалась по спектру УФ отражения. Линий электронного поглощения, характерных для соединений меди, не наблюдалось. Для исключения влияния слоя немодифицированного ПЭ на спектр межфазной области пленка ПЭ с нанесенным слоем меди приклеивалась со стороны напыленного слоя меди к стеклянной подложке полиуретановым клеем. Затем данное соединение помещалось в аппарат Сокслетта и немодифицированная часть ПЭ вымывалась. Образец сушился и отделялся от подложки. На полиуретановой пленке сохранялся слой меди и, как показали ИК МНПВО - измерения, гель-фракция полиэтилена, то есть нерастворимая структура с большим числом образованных под действием ионной имплантации поперечных сшивок (рис.3). Оптическая плотность линий спектра соответствовала толщине гель-фракции ПЭ. Линий, относящихся к соединениям меди, не было обнаружено. Таким образом, спектральными исследованиями межфазной области не обнаружено металлоганических соединений в промежуточном слое, образующемся при напылении меди и ионно - лучевой обработке полимерной подложки, что позво-

# ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ИОНИГО ОБЛУЧЕНИЯ НА АДГЕЗИЮ МЕДНОГО ПОКРЫТИЯ К ПОЛИЭТИЛЕНУ

ляет сделать заключение о том, что полимерная и металлическая фаза в переходном слое не связаны химически.

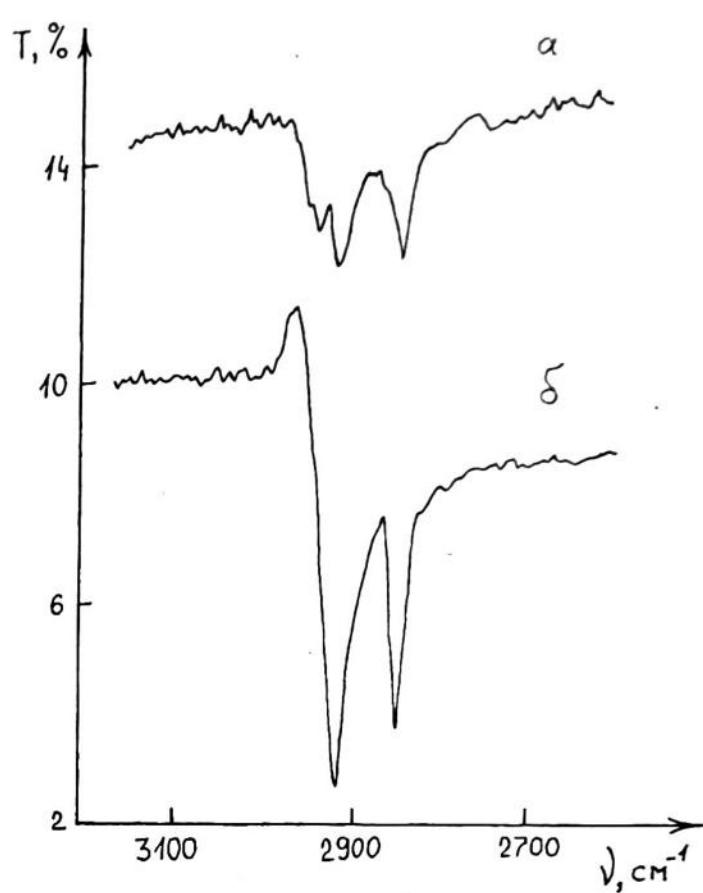


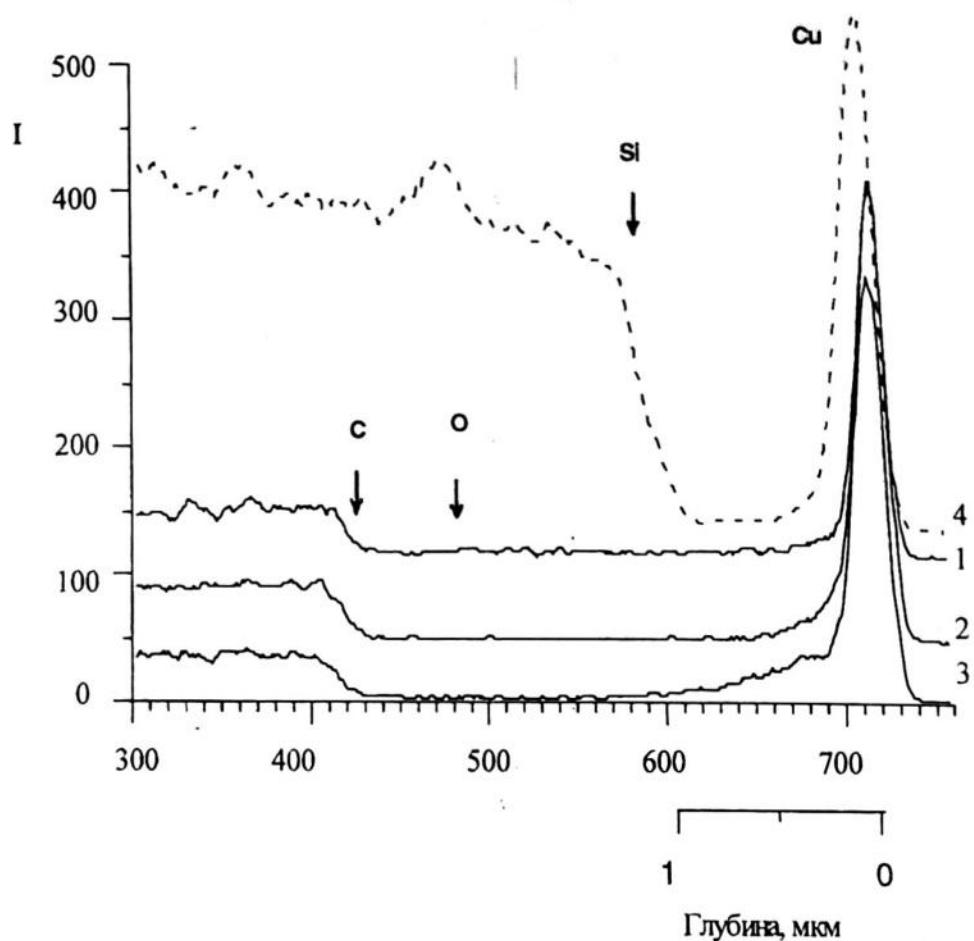
Рис.3. Спектры ИК МНПВО гель-фракции ПЭ в межфазной области адгезионного соединения при напылении слоя меди и ионной обработке с энергиями ионов а - 5 кэВ и б - 30 кэВ.

ИАН-покрытием (35.7 нм), при параметрах обработки - 5 мин., 3 Гц, 30 кэВ. Для сравнения приведен спектр эталонного образца с напыленным на пластину кремния слоем меди толщиной 47.5 нм, который использовался для определения толщины нанесенного покрытия. Анализ полученных результатов показал, что переходный слой формируется только для ИАН-покрытия, о чем свидетельствует наблюдаемое уширение пика Cu (кривая 3).

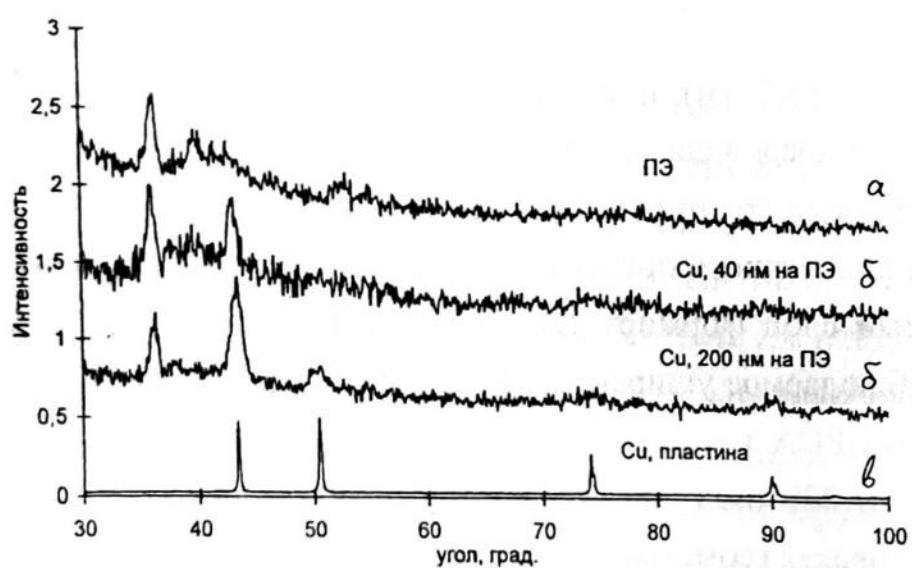
Методами РСА изучались покрытия на полиэтилене, толщина которых составляла 40 и 200 нм (рис. 5). Поскольку при обычной геометрии съемки (Вульф - Брегговская геометрия) глубина проникновения рентгеновских лучей составляет около одного микрометра, то на фоне линий ПЭ выделить линии от тонкой пленки меди не представилось возможным. Поэтому была применена

Исследование переходного слоя металл - полимер проводилось с помощью метода РОР и ядерных реакций (ЯР). Каких-либо различий в ЯР - спектрах в зависимости от способа нанесения слоя меди на полиэтилен, а также от способа предварительной подготовки поверхности перед напылением не обнаружено. ЯР и РОР методы показали, что азот практически отсутствует и в металлическом слое и в полиэтилене. На рис. 4 представлены РОР - спектры образцов полиэтилена с нанесенным медным слоем при различных условиях напыления. Исследованы три варианта образцов: 1

- с покрытием, полученным без применения ионно-лучевой обработки; 2 - с использованием предварительной очистки подложки ионным пучком (5 кэВ, 25 Гц); 3) с



**Рис. 4.** Спектры резерфордовского обратного рассеяния для образцов полиэтилена с нанесенным медным слоем: 1 - с покрытием, полученным без применения ионно-лучевой обработки; 2 - с использованием очистки поверхности ионным пучком (5 кэВ, 25 Гц); 3 - с ИАН-покрытием (35.7 нм), режимы ионной обработки - 5 мин., 3 Гц, 30 кэВ, 4 - спектр эталонного образца медного покрытия напыленного на кремниевую подложку.



**Рис. 5.** Рентгеновский спектр полиэтилена (а), медного покрытия на политеилене с толщиной 40 и 200 нм (б) и эталонный спектр медного бруска (в). Съемка выполнена при наклонной геометрии.

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА АДГЕЗИЮ МЕДНОГО ПОКРЫТИЯ К ПОЛИЭТИЛЕНУ

наклонная геометрия съемки, которая позволила уменьшить глубину анализа, и получить спектр линий меди. Как показали измерения интенсивности линии (111) Cu, оптимальный угол между направлением падения рентгеновского луча и плоскостью образца составляет  $4^{\circ}$ . При дальнейшем уменьшении угла существенно уменьшается интенсивность всех линий Cu, а при его увеличении возрастает фон и интенсивность линий от ПЭ, что затрудняет идентификацию линий меди. При анализе покрытия толщиной 40 нм удается наблюдать лишь пик (111), в то время как при толщине покрытия 200 нм появляются пики (200), (220) и (311). На рис. 5 для сравнения представлен спектр объемного медного образца, снятого при тех же условиях. При любых режимах нанесения Cu-покрытий на полиэтилен кристаллиты меди ориентированы преимущественно в направлении (111). В отличие от результатов работ [18, 19], полученных на других диэлектриках, для ПЭ подложки изменения текстуры в зависимости от дозы ионного облучения не наблюдалось. Даже при оптимальной геометрии съемки интенсивность линий меди существенно меньше, чем их интенсивность для образцов, полученных напылением меди такой же толщины на другие материалы. Это свидетельствует о преимущественно рентгеноаморфной структуре исследованных пленок меди толщиной менее 200 нм. Только при толщине пленок более 200 нм в них появляются кристаллиты, размер которых, по-видимому, равен толщине пленки. Причиной этого, возможно, является различие химической природы и, соответственно, кристаллических структур меди и ПЭ.

Таким образом, ионно - лучевая обработка способствует повышению адгезии напыляемого металлического покрытия к полимерной подложке. При напылении меди на полиэтилен химических связей в межфазной области между атомами напыляемого металла и полимерной подложкой не обнаружено. Наблюдавшееся другими авторами химическое взаимодействие металла с подложкой из полиимида, тефлона, полиэтилентерефталата [5,7], по-видимому, связано с особенностями химического состава этих полимеров. В этом ряду материалов полиэтилен является наименее реакционноспособным по сравнению с перечисленными полимерами, которые при воздействии ионного пучка могут образовывать структуры, активные по отношению к атомам напыленного металла.

Улучшение адгезии под действием ионного облучения при напылении на полиэтилен обусловлено морфологическими изменениями структуры межфаз-

ной области, которые вызваны диффузией атомов металла, процессами ионного перемешивания и др. Образование структуры с повышенной плотностью поперечных сшивок в поверхностном слое ПЭ также способно оказать существенное влияние на формирование межфазной области и адгезию металлического покрытия. Наличие сшивок между макромолекулами ПЭ может затруднять протекание процессов фазового разделения меди и ПЭ в межфазной области и стабилизирует структуру межфазной области. Однако, экспериментально выделить влияние сшитых структур на адгезию в данных экспериментах не удалось.

Рост адгезии при кратковременном воздействии мощного пучка на начальной стадии напыления может быть обусловлен более эффективным перемешиванием в переходном слое без его перегрева. Перегрев, возникающий при продолжительном воздействии пучка, способствует повышению подвижности макромолекул полимера и диффузионным процессам, стремящимся к разделению фаз полимера и металла вследствие значительного различия их поверхностной энергии [1]. В свою очередь, разделение фаз приводит к уменьшению поверхности контакта полиэтиленовой и металлической фазы и ослаблению прочности соединения. Поэтому, наиболее прочное адгезионное соединение получается при использовании кратковременной ионно - лучевой обработки, не приводящей к перегреву полиэтилена, но обеспечивающей более высокие значения отношения потока ионов к потоку атомов металла в условиях, когда толщина напыленного слоя не превышает проективного пробега ионов, что обеспечивает эффективное перемешивание атомов в переходном слое.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липин Ю.В., Рогачев А.В., Харитонов В.В. Вакуумная металлизация полимерных материалов. Л: "Химия", 1987.
2. Сергеев В.П., Яновский В.П., Чернов Д.В. Совмещенное с ионно-лучевой обработкой напыление покрытий на полимеры и стекла. IV Всероссийская конференция по модификации свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц, 13-17 мая 1996. 423 с.
3. Гольдберг М.М., Корюшкин А.В., Кондрашов Э.К. Покрытия для полимерных материалов. Л.: "Химия", 1980.
4. Roy R.A., Cuomo J.J, Yee D.S., J. Vac. Sci. Technol., A6, 1988, 1621.
5. Baglin J.E.E., Nucl. Instr. and Meth., B65, 1992, 119.
6. Steinbruchel C., Mater. Sci. and Technol., v. 8, 1992, 565.
7. Chang C., Baglin J.E.E., Schrott A.G., Lin K.C., Appl. Phys. Lett, 51 (2), 1987, 103.

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА АДГЕЗИЮ МЕДНОГО ПОКРЫТИЯ К ПОЛИЭТИЛЕНУ

- 
8. Galuska A.A., Nucl. Instr. Meth., B44, 1990, 418.
  9. Galuska A.A., Nucl. Instr. Meth., B44, 1990, 428.
  10. Liu Z., Dong J., Nucl. Instr. Meth., B44, 1990, 445.
  11. Технология тонких пленок. Справочник, под/ред. Майссела Л., Глэнга Р. М.:Сов. Радио, 1977.
  12. Гаврилов Н.В., Никулин С.П., Радковский Г.В. ПТЭ, N1. 1996, 93.
  13. Klyachkin Yu.S., Trushnikov V.A., Kondyurin A.V., Imankulova S.A., J. Adhesion Sci. Technol., 6, 1992, 1137.
  14. Vijaya Puri, Ravinder K. Puri, Jpn. J. Appl. Phys., 32, 1993, 4699.
  15. Mesyats G.A., Klyachkin Yu.S., Gavrilov N.V., Mizgulin V.N., Yakushev R.M., Kondyurin A.V., Vacuum, 47 (9), 1996, 1085.
  16. Anorganikum, Ed. by L. Kolbitz, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1984.
  17. Молекулярные константы неорганических молекул, под/ред. Краснова К. С. М.:Химия, 1979.
  18. Jie Yang, Chen Wang, Kun Tao, Yudien Fan, J. Vac. Sci. Technol., A13 (2), Mar/Apr., 1995, 481.
  19. S. Sakai, K. Ogata, Y. Andoh, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B59/60, 1991, 288.

---

**SUMMARY.** Ion - beam treatment was used for adhesion improvement of deposited Cu-cover to polyethylene substrate. A increasing of the adhesion strength to more then 8 times was observed. The cause of the increasing is connected with an ion mixing effects at short - time ion beam action during a first period of the metal deposition.

---

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С N-ФЕНИЛМАЛЕИМИДОМ

В.Д. СУРКОВ, О.А. СЕМЕНОВА, М.С. ФЕДОСЕЕВ

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

**АННОТАЦИЯ.** Методом радикальной сополимеризации синтезированы сополимеры N-винилпирролидона с N-фенилмалеимидом. Изучен состав сополимеров в зависимости от состава исходной смеси мономеров и сделан вывод о склонности мономеров к чередованию. Константы сополимеризации составили  $r_1=0\pm 0,1$ ;  $r_2=0,23\pm 0,09$ . Образование сополимера азеотропного состава наблюдается при содержании N-фенилмалеимида 60% моль. Влияние состава мономерной смеси на молекулярную массу полимеров и их термостойкость незначительно.

Полимеры, имеющие в своем составе амидные и имидные группы, являются ценным в практическом отношении классом высокомолекулярных соединений и представляют интерес для теоретических исследований. Особое место среди них занимают поливинилпирролидон и поли-N-замещенные малеимиды, как наиболее изученные и широко используемые в практике материалы. Полимеры на основе N-винилпирролидона отличаются хорошей растворимостью в воде и органических растворителях, малой токсичностью и высокой комплексообразующей способностью к широкому спектру органических молекул и биологических объектов, что предопределяет их использование в медицине и фармацевтике [1,2]. Полималеимиды характеризуются высокой термостойкостью в изделиях конструкционного, электроизоляционного, триботехнического назначения, сохраняющих работоспособность продолжительное время при температурах 220-250°C в сухой среде и 150-160°C во влажной [3]. Комплекс положительных свойств этих полимеров можно расширить путем сополимеризации данных мономеров, однако, такие сополимеры практически не изучены.

Настоящая работа посвящена синтезу сополимеров N-винилпирролидона (ВП) с N-фенилмалеимидом (ФМИ), выбранным в качестве модельного соединения для изучения основных закономерностей процесса сополимеризации с учетом широких возможностей дальнейшей модификации малеи-

мидного мономера за счет заместителей в фенильном кольце и полимераналогичных превращений полученных сополимеров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВП перед использованием перегоняли в вакууме. Чистоту контролировали методом ГЖХ. ФМИ получали по методике [4], очищали перекристаллизацией из пропанола-2, т.пл. 89-90° С. N,N-диметилацетамид (ДМАА) квалификации хч и динитрилазоизомасляной кислоты (ДАК) использовали без дополнительной очистки. Сополимеры получали радикальной полимеризацией в массе или в ДМАА при 60-70° С в присутствии ДАК при различном соотношении инициатора к массе мономеров. При полимеризации в массе полимер растворяли в хлороформе и выделяли осаждением в н-гексан. Из растворов в ДМАА полимер выделяли осаждением в этиловый спирт. После фильтрования и промывания осадителем полимеры сушили в вакууме при 70° С до постоянной массы.

ИК- и УФ-спектры мономеров и сополимеров были сняты на приборах IR-75 и СФ-46 соответственно. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали на радиоспектрометре "Tesla BS-587". Определение вязкости 1%-ных растворов сополимеров в ДМАА проводили в капиллярном вискозиметре Оствальда при температуре 25°С. Термостойкость сополимеров оценивали методом дериватографии на приборе Q 1500 в воздушной среде при скорости подъема температуры 10 град./мин. Состав сополимеров определяли исходя из остаточного содержания мономеров в реакционной смеси по результатам анализа методом ГЖХ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеризацию проводили в гомогенных условиях в растворе ДМАА или в массе в присутствии кислорода воздуха при различных соотношениях мономеров и инициатора. Полученные сополимеры представляют собой белые аморфные порошки, не имеющие четкой температуры плавления. Некоторые характеристики сополимеров представлены в таблице. Образование сополимеров подтверждено исследованием их ИК- и ПМР-спектров. В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения 1775, 1710 см<sup>-1</sup>, характерные для C=O связей малеимидной группы и 1674 см<sup>-1</sup> лактамного звена, полосы 1596, 1495 см<sup>-1</sup> характерные для фенильного кольца и полосы 3066, 2948, 2913, 2836, 1420, 960, 900, 750 см<sup>-1</sup> CH- и CH<sub>2</sub>-групп. Подтверждением протекания радикальной сополи-

меризации мономеров по двойным связям является отсутствие в спектрах сополимеров полос 1628 и 1584 см<sup>-1</sup>, характерных для двойных связей ВП и ФМИ соответственно.

В ПМР-спектрах также отсутствуют сигнал метиновых протонов ФМИ 7,01 м.д. и квадруплет с центром 6,84 м.д. винильной группы ВП, а наблюдаются лишь сигнал фенильного кольца в области 7,19-7,25 м.д. и широкополосный плохо разрешенный спектр в области 1,16-4,35 м.д. Недостаточно полное разрешение характеристических полос в спектрах не позволяет использовать их в качестве аналитических для определения состава сополимера методами ИК- и ПМР-спектроскопии.

Состав сополимеров определяли косвенным методом по остаточному содержанию мономеров в реакционной смеси методом ГЖХ. Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси представлена на рис.1. Диаграмма состава сополимеров характеризуется азеотропной точкой, где составы сополимера и исходной смеси идентичны. Образование сополимера азеотропного состава наблюдается при содержании ФМИ 60% моль. Дальнейшее увеличение ФМИ в мономерной смеси не приводит к существенному увеличению его содержания в сополимере. Характер зависимости состава сополимеров и полученные из этих данных значения констант сополимеризации ВП ( $r_1=0\pm 0,1$ ) с ФМИ ( $r_2=0,23 \pm 0,09$ ), рассчитанных по уравнению Файнемана - Росса,

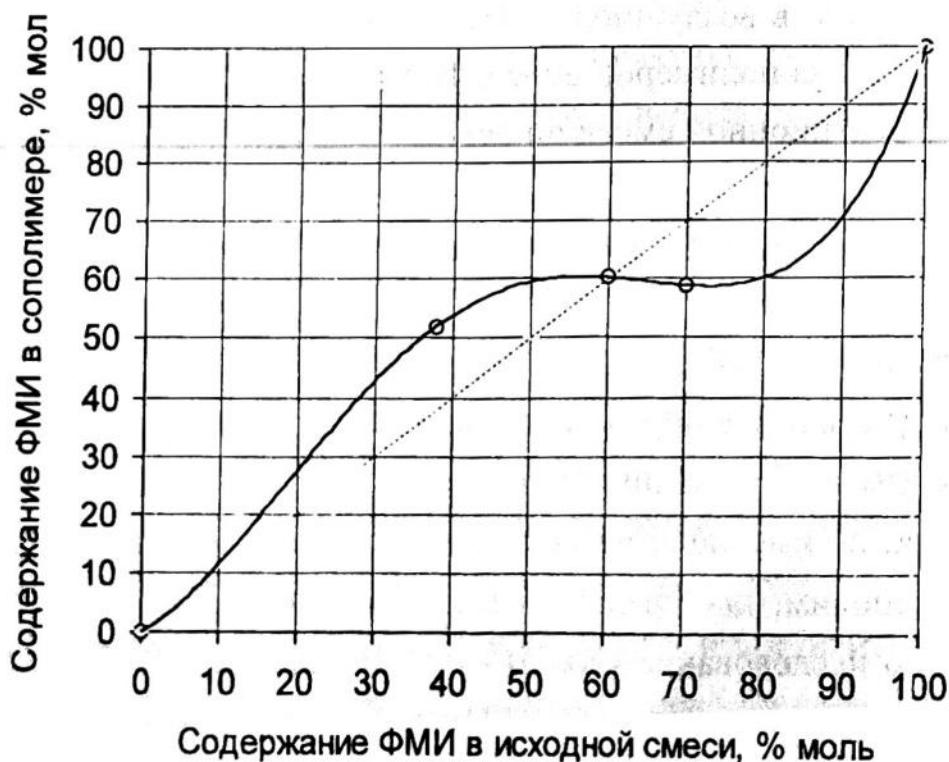


Рис.1. Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси (t=70° C, ДАК=0,05% моль от массы мономеров, растворитель ДМАА)

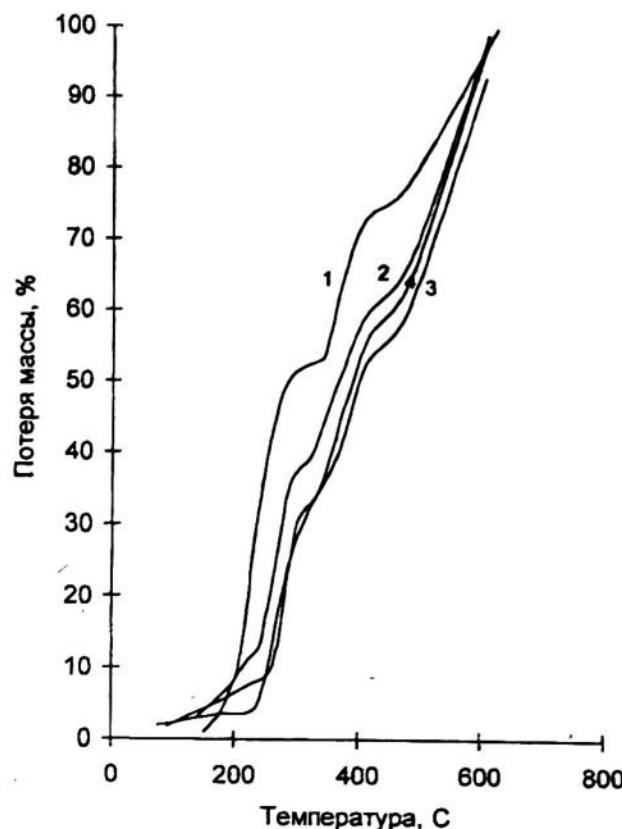


Рис. 2. Термограммы сополимеров в зависимости от состава исходной смеси мономеров 1 – мономер ФМИ; 2, 3, 4 – сополимеры с 20%, 30%, 40% ФМИ соответственно.

результаты измерения приведенной вязкости растворов сополимеров в модифицированному Езиелевым и соавторами [5], свидетельствуют о склонности мономеров к чередованию.

ДМАА свидетельствуют о незначительном влиянии состава мономерной смеси на молекулярную массу сополимеров. Наблюдаемые более низкие значения молекулярной массы полимеров при проведении сополимеризации в масле связаны, очевидно, с возрастанием скорости обрыва растущих цепей путем рекомбинации радикалов вследствие увеличения их концентрации.

Для оценки термостойкости полученных сополимеров использовали метод дериватографии. На рис. 2 приведены термограммы сополимеров, полученных при различном соотношении мономеров в исходной смеси. Температура начала интенсивного разложения ( $T_{\text{р}}$ ) полимеров лежит в области 240–260° С и незначительно изменяется с изменением состава исходной смеси, что свидетельствует о близком составе образующихся сополимеров и подтверждает вывод о склонности мономеров к чередованию. Можно предположить, что склонность к образованию чередующихся сополимеров обусловлена способно-

стью мономеров к донорно-акцепторному взаимодействию с образованием промежуточных комплексов с переносом заряда, что будет являться предметом дальнейших исследований.

**Таблица. Сополимеризация ВП - ФМИ и характеристика сополимеров**

ВП, % моль	ФМИ, % моль	Раство- ритель	ДАК, % моль	Выход, %	Вяз- кость, $\eta_{\text{пр}}$ , дл/г	V, см <sup>3</sup> /г	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\epsilon$ , л/г·см	Tr, °C
80	20	ДМАА	0,05	60*	0,73	1,060	244	11,1	245
70	30	-//-	-//-	74*	0,75	1,064	244	7,4	239
60	40	-//-	-//-	51*	0,68	1,053	244	10,7	264
80	20	в массе	0,47	60**	0,47	1,064	-	-	-
70	30	-//-	0,81	85**	0,31	1,031	-	-	-
60	40	-//-	0,67	74**	0,48	1,064	-	-	-
70	30	-//-	0,05	70**	0,43	1,064	-	-	-

\* Выход за 3 ч. при 70° С.

\*\* Выход за 1 ч. при 60° С.

V - парциальный уд. объем сополимеров в ДМАА.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
2. Синтез, свойства и применение полимеров на основе N-виниллактамов. Ташкент: ФАН, 1990. 321 с.
3. Михайлин Ю.А., Мийченко И.П.// Пласт. массы, 1992, № 5. С. 56.
4. Crivello J.V., Lam J.H.W.// J.Polym.Sci.: Polym.Chem.Ed., 1979. V.17, № 12. P.3845.
5. Езриев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С.// Высокомолек. соед. А, 1969. Т.11, № 8. С. 1670.

**SUMMARY.** Copolymers N-vinylpyrrolidone with N-phenylmaleimide were synthesized by radical copolymerization. The structure of copolymers in a dependence from composition of an initial mixture of monomers is investigated and the conclusion about propensity monomers to alternation is made. The constants of copolymerization have been made are:  $r_1 = 0 \pm 0,1$ ;  $r_2 = 0,23 \pm 0,09$ . The formation of a copolymer of azeotropy structure is observed with a content N- phenylmaleimide equal to 60 % (mol). The influence of mixture structure of monomers on a molecular mass of polymers and thermostability is insignificant.

# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОТВЕРЖДЕНИЕ (СО)ОЛИГОМЕРОВ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С КОНЦЕВЫМИ ЭПОКСИДНЫМИ ГРУППАМИ

Т.С. ВШИВКОВА, М.С. ФЕДОСЕЕВ

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

**АННОТАЦИЯ.** Исследована кинетика отверждения олигодиенэпоксидных олигомеров фенольными соединениями Манниха в присутствии третичных аминов - триэтиллендиамина, лапромола-294, дибутилдилаурата олова, комплексов железа. Определены кинетические параметры реакции отверждения на начальном участке и установлено, что наибольшей каталитической активностью в данном процессе обладает триэтиллендиамин и его смеси с соединениями олова и железа.

Жидкие олигодиенэпоксидные олигомеры (ОДЭ), полученные радикальной полимеризацией диенов с помощью специально разработанного азодинитрильного инициатора с эпоксидными группами [1] представляют интерес как перспективные связующие термостойких полимерных материалов, заливочных компаундов, клеев, герметиков, защитных покрытий. Они отверждаются всеми известными отвердителями для эпоксидных смол. Однако кинетическая активность эпоксидных групп ОДЭ, массовая доля которых составляет порядка 2-2,5% является недостаточной.

Повышение кинетической активности ОДЭ при их отверждении фенольными соединениями Манниха возможно с помощью катализаторов.

Известно, что реакция эпоксид - амин ускоряется спиртами, фенолами, соединениями олова, третичными аминами, комплексами трехфтористого бора с аминами,  $\beta$ -дикетонатами металлов [4-12].

При исследовании каталитической кинетики отверждения олигодиенэпоксидных олигомеров полиамины было установлено, что многие известные катализаторы реакции отверждения эпоксидных смол в данном случае оказались недостаточно активными.

Целью настоящей работы является каталитическое отверждение ОДЭ аминным отвердителем УП-583Д в присутствии специально выбранных катализаторов. В качестве последних нами исследованы бицикло-[2,2,2]-диаза-

(1,4)-октан (БДЦ), дибутилдилаурат олова (ДБЛО), триасацетилацетонат железа (ААЖ) и трис(4,4,5,5,6,6,7,7,7)нонафтор-1-этокси-2-гептен-1,3-дисонато)железа (СВ-185). Указанные соединения были выбраны исходя из того, что они обладают достаточно высокой катализитической активностью в реакциях полипри- соединения [2]. Кроме того представляло интерес исследовать влияние смесей указанных соединений, которые по данным некоторых авторов [3] обладают синергизмом.

Кинетическую активность отверждающей системы и катализитическую активность исследованных соединений оценивали по результатам изменения динамической вязкости во времени в процессе отверждения. Определение динамической вязкости проводили на ротационном вискозиметре Реотест 2.1 (ГДР). Реакцию проводили при 50% избытке отверждающего агента. Константу скорости и энергию активации процесса отверждения рассчитывали известными методами после обработки кинетических кривых по уравнению реакции псевдо первого порядка.

В работе были исследованы: соолигомеры бутадиена с изопреном с концевыми эпоксидными группами, разработанный авторами [1] Характеристика олигомера:

Соотношение бутадиен : изопрен = 90 : 10

Молекулярная масса - 5000-7000

Массовая доля эпоксидных групп, % - 2,1

Динамическая вязкость при 25°C, Па·с - 34,28;

Отвердитель УП-583Д - продукт конденсации фенола и формальдегида с ди- этилентриамином:

Содержание общего азота, % - 19,08

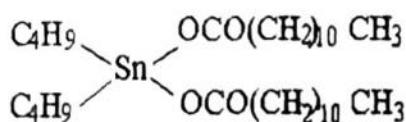
Первичные аминогруппы, % - 9,16

Вторичные аминогруппы, % - 8,39

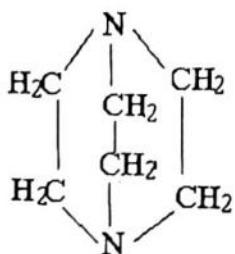
Третичные аминогруппы, % - 1,53

Катализаторы:

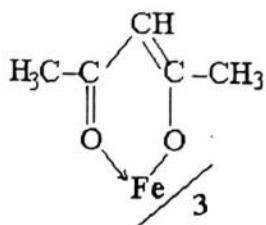
ДБЛО



БДЦ

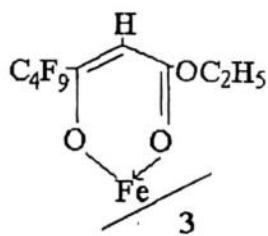


ААЖ



Реактивы квалификации хч.

Катализатор СВ-185 формулы:

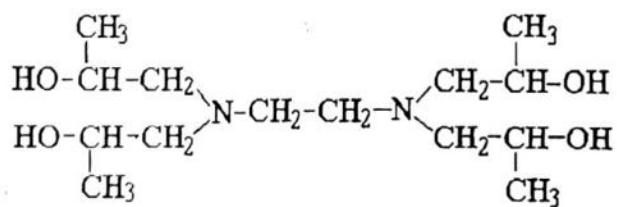


Молекулярная масса - 1055,22.

Плотность  $d^{20}$  - 1,54 г/см<sup>3</sup>.

Маслообразная вязкая жидкость темно-коричневого цвета была синтезирована д.х.н. Салоутиным В.И. в институте органического синтеза УрО РАН.

Лапромол общей формулы



Молекулярная масса – 294.

Промышленный продукт взаимодействия окиси пропилена с этилендиамином.

На рисунках 1,2,3,4 приведены кинетические кривые изменения вязкости при отверждении ОДЭ отвердителем УП-583Д в присутствии различных

катализаторов и их смесей. Как следует из полученных данных наибольшей катализитической активностью обладает (БДЦ) триэтилендиамин, в структуре которого нет каких-либо стерических препятствий.

С учетом того, что отвердитель УП-583Д содержит третичный азот, который наряду с основным катализатором БДЦ также участвует в акте катализа при отверждении эпоксидных олигомеров представляло интерес определить концентрационную зависимость исследуемого катализатора. Оказалось (рис.4), что она носит экстремальный характер. Природа такого явления нами пока не установлена. В дальнейшем мы намерены вернуться к этому вопросу, а также провести специальные исследования по выяснению синергического механизма действия катализаторов.

Дибутилдилаурат олова, трикацетилацетонат железа и трист(4,4,5,5,6,6,7,7,7) нонафттор-1-этокси-2-гептен-1,3-дионато) железа, проявляющие высокую катализитическую активность в реакции образования полиуретанов [2] при отверждении ОДЭ являются малоактивными. Однако при совместном катализе в смеси с БДЦ они проявляют более высокую катализитическую активность по сравнению с БДЦ. Наблюдаемый синергический эффект вероятно связан с наличием селективной координации амина с оловом или железом при образовании активных промежуточных комплексов. Об этом качественно можно судить по изменению УФ-спектров исходных катализаторов и их смесей (рис.5). Снижение энергии активации процесса (таблица) отверждения ОДЭ отвердителем УП-583Д в присутствии смесей БДЦ с ДБЛО и ААЖ свидетельствует также в пользу наблюдаемого эффекта.

**Таблица.** Кинетические параметры реакции отверждения ОДЭ - УП-583Д в присутствии катализаторов.

<b>Катализатор (1%масс.)</b>	<b>Константа скорости при температуре <math>10^{-4}</math>, сек<sup>-1</sup></b>				<b>Энергия активации, кДж/моль</b>
	<b>30° C</b>	<b>40° C</b>	<b>50° C</b>	<b>60° C</b>	
Без катализатора	—	0,45	1,20	3,30	81,44
ДБЛО	—	0,53	1,20	3,50	75,79
ДБЦ	—	1,47	2,38	4,22	48,21
ДБЦ+ААЖ	0,83	1,55	2,67	—	42,96
ДБЦ+ДБЛО	0,92	1,55	2,67	—	42,33

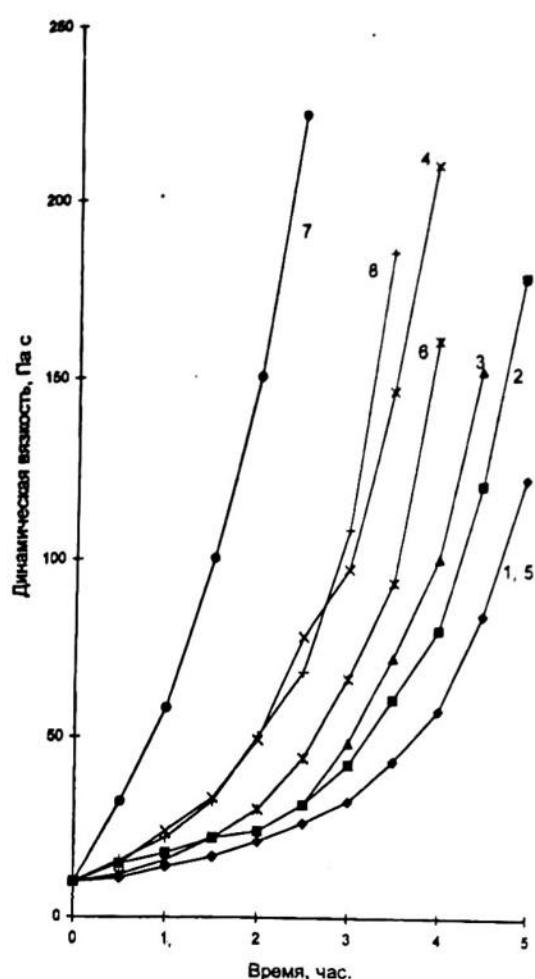


Рис.1. Зависимость вязкости отверждающей системы ОДЭ - УП-583Д при 50° С от структуры катализатора. 1 - Без катализатора; 2 - ДБЛО (1% масс.); 3 - лапромол (1% масс.); 4 - ДБЦ (1% масс.); 5 - ААЭК (1% масс.); 6 - СВ-185 (1% масс.); 7 - ДБЦ+ДБЛО (1% масс.+0,1% масс.); 8 - ДБЦ+СВ-185 (1% масс.+0,1% масс.)

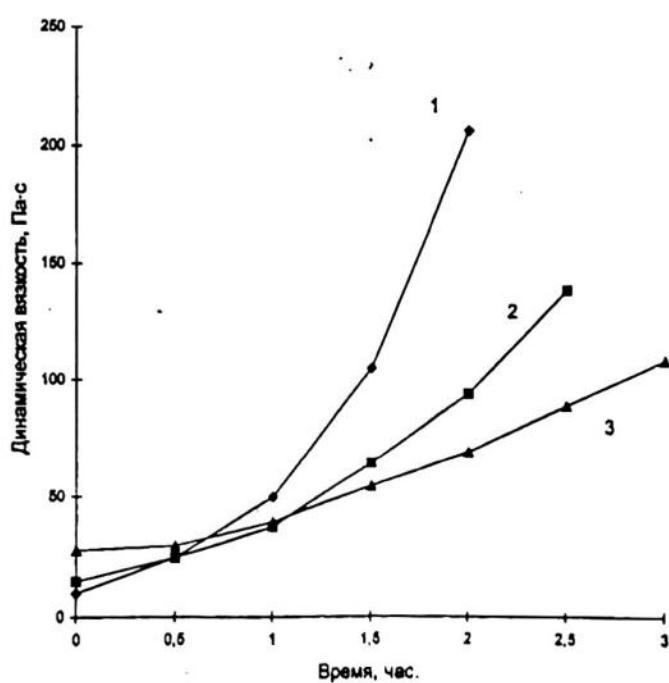


Рис.2. Влияние температуры на скорость отверждения смесей ОДЭ - УП-583Д+ДБЦ+ДБЛО. 1 - 60° С; 2 - 50° С; 3 - 40° С.

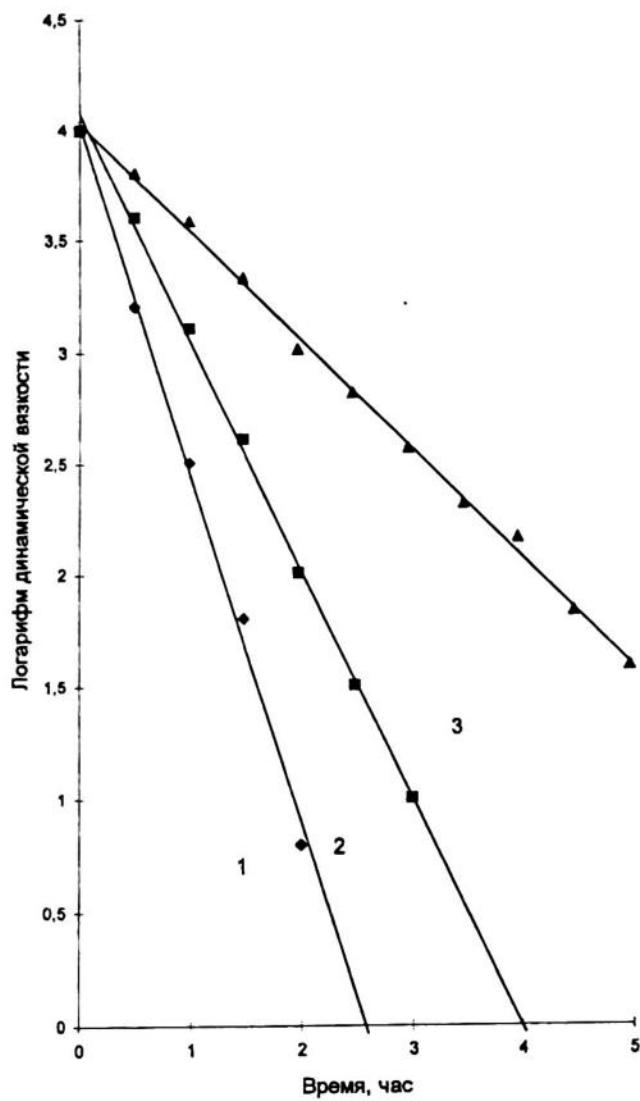


Рис.3. Зависимость логарифма динамической вязкости от времени отверждения ОДЭ - УП-583Д+ДБЦ+ДБЛО при температуре. 1 - 60° С; 2 - 50° С; 3 - 40° С.

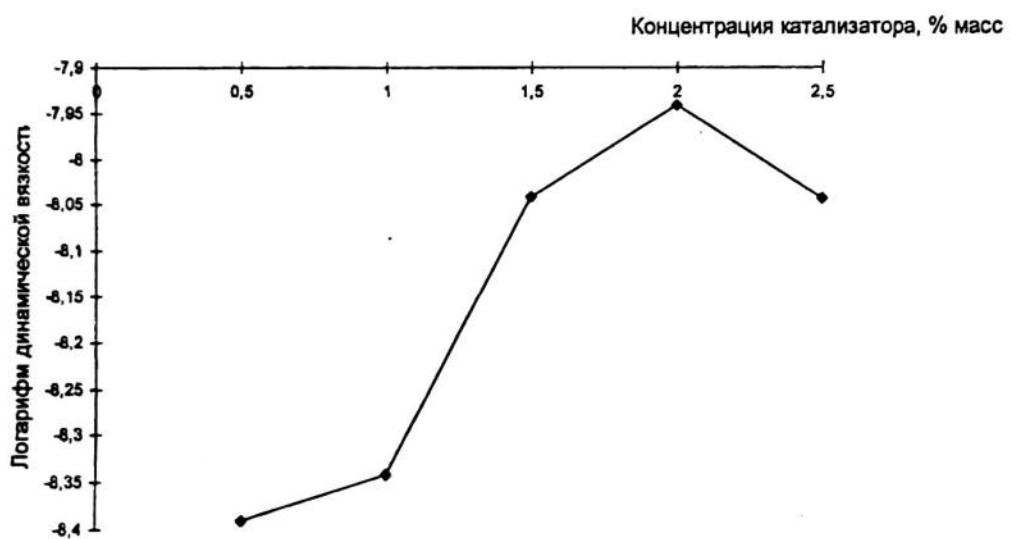


Рис. 4. Концентрационная зависимость ДБЦ при отверждении олигомера ОДЭ при 50°С.

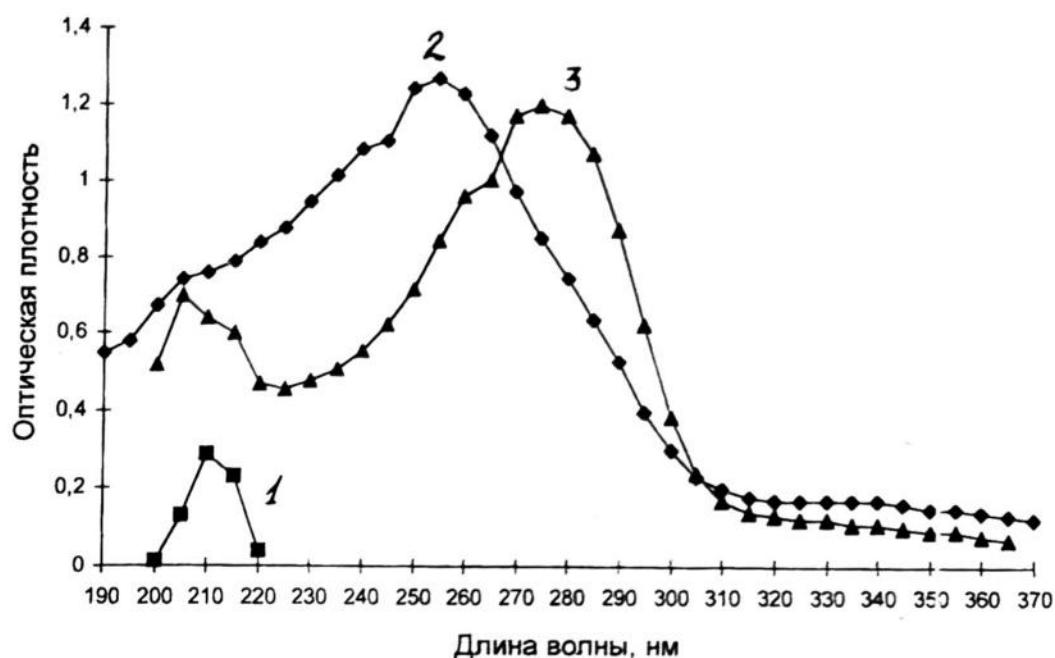


Рис. 5. УФ-спектры катализаторов и их смеси в этиловом спирте.  
1 - Лапромол; 2 - СВ-185; 3 - Смесь СВ-185+лапромол.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.Л. Цайлингольд, Т.А. Яблонская, Ю.В. Лебедев, М.Н. Братычак. Свойства и применение со(олигомеров) диеновых углеводородов с концевыми эпоксидными группами. Тез. докл. IV Всесоюзной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Нильчик, 1990. С. 49.
2. Дж. Х. Саундерс, К.К. Фриш. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968. С. 148-219.
3. Wolf. W. Jr., Fom Bulletin, "Catalyst Activity in One shot Uretane Foam". E.I. du Pont Ntmours and Co., March, 16, 1960.
4. А.М. Пакен. Эпоксидные соединения эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962.
5. И.З. Чершен, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982.
6. А.Ф. Николаев, В.Р. Каркозов. //Пластические массы, 1976. № 9. С. 23-27.
7. З.Ф. Назарова, Г.А. Евтушенко и др. //Журнал прикладной химии, 1985. № 11.
8. Б.А. Бовыкин, Л.Р. Коваленко, Е.П. Артюхова, И.В. Лабинская, Е.В. Мерзлякова. //Пластические массы, 1985. № 7. С. 45.
9. Л.Н. Пирожная. //Высокомолекулярные соединения, 1970. Т.22А, № 11. С. 2446-2451.
10. А.Д. Савельева, В.В. Шарков. //Пластические массы, 1969. № 12. С. 64-71
11. П.А. Бильм, Н.Р. Понова и др. //Пластические массы, 1988. № 12. С. 23.
12. Ч. Тонас. Промышленные катализитические процессы и эффективные катализаторы. 1973.

**SUMMARY.** The kinetics of curing oligodieneepoxy oligomers by Mannich bases of phenol type with addition of tertiary amines - triethylenediamine, copolymer of ethylenediamine and ethylene oxide with functional OH-groups (functionality 4), dibutyl tin dilaurate, iron compound was studied. The kinetics parameters of curing reaction at initial stage were determined. Triethylenediamine and its mixture with tin and iron compounds have the highest catalytic activity in this process.

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СУСПЕНЗИЙ

В.А. ВАЛЬЦИФЕР, Н.А. ЗВЕРЕВА, Ю.С. КЛЯЧКИН

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

E-mail: cheminst@tmpm.ru

---

**АННОТАЦИЯ.** На основе численного "метода частиц" предложена компьютерная модель супензии. Показана возможность применения данной модели для описания структурообразования технического углерода в олигомерной среде

---

Широкое применение супензий в промышленности ставит задачу их изучения как гетерогенных систем, имеющих сложную внутреннюю организацию. Внутренняя структура супензии формируется за счет специфического поведения дисперсной фазы в жидкости. При этом известна способность частиц дисперсных компонентов в супензии к коагуляции и образованию пространственных непрерывных структур.

К настоящему времени накоплены теоретические и экспериментальные данные о поведении отдельных твердых частиц в жидкости. На строгом математическом уровне описано броуновское движение и гидродинамическое взаимодействие частиц с жидкостью. Однако, до сих пор не решена и в обозримом будущем не будет решена проблема аналитического описания поведения многоэлементных систем. Задача состоит в создании математической модели, позволяющей описать поведение и свойства системы, состоящей из большого числа однородных структурных элементов, при этом все необходимые данные о поведении каждого структурного элемента имеются. Наиболее реальным на сегодняшний день в данной ситуации является развитие компьютерного моделирования для решения аналогичных задач.

Целью настоящей работы является развитие компьютерного моделирования для описания поведения супензий.

При решении поставленной задачи создана компьютерная модель, основанная на развитии "метода частиц" [1], ранее широко используемого в физике плазмы и в астрономии.

Термин "метод частиц" является общим для класса вычислительных моделей, в которых дискретное описание физических явлений включает рассмотрение взаимодействующих частиц. Каждая частица имеет набор атрибутов, таких как масса, размер, положение в пространстве, скорость и т.д. Состояние многофазной системы определяется атрибутами конечного ансамбля частиц. При этом эволюция системы определяется законами взаимодействия этих частиц [2-4]. Применение "метода частиц" привлекательно к исследуемым системам с вычислительной точки зрения. Это связано с особенностью метода, которая делает возможным сохранение атрибутов частиц вычислительной модели при ее развитии во времени.

Предложенная компьютерная модель основана на исследовании эволюции сферических частиц в трехмерном пространстве [2-5]. Эволюционный процесс разделен дискретно на временные интервалы. На каждом временном интервале движение частицы определяется с учетом ее текущих координат и сил, действующих на частицы. Величина временного интервала выбирается из условия постоянства скорости движения частиц на данном интервале времени развития системы. При этом максимальное перемещение частицы не превышает заранее выбранной величины. Принято, что дисперсионная среда имеет ньютоновские реологические свойства и состояние ее в модели характеризуется вязкостью, температурой и скоростью сдвига. Задается также объемное содержание и размер частиц дисперсного компонента.

В предложенной компьютерной модели скорости и координаты частиц определяются с учетом следующих положений. Эволюция системы рассматривается как результат взаимодействия частиц не только между собой, но и со средой. При этом учитываются броуновское движение частиц, ван-дерваальсовые и гидродинамические взаимодействия частиц со средой и между собой. Существенная роль броуновского движения при структурообразовании высокодисперсных компонентов в суспензии подтверждается полученными ранее результатами [6]. Для учета броуновского движения частиц в модели использована классическая формула Эйнштейна-Смолуховского [7].

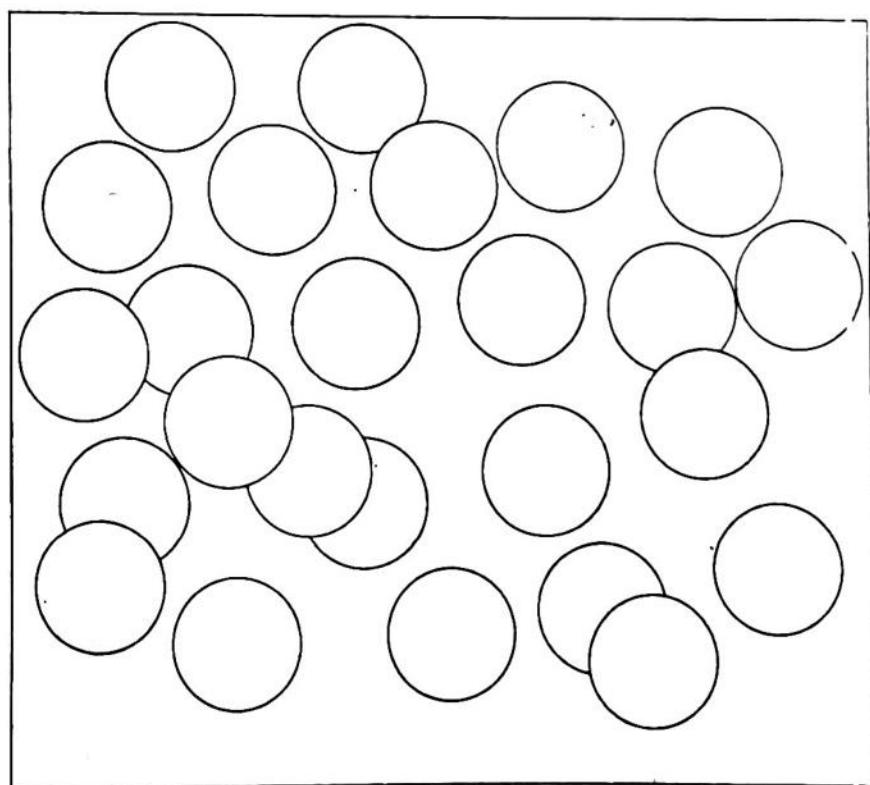
Известно, что формула Эйнштейна, определяющая зависимость относительной вязкости суспензии от концентрации дисперсной фазы, согласуется с экспериментальными данными лишь при небольших концентрациях частиц. Это вызвано тем, что в ней не учтено взаимодействие частиц друг с другом. При описании поведения высоконаполненных систем необходимо принимать во внимание гидродинамическое взаимодействие между частицами в жидкости

среде [8]. Для этого в компьютерной модели нами использовано выражение, предложенное в работе [9].

В разработанной нами модели учтены также процессы образования агломератов частиц и их пространственных структур, что, по существу, является определяющим для явления структурообразования. При этом стабильность пространственных структур определяется силами Ван-дер-Ваальса, действующими между частицами. Это положение подтверждается и экспериментальными данными [10]. Для учета сил Ван-дер-Ваальса в модели использована формула, полученная на основе интегрирования общей формулы макроскопической теории ван-дер-ваальсовых взаимодействий Лифшица [11].

На основании изложенных теоретических положений разработан следующий алгоритм программы для исследования процессов, протекающих в супензиях. Входными данными для компьютерной модели являются: число и размер частиц, степень объемного наполнения, температура, вязкость дисперсионной среды, скорость сдвига системы, временной шаг.

Перед запуском модели производят начальное распределение частиц в трехмерном пространстве при помощи генератора случайных чисел, использующего закон нормального распределения (рис. 1). Размер ячейки определяется в зависимости от заданной степени объемного наполнения. Принято, что



**Рис.1.** Начальное распределение частиц в супензии. (Приведено 10 % ячейки).

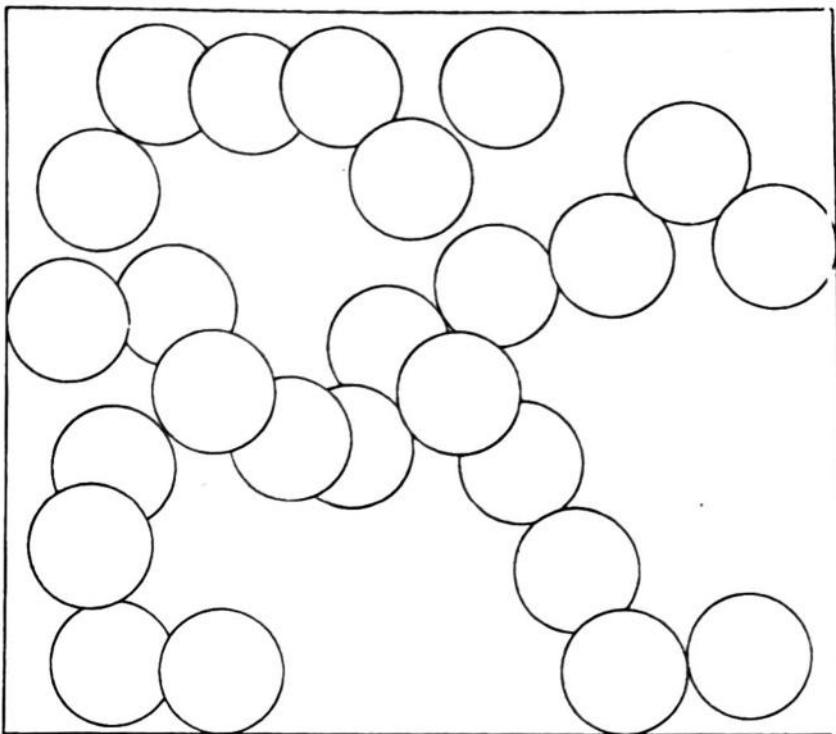
первоначально все частицы имеют нулевые скорости. При большом количестве пройденных временных шагов данное обстоятельство не влияет на процессы, происходящие в системе. После определения входных параметров в работу включается основной циклический алгоритм расчета результирующих сил, действующих на каждую из частиц.

В предлагаемом алгоритме рассмотрены следующие массивы сил: силы, действующие на частицы со стороны среды, определяющие их броуновское движение; силы Ван-дер-Ваальса и гидродинамические силы, возникающие в сдвиговом потоке за счет градиента скорости потока. Учитываются также и силы, вызванные гидродинамическим взаимодействием частиц. Для исключения проникновения частиц друг в друга и описания совместного перемещения частиц в случае их контакта в модели применен расчет сил реакции опоры. В этой части алгоритма рассчитывается суммарная проекция сил, действующих на частицы, на прямую соединяющую их центры. Силы реакции опоры, действующие по этим же прямым, вычтутся из суммарной силы. Величина разности сил, приложенная к каждой из рассматриваемых частиц, и определяет их дальнейшее перемещение в пространстве.

После расчета результирующих сил, действующих на каждую из частиц, и соответствующих скоростей вычисляются траектории движения частиц, т.е. положение частиц в пространстве в каждый момент времени.

В предложенном алгоритме учитываются два возможных варианта поведения системы. Первый - при отсутствии сдвига системы предусмотрено движение частиц в замкнутом пространстве, исключающее выход частиц за пределы заданного объема. Второй - при наличии скорости сдвига в рассматриваемой системе предусмотрена прозрачность соответствующих стенок ячейки. При этом частица, выходя из ячейки, меняет знак координаты  $X$ , т.е. входит в ячейку с другой стороны, что обеспечивает постоянство объемного наполнения суспензии.

Компьютерная модель позволяет на каждом временном шаге рассчитывать координационные числа частиц. Для этого задается соответствующее "контактное" расстояние между частицами равное, например, 0,01 диаметра частиц. После проведения всех расчетов и определения новых координат частиц очередное изображение расположения частиц в пространстве и распределение координационных чисел выводятся на экран компьютера (рис 2). В этот момент возможно изменение входных параметров расчета: температуры, вязкости дисперсионной среды, скорости сдвига, величины временного шага.



**Рис.2.** Текущее распределение частиц в суспензии.

Выбор входных параметров для расчетов с помощью компьютерной модели согласуется с параметрами реальных систем. Значения температуры и скорости сдвига соответствовали значениям этих параметров для суспензии полученных в экспериментах. Вязкость в модели определяется вязкостью дисперсионной среды при заданной температуре.

Для проведения расчетов на основе предложенного нами алгоритма разработана программа на языке TURBO-PASCAL для компьютера IBM PC. Резкое повышение затрат машинного времени при увеличении числа частиц заставило ограничиться числом частиц в диапазоне 200-350 единиц для компьютера типа Pentium MMX (233 МГц). При каждом наборе входных параметров расчеты проводили не менее 3-5 раз с последующим усреднением результатов расчета, благодаря чему учитывался статистический характер исследуемого явления.

В качестве объекта для исследований выбрана суспензия технического углерода (сажи) в олигомерной среде. Данный выбор обусловлен относительной легкостью экспериментальной регистрации процессов структурообразования электропроводных частиц сажи в диэлектрическом связующем.

Известно, что процессы структурообразования дисперсии технического углерода в олигомерной среде приводят к возникновению непрерывных пространственных структур частиц [12-18] и следовательно, к появлению неньютоновских реологических свойств у исследуемой композиции. При этом обра-

зование пространственных структур частиц технического углерода в олигомере носит кинетический характер. Частицы дисперсного компонента совершают в олигомере броуновское движение, а при столкновении частицы могут агломерировать. С течением времени размеры агломерата увеличиваются и он становится "бесконечным". Движущая сила процесса коагуляции - броуновское движение, которое приводит к соударению частиц. Сохранение во времени образовавшихся структур обусловлено действием межмолекулярных сил, в частности ван-дер-ваальсовых.

Экспериментальные исследования структурообразования технического углерода в олигомерной дисперсионной среде проводили на разработанной нами реокондуктометрической установке [19]. Установка включает следующие основные элементы: реовискозиметр типа "Реотест-2.1", универсальный контроллер для сбора данных и управления внешними устройствами, тиристорный регулятор напряжения, управляемые источники напряжения и цифровые вольтметры. Установка адаптирована для работы совместно с компьютером IBM PC/AT, который управляет работой установки, собирает показания измеряемых параметров и проводит их обработку.

Для экспериментальных исследований выбран технический углерод негранулированный (производства НПО "Техуглерод" г. Ярославль) с удельной поверхностью  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ . В качестве дисперсионной среды использован олигобутадиенизопрен с  $M \approx 5000$ . Композицию готовили в вакуумном смесителе при температуре в рубашке смесителя =  $60^\circ\text{C}$ , скорости вращения мешалки 250 об/мин и остаточном давлении не более 1000 Па. После смешения композицию загружали в измерительную ячейку реокондуктометрической установки. Терmostатирование измерительной ячейки с исследуемой композицией проводили в течение 1 часа. Затем производилась начальная установка параметров приборов и осуществлялось разрушение в измерительной ячейки внутренней структуры композиции при скорости сдвига  $10^3 \text{ с}^{-1}$ , затем проводилось исследование процессов происходящих в суспензии.

Рост электрической проводимости композиции свидетельствовал о наличии процессов структурообразования частиц технического углерода и о возникновении пространственных электропроводных агломератов частиц, пронизывающих весь объем измерительной ячейки. Проведенные микроскопические исследования показали, что величина электрического тока через композицию, содержащую пространственные непрерывные структуры частиц технического

углерода, зависит прямо пропорционально от числа макроцепей частиц сажи в системе.

Основная идея применения компьютерной модели к супензии сажи заключается в следующем положении. Супензия станет электропроводной при выполнении условия того, что координационное число частиц сажи в супензии станет не менее 2. Координационное число 2 характеризует ту структуру супензии, когда каждая частица сажи имеет два контакта с соседними частицами, т.е. является элементом непрерывной цепи частиц, пронизывающей весь объем супензии. Наличие в супензии этих цепей и обуславливает её электропроводность.

Результаты проведенных компьютерных расчетов и экспериментальных исследований приведены на рисунках 3-5.

На рис. 3 изображена типичная расчетная зависимость (без усреднения результатов) изменения во времени доли частиц, координационные числа которых равны или превышают 2.

На рис. 4 представлены расчетная и экспериментальная кинетические кривые структурообразования олигомерной саженаполненной композиции. Экспериментальная кривая структурообразования получена на реокондуктометрической установке. Приведенные на рисунке данные указывают на адекватность разработанной компьютерной модели реальным системам.

На рис. 5 приведены результаты расчетов для различных температур. Как видно из полученных результатов, увеличение температуры приводит к ускорению процесса структурообразования частиц.

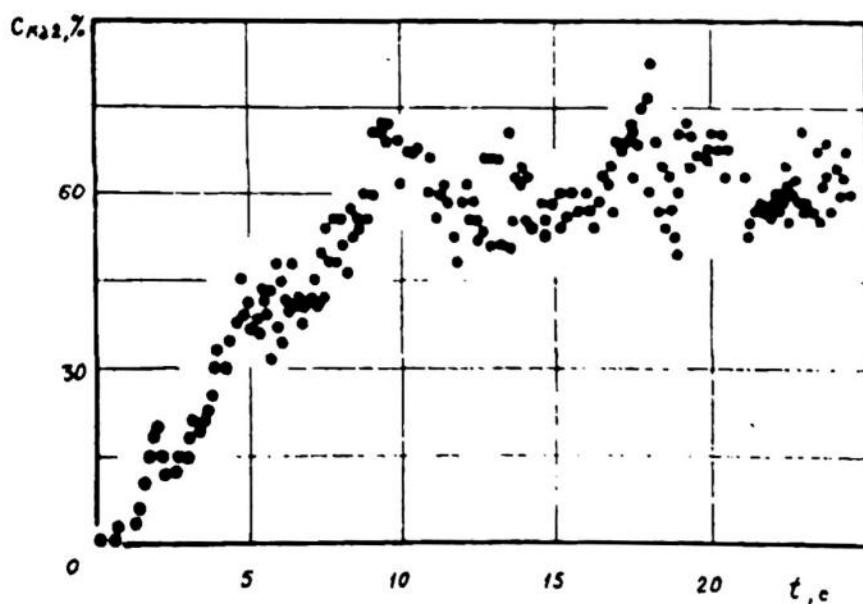


Рис.3. Зависимость числа контактирующих частиц от времени эволюции модели. Результат расчета при однократном запуске модели.

Это объясняется следующим образом. С увеличением температуры снижается вязкость связующего и, следовательно, уменьшается сила гидродинамического сопротивления, действующая на частицы. Одновременно с возрастанием температуры увеличивается броуновское движение частиц, что также способствует ускорению структурообразования системы.

Таким образом, разработана компьютерная модель, позволяющая описать процессы, происходящие в суспензиях, и прогнозировать влияние различных параметров на их поведение.

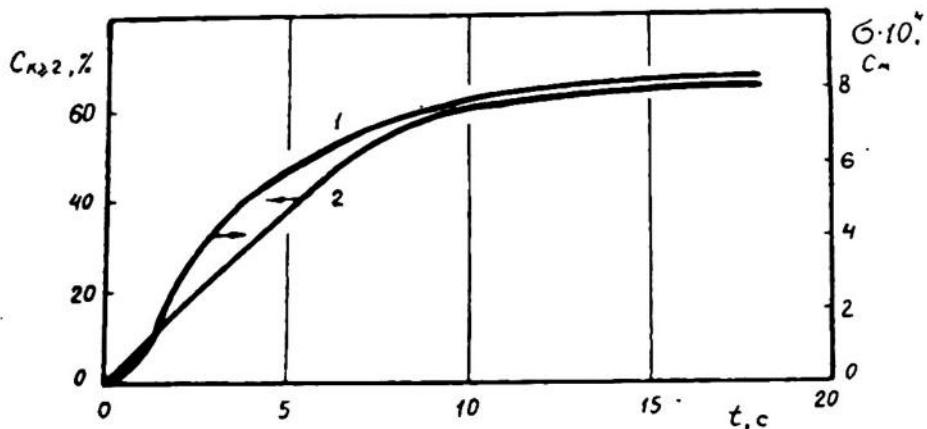


Рис.4. Кинетические кривые процесса структурообразования саженаполненной олигомерной системы. Температура 60 °С. Содержание сажи 4 масс. %. 1 - результат экспериментальных исследований; 2 - результат расчета.

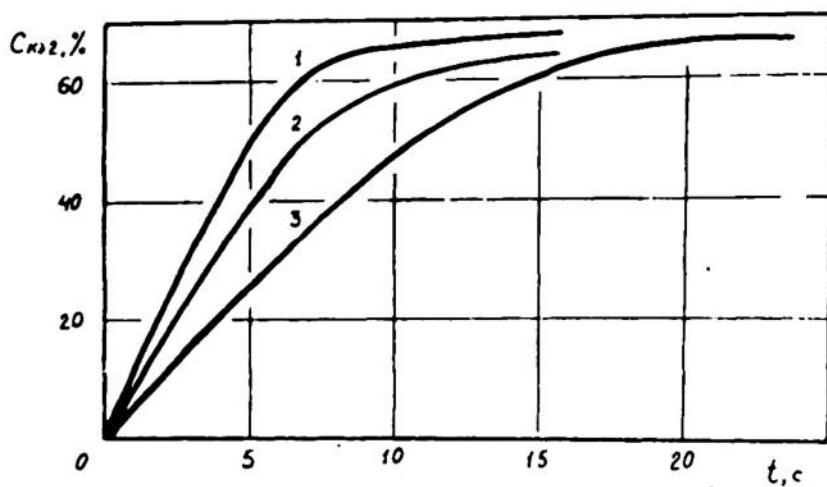


Рис.5. Зависимость содержания структурированных частиц от времени эволюции модели. Температура 1- 80 °С; 2- 60 °С; 3- 40 °С. Содержание сажи - 4 %.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хокни Р., Иствуд Д. Численное моделирование методом частиц. М.: Мир, 1987. 640 с.
2. Вальцифер В.А., Марьясов А.А.. Клячкин Ю.С. Применение метода частиц для моделирования поведения сферических частиц в вязкой жидкости //IX Международная конференция по поверхностным силам: Тез. докл. Москва, 1990. С. 16-17.
3. Valtsifer V.A. Use of particle method for modelling the behaviour of colloid systems // 7 ICSCS Symposium. France, 1991.
4. Valtsifer V., Second World Congress on Emulsion, Bordeaux, France, 23-26 September, 1997. V.2, 3-1-021/03.
5. Малашенко Г. Л., Чураев Н. В. Коллоидный журнал, 1994. Т. 56. № 1. С. 67 - 72
6. Клячкин Ю.С., Вальцифер В.А., Погорелов Б.А., Шендрик Е.Н. Структурообразование технического углерода в олигомерном связующем //Каучук и резина, 1993. № 2. С. 33-34.
7. Эйнштейн А. Брауновское движение. М.: ОНТИ, 1936. С. 43-65.
8. Batchelor G.K. // J. Fluid. Mech. 1976. V. 74. № 1. P.1-29.
9. Бэтчелор Д., Грин Д. В сб.: Гидродинамическое взаимодействие частиц в суспензиях. М.: Мир, 1980. С.11-45.
10. Hartley P.A., Parfit G.D., Pollack L.B. // Powder Technol. 1985. № 42. P. 35-46.
11. Дзялошинский И.Е., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. // УФН, 1931. Т. LXX. Вып.3. С. 380-421.
12. Шендрик Е.Н., Вальцифер В.А., Клячкин Ю.С. // В сб.: Структура и свойства композитов на основе дисперсных систем. Свердловск: УрО РАН, 1991. С. 74-80.
13. Клячкин Ю.С., Вальцифер В.А., Погорелов Б.А., Шендрик Е.Н. // Каучук и резина, 1993. № 2. С. 33-34.
14. Mewis J. // J. Non-Newtonian Fluid Mechanics. 1979. № 6. P. 1-20.
15. Chavan V.V., Deysarkar A.K., Ulbrecht J. // The Chemical Engineering J. 1975. № 10. P. 205-214.
16. Weymann H.D., Chuang M.C., Ross R.A. // The Physics of Fluids. 1973. V. 16. № 6. P. 775-783.
17. Kruif C.G., Lersel E.M.F., Vrij A., Russel W.B. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83 (9). № 1. P. 4717-4725.
18. Reich B.I., Vold R.D. // J. Chem. Phys. 1959. V.63. P. 1497-1501.
19. Вальцифер В.А., Погорелов Б.А. // Коллоидный журнал, 1995. Т. 57, № 6. С. 909-911.

**SUMMARY.** On the base of numerical "method of particles " the computer model of suspension is offered. The possibility of application of the model for the description of structurization of black carbon in oligomer medium is shown.

# РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЦЕПТУР АБРАЗИВНЫХ ИНСТРУМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО

В.Н. СТРЕЛЬНИКОВ, Ю.С. КЛЯЧКИН, Н.Я. ОКЛАДСКАЯ\*,  
А.А. АГИЧ\*, В.Н. АЛИКИН\*\*

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

\*СКТБ "Технолог" Санкт-Петербургского технологического института,  
Санкт-Петербург, Россия

\*\*Завод имени С.М.Кирова, Пермь, Россия

---

**АННОТАЦИЯ.** В статье предлагаются методы регулирования свойств абразивных материалов, полученных отверждением композиций, состоящих из мелкодисперсных порошков карбида кремния и полиуретановых связующих, имеющих в своем составе низкомолекулярные гликоли.

---

В последнее время все большее применение при проведении операций шлифования и полирования изделий из различных материалов находят абразивные инструменты на полимерной основе. Вместе с тем, выпускаемые в настоящее время отечественной промышленностью абразивные инструменты на полимерной основе (так называемые «бакелиты» и «вулканиты») далеко не полностью удовлетворяют предъявляемым требованиям. Так, инструменты на бакелитовой основе характеризуются не только низкой эластичностью, но и неудовлетворительными санитарно-гигиеническими свойствами, обусловленными использованием в их составе феноло-формальдегидных смол.[1]. И хотя абразивные инструменты на вулканитовой основе лишены недостатков, характерных для бакелитовых инструментов, используемая для их изготовления технология (включающая в себя операции смешения компонентов, их вальцевания и так называемого «глухого» прессования) не позволяет изготавливать абразивные изделия требуемых конфигураций и размеров [2-3].

В этой связи представляет значительный интерес использование для производства абразивного инструмента литьевых технологий, позволяющих изготавливать изделия любой формы и практически неограниченных, как по диаметру, так и по высоте, размеров. В качестве связующих таких абразивных со-

ставов представляется целесообразным использование полиуретановых эластомеров, характеризующихся одновременным сочетанием высоких прочностных и эластических свойств, а также возможностью их целенаправленного варьирования.

При проведении исследований в данном направлении в качестве объектов исследования нами были выбраны карбид кремния и полиуретан, получаемый при взаимодействии полифуруита с толуилендиизоцианатом.

Для изготовления опытных образцов абразивных составов использовалась смесь двух марок карбида кремния различной дисперсности : марки М-40 (с средней величиной зерна 40 мкм) и марки М-14 (с средней величиной зерна 14 мкм) при их соотношении в смеси, соответственно, 70:30. Непосредственно перед смешением карбида кремния с полиуретановым связующим он сушился при 120° С в течение 12 часов. Полифурут (политетраметиленэфиргликоль) марки А, перед его смешением с диизоцианатом, сушился при температуре ~ 100° С и остаточном давлении 3 - 5 мм. рт. ст.

При отработке рецептуры полиуретанового связующего необходимо было прежде всего решить вопрос об оптимальном соотношении между полифуруритом и диизоцианатом, т.е. об оптимальном значении коэффициента избытка диизоцианата, под которым имеется в виду молярное соотношение диизоцианата к гликолю (в данном случае - к полифуруриту).

Для определения оптимального значения коэффициента избытка диизоцианата (К) были приготовлены составы, рецептуры которых приведены в табл. 1.

О влиянии коэффициента избытка диизоцианата К на свойства полиуретановых составов можно судить, анализируя результаты определения механических характеристик исследуемых образцов (рис.1), которые заключались в испытании на растяжение (при 20° С и скорости приложения нагрузки  $V = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ) двухсторонних лопаток общей длиной 50 мм, длиной и шириной рабочей части, соответственно, 25 и 6 мм, толщиной - 3 - 4 мм.

Анализ данных, приведенных в табл. 1. и на рис. 1. свидетельствуют о том, что зависимость механических характеристик исследуемых составов от величины коэффициента избытка диизоцианата К имеет экстремальный характер. При этом наилучшими прочностными свойствами характеризуются составы, соответствующие величине К, равной 1,3 - 1,4 . Учитывая , что деформационные характеристики образцов при K = 1,4 , оптимальной величиной коэффициента K для системы полифурут - продукт 102 следует считать K=1,3.

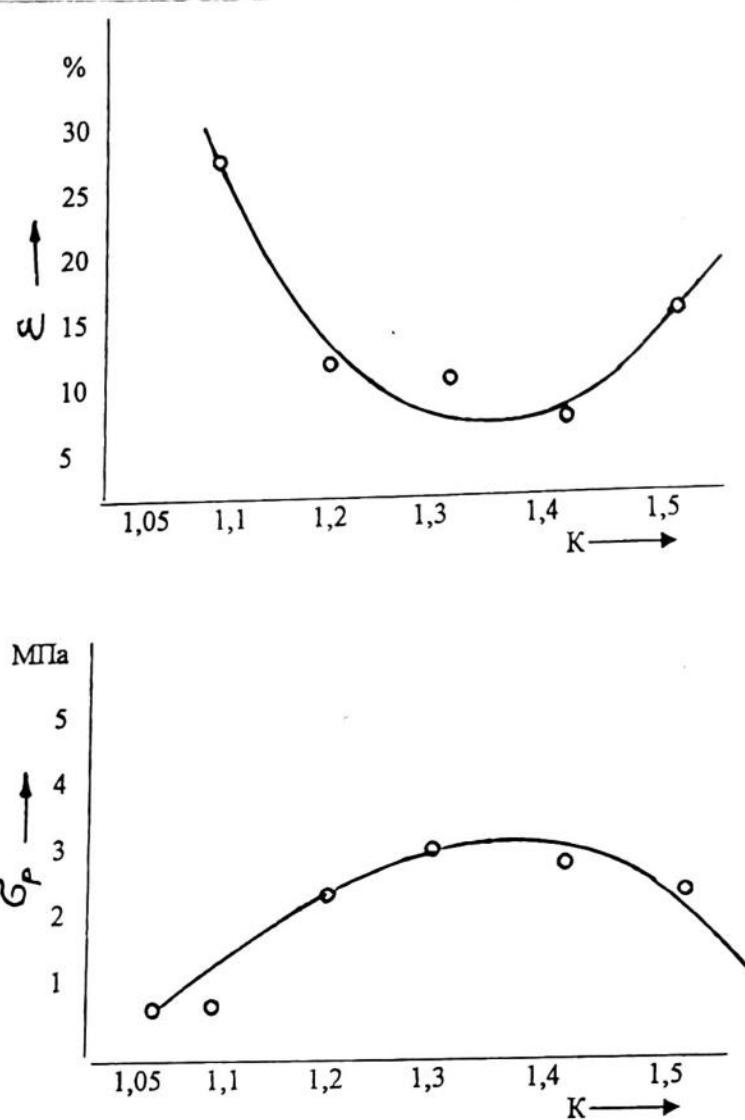


Рис. 1. Зависимость механических характеристик полиуретановых составов от величины коэффициента избытка диизоцианата

Сравнение механических характеристик абразивных составов на основе полифурила и 102Т (при их оптимальном соотношении) с характеристиками аналогичных полимерных связующих показывает, что их прочностные ( $\sigma_p=3,0$  МПа) и деформационные характеристики ( $\varepsilon_p = 10\%$ ) находятся примерно на одном и том же уровне.

Известно [3], что абразивные инструменты с подобными характеристиками могут использоваться только при окружной рабочей скорости, не превышающей 20-25 м/с. Однако для решения ряда производственных задач, а также для увеличения производительности труда, в ряде случаев необходимости повысить скорость вращения абразивного инструмента. А это возможно только в том случае, если существенно увеличить его прочностные характеристики.

В связи с этим представлялось необходимым изучить возможность упрочнения абразивных изделий на основе исследуемого полиуретана.

**Таблица 1.** Рецептуры абразивных составов и результаты определения их механических свойств

Состав (%)	ИНДЕКС СОСТАВА						
	и свойства	20ПФ-1,05	20ПФ-1,1	20ПФ-1,2	20ПФ-1,3	20ПФ-1,4	20ПФ-1,5
Карбид кремния, М-40		56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0
Карбид кремния, М-14		24,0	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0
Полифурит		17,3	16,9	16,7	16,4	16,2	16,0
Толуилиндиизоцианат(102T)		2,7	3,1	3,3	3,6	3,8	4,0
K		1,05	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
P, Мпа		0,02	0,29	2,13	3,0	2,8	2,2
p, %		5	29	12	10	6	15

Примечания к табл. 1.

Пример расчета состава связующего состава 20 ПФ -1,3.

Содержание связующего в составе - 20, 0 %;

$$K = 1,3; \quad \% \text{ OH в ПФ} = 3,24; \quad MM_{102T} = 174$$

$$\% \text{ ПФ} = \frac{(3400 / \% \text{ OH}) \% \text{ св}}{3400 / \% \text{ OH} + K (MM_{102T})_1} = \frac{3400 / 3,24 \cdot 20}{3400 / 3,24 \cdot 1,3(174)} = 16,45$$

$$\% 102T = \% \text{ СВ} - \% \text{ ПФ} = 20,0 - 16,45 = 3,55$$

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АБРАЗИВНЫХ ИНСТРУМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА – ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИФУРИТА С ПРОДУКТОМ 102T**

Известно [4], что прочностные свойства полиуретанов на основе полиолов и продукта 102T можно в значительной степени увеличить добавлением в их состав 3,3 - дихлор- 4,4 -диаминодифенилметана (диамета X), который вступает в реакцию с диизоцианатами за счет своих аминных групп, образуя мочевинные группировки. Полученный сополимер, благодаря сочетанию в нем уре-

тановых и мочевинных группировок, характеризуется повышенными прочностными свойствами. Однако диамет «Х» является канцерогенным веществом и использование его для производства абразивных инструментов нежелательно. Кроме того, высокая температура плавления диамета «Х» ( $103^{\circ}\text{C}$ ) вынуждает проводить синтез полиуретана при повышенной температуре, что резко сокращает живучесть реакционной смеси. В связи с этим, предоставлялось целесообразным заменить диамет «Х» на какое-то другое соединение, которое не только при сополимеризации с полифуритом и дизоцианатом обеспечивало бы достижение высоких прочностных характеристик полиуретана, но и характеризовалось бы при этом низкой температурой плавления и малой токсичностью.

В качестве таких соединений могут быть использованы двухатомные спирты, в частности, ди- и триэтиленгликоли. Частичная замена полифурита на такие низкомолекулярные гликоли должна обеспечить повышение концентрации уретановых группировок в цепи полимера и способствовать, тем самым увеличение прочностных характеристик полиуретана.

Предварительными опытами было показано, что ожидаемый эффект увеличения прочностных характеристик полиуретанов и абразивных изделий на их основе наблюдается при введении в их состав как диэтиленгликоля, так и триэтиленгликоля, а величина его определяется прежде всего не природой гликоля, а его количеством в системе. Поэтому дальнейшие исследования проводились с системой полифурит - триэтиленгликоль - продукт 120T, для которой исследовалось влияние на свойства полиуретана соотношения между триэтиленгликлем и полифуритом.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛИЧЕСТВА ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В СОСТАВЕ ПОЛИУРЕТАНОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АБРАЗИВНЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Для выяснения влияния соотношения между полифуритом и триэтиленгликolem (ТЭГ) в составе полиуретанового связующего на механические свойства абразивных инструментов были приготовлены составы, в которых варьировалось не только соотношение между олигомерным и низкомолекулярным гликолями, но и, для определения оптимальной величины коэффициента избытка дизоцианата, соотношение между продуктом 102-T и гидроксилсодержащими соединениями.

Рецептуры исследуемых составов приведены в табл. 2-5. Здесь же приведены результаты определения (средние из 4-5 испытаний) механических свойств исследуемых образцов при их растяжении.

Пример расчета состава связующего на основе полифурита, триэтиленгликоля и продукта 102 Т приведен ниже.

Пример расчета состава связующего при условии:

мольное соотношение ТЭГ: ПФ = 4:1; К = 1,3 ; % OH в ПФ=3,24; % связующего в абразивном составе - 20,0

$$\% \text{ ПФ} = \frac{(3400 / \% \text{ OH}) C}{3400 / \% \text{ OH} + n (\text{MM}_{\text{N-U}}) + K(n-1) \text{MM}_{102T}} = \\ = \frac{3400 / 3,24 \cdot 20}{3400 / 3,24 + 4 \cdot 150 + 1,3(1+4)174} = 7,55;$$

$$\% \text{ ТЭГ} = \frac{C \cdot n \cdot \text{MM}_{\text{TЭГ}}}{3400 / \% \text{ OH} + n (\text{MM}_{\text{N-U}}) + K(n-1) \text{MM}_{102T}} = \\ = \frac{20 \cdot 4 \cdot 150}{3400 / 3,24 + 4 \cdot 150 + 1,3(4+1)174} = 4,32$$

$$\% 102 \text{ T} = C - (\% \text{ ПФ} + \% \text{ ТЭГ}) = 20 - (7,55 + 4,32) = 8,13,$$

где: С – содержание связующего в составе, %

н – число молей ТЭГа, приходящегося на 1 моль полифурита;

К – коэффициент избытка диизоцианата.

Анализ данных, приведенных в табл. 2 – 5 свидетельствует о том, что оптимальной величиной коэффициента избытка изоцианата К является:

- при соотношении ТЭГ : ПФ = 1 : 1 - 1,2
- при соотношении ТЭГ : ПФ = 2 : 1 - 1,2
- при соотношении ТЭГ : ПФ = 3 : 1 - 1,1
- при соотношении ТЭГ : ПФ = 4 : 1 - 1,1

На рис. 2 графически представлены зависимости механических свойств абразивных составов ( при оптимальной величине коэффициента К ) от количества г/ молей ТЭГ, приходящихся на 1 г/моль полифурита.

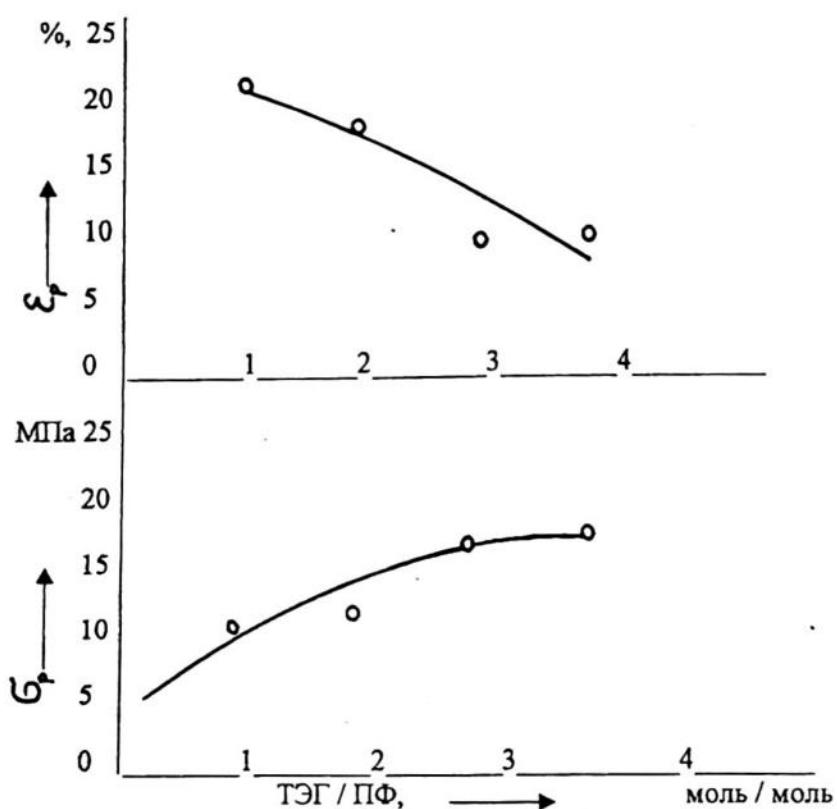


Рис. 2. Зависимость механических характеристик абразивных составов (при оптимальной величине K102 Т) от мольного соотношения ТЭГ: ПФ

**Таблица 2.** Рецептуры и механические характеристики абразивных составов, содержащих в составе связующего ТЭГ и ПФ при их молярном соотношении 1:1

Состав (%) и свойства	ИНДЕКС СОСТАВА		
	20Т - 1 - 1,1	20Т - 1 - 1,2	20Т - 1 - 1,3
Карбид кремния, М-40	56,0	56,0	56,0
Карбид кремния, М-14	24,0	24,0	24,0
Полифурит	13,3	13,0	12,7
ТЭГ	1,9	1,9	1,8
Толуилендиизо- цинат(102Т)	4,8	5,1	5,5
K	1,1	1,2	1,3
P, МПа	8,2	8,6	10,4
p, %	41,0	39,0	23,0

**Таблица 3.** Рецептуры и механические характеристики абразивных составов, содержащих в составе связующего ТЭГ и ПФ при их молярном соотношении 2:1

<b>Состав (%)</b>	<b>ИНДЕКС СОСТАВА</b>		
	<b>И свойства</b>	<b>20T - 2 - 1,1</b>	<b>20T - 2 - 1,2</b>
Карбид кремния, M-40	56,0	56,0	56,0
Карбид кремния, M-14	24,0	24,0	24,0
Полифурит	10,9	10,6	10,4
ТЭГ	3,1	3,0	3,0
Толуилендиизоцинат(102T)	6,0	6,4	6,6
K	1,1	1,2	1,3
P, МПа	5,2	11,6	10,3
p, %	9,0	19,0	23,0

**Таблица 4.** Рецептуры и механические характеристики абразивных составов, содержащих в составе связующего ТЭГ и ПФ при их молярном соотношении 3:1

<b>Состав (%)</b>	<b>ИНДЕКС СОСТАВА</b>		
	<b>и свойства</b>	<b>20T - 3 - 1,1</b>	<b>20T - 3 - 1,2</b>
Карбид кремния, M-40	56,0	56,0	56,0
Карбид кремния, M-14	24,0	24,0	24,0
Полифурит	9,3	9,0	8,7
ТЭГ	4,0	3,9	3,8
Толуилендиизоцинат(102T)	6,7	7,1	7,5
K	1,1	1,2	1,3
P, МПа	17,4	12,2	9,5
p, %	9,0	6,0	4,0

**Таблица 5.** Рецептуры и механические характеристики абразивных составов, содержащих в составе связующего ТЭГ и ПФ при их молярном соотношении 4:1

Состав (%) и свойства	ИНДЕКС СОСТАВА		
	20T - 4 - 1,1	20T - 4 - 1,2	20T - 4 - 1,3
Карбид кремния, М-40	56,0	56,0	56,0
Карбид кремния, М-14	24,0	24,0	24,0
Полифурит	8,1	7,8	7,6
ТЭГ	4,6	4,5	4,3
Толуилендиизоцинат(102T)	7,3	7,7	8,1
К	1,1	1,2	1,3
P, МПа	18,0	15,9	11,7
p, %	10,0	11,0	13,0

Как видно из данных, приведенных в табл. 2 - 5 и на рис. 2, увеличение содержания триэтиленгликоля в двойной смеси гидроксилсодержащих компонентов (ПФ+ТЭГ) приводит к увеличению прочностных характеристик абразивных составов на полиуретановой основе. В наибольшей степени это изменение прочностных свойств заметно при увеличении соотношения ТЭГ: ПФ с 0:1 до 3:1 (σ<sub>p</sub> при этом изменяется от 3,0 до 17,4 МПа). Дальнейшее же повышение соотношения между ТЭГ и ПФ значительно в меньшей степени оказывается на изменении прочностных характеристик абразивных изделий.

Несмотря на то, что увеличение прочностных свойств абразивных изделий при введении в состав полиуретанового связующего триэтиленгликоля сопровождается снижением их деформационных характеристик, абразивный инструмент все же сохраняет свои эластические свойства (p = 10%) даже при соотношении ПФ:ТЭГ равном 1 : 3 и 1 : 4.

#### РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ СВЯЗУЮЩЕГО АБРАЗИВНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА, ПОЛУЧАЕМОГО ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОЛИФУРИТА И ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА

Известно, что физико-механические свойства полиуретанов, полученных по двухстадийной методике, как правило выше, чем у полиуретанов, полученных

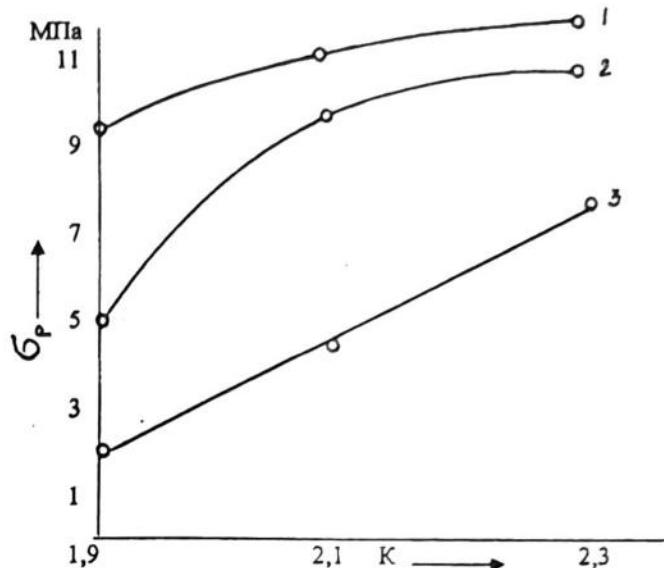


Рис. 3. Зависимость предела прочности при растяжении ( $\sigma_p$ ) наполненных полиуретановых составов от величины коэффициента избытка диизоцианата (K) при синтезе форполимера

- 1 - соотношение ФП : Диамет "X" – 1,0 : 0,8  
2 - соотношение ФП : Диамет "X" – 1,0 : 1,0  
3 - соотношение ФП : Диамет "X" – 1,0 : 1,2

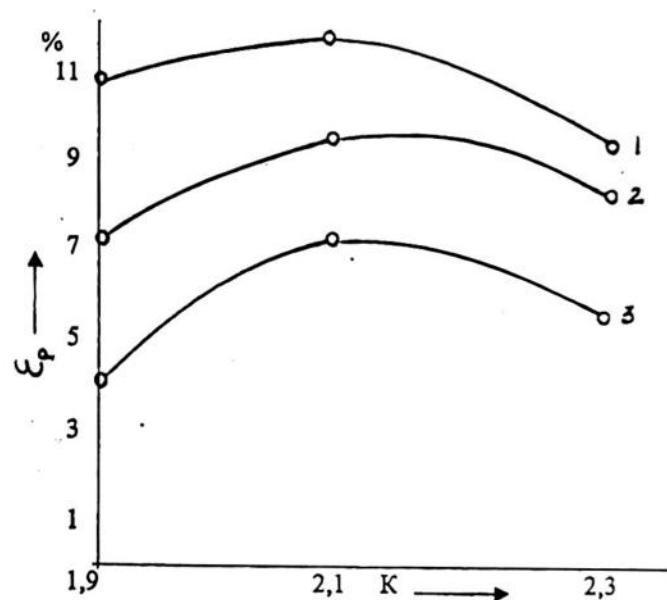


Рис. 4. Зависимость величины относительного удлинения ( $\epsilon_p$ ) при растяжении наполненных полиуретановых составов от величины коэффициента избытка диизоцианата (K) при синтезе форполимера

- 1 - соотношение ФП : Диамет "X" – 1,0 : 0,8  
2 - соотношение ФП : Диамет "X" – 1,0 : 1,0  
3 - соотношение ФП : Диамет "X" – 1,0 : 1,2

из тех же компонентов по одностадийному методу. В связи с этим были проведены исследования по оптимизации состава форполимера на основе полиуретана и толуилидендиизоцианата 102 Т. При этом в качестве отвердителя форполимеров использовался диамет X, а в качестве критерия оценки качества полиуретана - прочностные характеристики абразивного состава на основе полиуретанового связующего и карбида кремния (смесь фракций М-50 с величиной зерна 50 мкм и М-14 при их соотношении, соответственно, 70:30).

Задача оптимизации состава форполимера состояла в определении оптимального коэффициента избытка толуилидендиизоцианата (определенного мольным соотношением между толуилидендиизоцианатом и полифурилом), обеспечивающего достижение максимальной прочности полиуретанов, а, следовательно, абразивных составов на их основе.

В табл. 6 приведены рецептуры композиций для получения исследуемых полимеров, а в табл. 7 - 9 - рецеп-

туры наполненных полиуретановых составов и результаты определения их механических характеристик при испытании на растяжение.

На рис. 3 – 4 графически показана зависимость механических свойств наполненных полиуретановых составов от величины коэффициента избытка толуилендиизоцианата при синтезе форполимера.

**Таблица 6.** Рецептуры форполимеров

<b>Состав ( % ) и характеристики</b>	<b>Индекс форполимера</b>		
	<b>ФП – 1,9</b>	<b>ФП – 2,1</b>	<b>ФП – 2,3</b>
Полифурит ( % OH = 3,33 )	75,5	73,6	71,8
Толуилендиизоцианат ( 102 Т )	24,5	26,4	28,2
Соотношение 102 Т : ПФ, моль / моль	1,9 : 1,0	2,1 : 1,0	2,3 : 1,0
Коэффициент избытка дизоцианата, K	1,9	2,1	2,3

**Таблица 7.** Рецептуры и свойства наполненных составов на основе форполимера ФП-1,9

<b>Состав ( % ), свойства</b>	<b>Номера состава</b>		
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Карбид кремния 64С – М50	49,0	49,0	49,0
Карбид кремния 64С – М14	21,0	21,0	21,0
Форполимер ФП – 1,9	25,95	25,10	24,31
Диамет "Х"	4,05	4,90	5,69
Соотношение ФП-1,9 : Диамет "Х", моль / моль	1,0 : 0,8	1,0 : 1,0	1,2 : 1,0
P, Мпа	9,65	5,10	2,16
p, %	9,6	6,9	3,9

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЦЕПТУР АБРАЗИВНЫХ ИНСТРУМЕНТОВ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИУРЕТАНОВОГО СВЯЗУЩЕГО**

**Таблица 8.** Рецептуры и свойства наполненных составов на основе форполимера ФП-2,1

Состав ( % ), свойства	Номера состава		
	4	5	6
Карбид кремния 64С – М50	49,0	49,0	49,0
Карбид кремния 64С – М14	21,0	21,0	21,0
Форполимер ФП – 2,1	25,95	25,10	24,31
Диамет “Х”	4,05	4,90	5,69
Соотношение ФП-2,1 : Диамет “Х”, моль /моль	1,0 : 0,8	1,0 : 1,0	1,2 : 1,0
Р, МПа	11,57	10,1	4,83
ρ, %	12,0	9,8	7,5

**Таблица 9.** Рецептуры и свойства наполненных составов на основе форполимера ФП –2,3

Состав ( % ), свойства	Номера состава		
	7	8	9
Карбид кремния 64С – М50	49,0	49,0	49,0
Карбид кремния 64С – М14	21,0	21,0	21,0
Форполимер ФП – 2,3	25,95	25,10	24,31
Диамет “Х”	4,05	4,90	5,69
Соотношение ФП-2,3 : Диамет “Х”, моль /моль	1,0 : 0,8	1,0 : 1,0	1,2 : 1,0
Р, МПа	11,64	11,30	7,51
ρ, %	9,3	8,7	5,8

Анализ данных, приведенных в табл. 7 - 9 и на рис. 3-4 показывает, что увеличение коэффициента избытка диизоцианата при синтезе форполимера с 1,9 до 2,3 сопровождается закономерным повышением прочностных свойств полиуретановых абразивных составов, а наибольшими деформационными свойствами характеризуются составы, соответствующие значению К, равному 2, 1. При этом оптимальным соотношением между форполимером и его отвердителем (в частности, диаметром "Х") является 1,0 : 0,8, что свидетельствует о том, что для достижения прочностных и одновременно эластических характеристик полиуретановых составов необходим определенный избыток форполимера по отношению к его отвердителю.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ АБРАЗИВНЫХ ИНСТРУМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ И ПОЛИУРЕТАНОВЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Эксплуатационные свойства абразивного инструмента на полиуретановой основе характеризовались результатами определения шероховатости поверхности различных металлов и их сплавы ( $R_a$ ), измеряемой после их обработки исследуемыми инструментами.

Исследования проводились в АО «ВНИИАШ» для абразивных кругов диаметром 125 мм, высотой 20 мм с посадочным отверстием 32 мм. Рецептуры кругов, отличающиеся содержанием триэтиленгликоля в составе полиуретанового связующего, полученного по одностадийному методу, приведены в табл. 10. Здесь же приведены результаты определения величины  $R_a$  ряда металлов, шлифование которых проводилось на станке ЗД642В при скорости вращения круга 2240 об/мин, что соответствует окружной рабочей скорости раб.= 14,6 м/с.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследованные абразивные круги могут быть успешно использованы на финишных операциях шлифования различных металлов и их сплавов. При этом их шлифовальные свойства находятся на одном уровне с аналогичными свойствами кругов, содержащих в качестве связующих другие синтетические каучуки. Однако большая механическая прочность полиуретановых инструментов, содержащих в своем составе ТЭГ, позволяет использовать их при более высокой скорости вращения. Так, если по данным АО «ВНИИАШ», вулканитовые абразивные круги могут быть использованы при окружной скорости вращения не превышающей 20-25 м /с, то исследованные круги на основе полиуретанового связующего являются работо-

способными (в зависимости от соотношения в их составе триэтиленгликоля и полифурита) при окружной рабочей скорости от 30 до 50 м/с, что позволяет в значительной степени повысить производительность труда на финишных операциях обработки различных материалов.

**Таблица 10.** Результаты исследования эксплуатационных свойств абразивных инструментов на полиуретановой основе

Состав, свойства	Индекс состава			
	20ПФ-1,3	20Т-1-1,2	20Т-2-1,2	20Т-4-1,1
Карбид кремния 64С – М40	56,0	56,0	56,0	56,0
Карбид кремния 64С – М14	24,0	24,0	24,0	24,0
Полифурит	16,4	13,0	10,6	8,1
Триэтиленгликоль (ТЭГ)	-	1,9	3,0	4,6
Толуилидендиизоцианат 102Т	3,6	5,1	6,4	7,3
ТЭГ : ПФ, моль/моль	-	1 : 1	2 : 1	4 : 1
Коэффициент избытка 102Т	1,3	1,2	1,2	1,1
Ra, мкм, для:				
Меди	0,182	0,156	0,109	0,179
латуни 162	0,261	0,176	0,079	0,143
титана ОТ 4	0,358	0,287	0,149	0,675
нержав. стали 1Х18Н10Т	0,241	0,240	0,154	-
Алюминия	0,359	0,389	0,492	0,652

## ВЫВОДЫ

- На основе карбида кремния и полиуретана, полученного при взаимодействии полифурита с толуилидендиизоцианатом 102 Т, разработаны рецептуры абразивного инструмента, работоспособного при окружной скорости вращения, не превышающей 20-25 м/с.

2. Показана возможность регулирования в широких пределах прочностных характеристик абразивных инструментов на основе полиуретановых связующих путем ввода в их состав низкомолекулярных гликолов (ди- и триэтиленгликолов).
3. Разработаны рецептуры абразивных инструментов, содержащих в составе полиуретановых связующих полифурит, низкомолекулярные гликоли (ТЭГ) и толуилендиизоцианат 102 Т, характеризующиеся повышенной механической прочностью и работоспособностью при окружной скорости вращения до 50 м / с.
4. Определена оптимальная рецептура форполимера на основе полифурита и толуилендиизоцианата 102 Т

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудасов Г.А. Абразивные материалы и инструменты. Л.: Машиностроение, 1967.
2. Щеголев И.А. Эластичные абразивные и алмазные инструменты. Л.: Машиностроение, 1977.
3. Гаршин А.П. Абразивные материалы. Л.: Машиностроение, 1983.
4. Эфрос М.Г. Миронюк В.С. Современные абразивные инструменты. Л.: Машиностроение, 1987.

---

**SUMMARY.** Methods of the properties regulation of abrasive materials which are created by the cross-linking of compositions consisting from the silicium carbide fine powders and the polyurethane binder containing low molecular glycols.

---

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УЛЬТРАТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

М.М.БРЖЕЗИНСКАЯ, Е.М.БАЙТИНГЕР, В.И.КОРМИЛЕЦ\*

Государственный Педагогический Университет, Челябинск, Россия

\*Физико-технический Институт УрО РАН, Ижевск, Россия

---

**АННОТАЦИЯ.** С помощью метода FP-LMTO исследованы спектры разной природы (оже-электронные, рентгеновские эмиссионные, фотоэлектронные) углеродных ультратонких зигзагообразных нанотрубок и графенового листа. Проведено сопоставление с экспериментом. Обсуждаются причины существенного изменения формы спектров при изменении диаметра нанотрубок. Главной из них является влияние гибридизации валентных электронов.

---

Предсказание эмиссионных характеристик углеродных нанотрубок очень важно для целей их диагностики, особенно во время, сопутствующее синтезу, а также на последующих технологических стадиях. По этой причине в данном исследовании предпринята попытка вычисления оже-электронных, рентгеновских эмиссионных и фотоэлектронных спектров ультратонких углеродных нанотрубок. Сравнение результатов производилось с вычислениями других авторов [1], спектрами, полученными на тест-объекте, которым в данной работе выступал монослой графита, часто называемый графеновым листом. Где это возможно проведено сопоставление с экспериментом.

Моделировались зигзагообразные (3,3) и (4,4) нанотрубы, диаметры которых составляют 4.16 и 5.46 Å, соответственно. Количество гексагонов по периметру трубок равно в первом случае 6, во втором - 8. Ось z выбрана вдоль оси трубы, а ось x - по радиусу внутрь трубы.

Расчёт энергетических зон нанотрубки выполнен самосогласованным методом линейных маффин-тин орбиталей с «полным» потенциалом, описанном в [2] (аббревиатура FP-LMTO). Метод основывается на теории функционала плотности и относится к разряду «первопринципных» методов. Обменно-

корреляционный потенциал выбран в приближении локальной плотности (LDA) в форме Сеперли-Алдера [3] с параметризацией по Педью-Цунгеру [4].

Подробно детали расчётной схемы приведены в [5].

Предварительно были проведены также расчеты зонной структуры графенового листа, являющегося, как это было отмечено выше, тест-объектом.

a). **Оже-спектры.** Интенсивность оже-спектра пропорциональна свёртке валентных состояний, а также сечению оже-процесса [6].

Интегральный оже-спектр вычислен

$$I(E) = |M_{ss}|^2 (N_s * N_s) + 2|M_{sp}|^2 \cdot (N_s * N_p) + |M_{pp}|^2 (N_p * N_p), \quad (1)$$

где  $N_s$  и  $N_p$  - парциальные плотности s и p состояний, \* - означает операцию свёртки.

В проведённых нами расчётах сечения оже-процесса для разных групп валентных электронов атома углерода выбраны следующим образом [7]:

$$|M_{pp}|^2 = 1, \quad |M_{ps}|^2 = 0.5, \quad |M_{ss}|^2 = 0.8 \quad (2)$$

б). **Рентгеновские эмиссионные спектры.** С учётом оптических правил отбора и поляризации характеристического излучения эмиссионный спектр определяется лишь парциальной плотностью p-состояний в валентной зоне. Вероятность выхода фотонов (которая для углерода, кстати, почти в 100 раз меньше, чем вероятность оже-процесса) не меняет формы эмиссионной полосы, простирающейся в интервале длин волн 4.3–4.7 нм. Вследствие этого распределение интенсивности в эмиссионном спектре отождествлялось с аналогичным распределением  $N_p(E)$ .

в). **Фотоэлектронные спектры.** Энергетическую зависимость интенсивности фотоэлектронного спектра представим в следующем виде:

$$I(E) = \sum_{p,s} |M_\alpha|^2 \cdot N_\alpha(E), \quad (3)$$

где:

$$N_\alpha(E) = \int_E \left| C_\alpha \right|^2 \cdot \delta(E_{f\alpha} - E_{1\alpha} - \hbar\omega), \quad (4)$$

$|M_\alpha|^2$  - атомное сечение ионизации  $\alpha$ -электрона.

Самым существенным осложнением при использовании (3) для синтезирования фотоэлектронного спектра, опираясь на данные зонных расчётов, является правильный учёт гибридизации валентных электронов. Этот вывод важно подчеркнуть именно в связи с исследованием нанотрубок, графеновый лист в которых существенно искривлён. В этом случае обычная для графита  $sp^2$  гибридизация валентных электронов может нарушаться, приводя к изменениям в  $|M_\alpha|^2$  и  $N_\alpha(E)$ :

$$I(E) = N_\pi(E) + \sum_i N_{\sigma_i}(E) \cdot Q_{h_i}, \quad (5)$$

где:  $Q_{h_i} = \frac{\left| M_{\sigma_i} \right|^2}{\left| M_\pi \right|^2}$  - относительное сечение гибридных орбиталей,

Варьирование относительного сечения гибридной орбитали  $Q_{h_i}$  в разумных пределах может обеспечить учёт кроме различной гибридности фотоэлектронов, также и некоторые электронные корреляции, проявляющиеся в реальном фотоэффекте [8].

Коэффициенты  $Q_{h_i}$ , зависящие от энергии  $h\nu$  инициирующего излучения, приведены в таблице 1. Оптический интервал 30-200 эВ выбран, поскольку именно в этой области энергий сечения фотоэмиссии ещё достаточно велики, но хорошо наблюдаются как состояния р-типа, так и состояния s-типа (см. таблицу 1). Как видно из таблицы 1, для тест-объекта относительные сечения  $Q_{h_i}$  не существенно изменяются для р-волновых функций с ростом  $h\nu$ , но существенно возрастает сечение фотоионизации s-состояний.

На рис.1 представлены основные результаты проведённых расчётов: дифференциальные оже-спектры углеродных нанотрубок и графенового листа. Здесь же (спектр 5) для сравнения приведён экспериментальный оже-спектр монослойной плёнки, выращенной на поверхности иридия [9], и экспериментальный спектр алмаза (спектр 1) [10]. Отрицательный большой выброс в дифференциальных спектрах обусловлен областью крутого подъёма самосвёртки  $N_p * N_p$  и некоторым вкладом  $\pi$ -состояний ( $N_\pi * N_\pi$ ).

**Таблица 1.** Относительные сечения фотоионизации  $Q_{h_i}$  валентных электронов при трёх энергиях фотонов ( $Q_\pi=1$ )

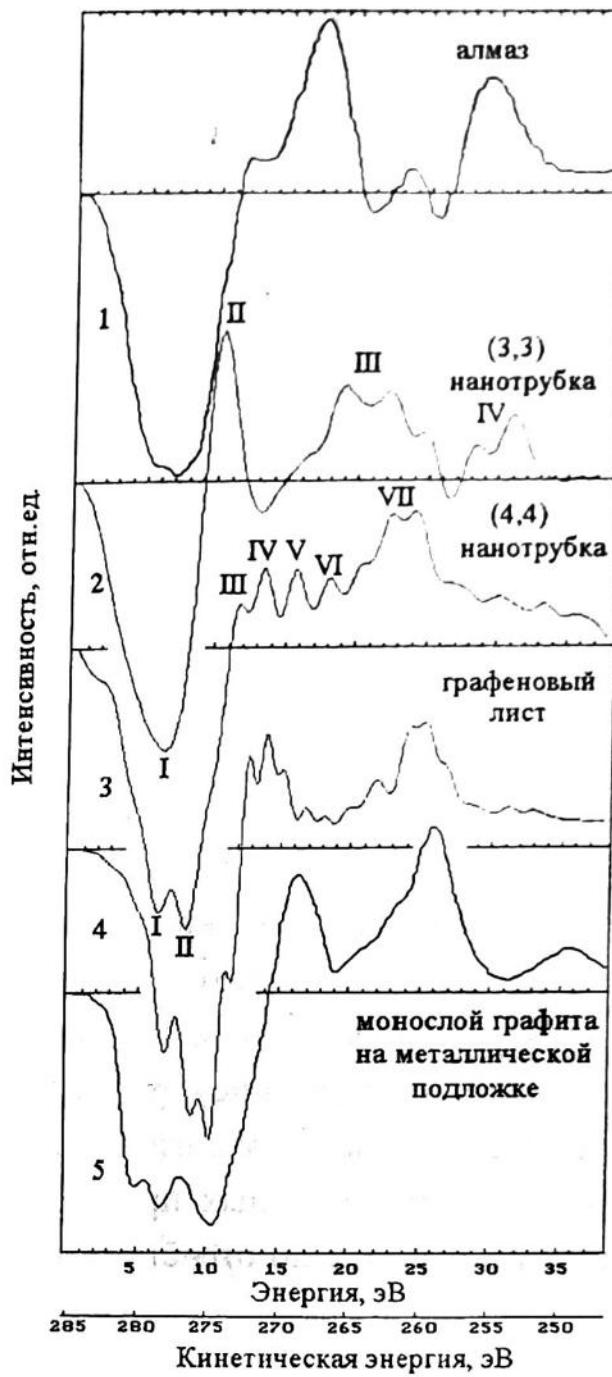
Обозначение зон	Энергия фотонов, эВ		
	30-40	100	200
$Q_{\sigma_1}$	0	1,5	6
$Q_{\sigma_2}$	2	2	2
$Q_{\sigma_3}$	2	2	2

В этой части спектра следует признать совпадение расчётных (спектр 4) и экспериментальных результатов хорошим. Для тест-объекта неплохим является также соответствие опыта и расчёта для области больших энергий связи (или меньших кинетических энергий). Два положительных максимума при ~15 и 22 эВ (270 и 263 эВ) воспроизводятся в расчётах. Расчётный спектр 4 содержит ещё и тонкую структуру (например, видно расщепление максимума при энергии связи 15 эВ), которая не проявляется на опыте, возможно, из-за экспериментальных трудностей. Наличие богатой тонкой структуры в расчётном спектре 3 также связано с точностью вычислений. По нашему мнению, эта тонкая структура может быть обнаружена в эксперименте.

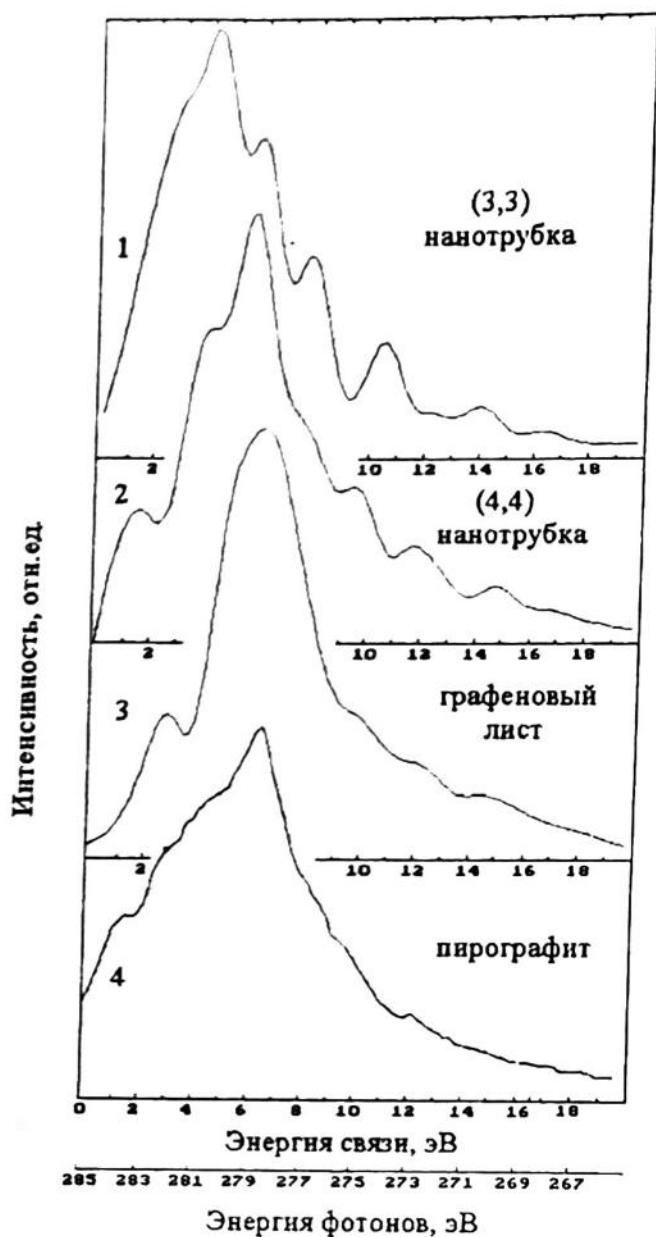
Сопоставим расчётные оже-спектры (3,3) и (4,4) нанотрубок (спектры 3 и 4). Как видно из рис.1, данные два спектра существенно отличаются друг от друга. Отличительной особенностью является тот факт, что в оже-спектре (3,3) нанотрубки не наблюдается расщепление главного отрицательного минимума: он не имеет ни сателлитных пиков, ни наплы whole.

Таким образом, форма оже-спектров нанотрубок оказывается чувствительной к их диаметру. При этом схожесть спектра (4,4) нанотрубки с аналогичным спектром графенового листа свидетельствует, что эта зависимость от диаметра не монотонна. Скорее всего эту особенность можно объяснить тем, что существует некоторый критический диаметр, близкий по величине к диаметру (3,3) нанотрубки.

На рис.2 представлены рентгеновские эмиссионные спектры (3,3) (спектр 1) и (4,4) (спектр 2) нанотрубок, которые для идентификации сопоставлены не только с таковым, полученным для тест-объекта (спектр 3), но также и с экспериментальным спектром для пирографита (спектр 4), взятым из работы [11].



**Рис. 1.** Дифференциальные оже-спектры углерода: 1) в алмазе (эксперимент); 2-3) на нанотрубках (3,3) и (4,4), соответственно; 4) графеновом листе; 5) монослое углерода на иридиевой подложке (эксперимент).



**Рис. 2.** Расчетные (1-3) и экспериментальный (4) эмиссионные спектры (3,3), (4,4) нанотрубок, графенового листа и пирографита. Нулевая энергия связи соответствует энергии Ферми.

По горизонтальной оси сопоставление проведено так, чтобы энергия характеристического фотона в 285 эВ совмещалась с нулевым значением энергии связи, соответствующей энергии Ферми. Как видно из рис.2, отличие расчётной кривой, полученной нами для тест-объекта, и экспериментальной кривой не-

значительно. Однако, в случае расчётной кривой хорошо просматривается экстремум при энергии связи 2.5 эВ, который на экспериментальной кривой возможно смешён в область меньших энергий связи приблизительно на 0.5 эВ. Эмиссионный спектр (4,4) нанотрубки похож с небольшими особенностями на экспериментальный и расчётный спектр графита.

Расчётный эмиссионный спектр (3,3) нанотрубки, представленный на рис.2 (спектр 1), существенно индивидуален. В отличие от трёх других эмиссионных кривых у этого спектра не наблюдается плавного спадения в области больших энергий связи (или малых энергий характеристических фотонов). Наблюдаются три явных максимума при энергиях 6, -8 и -10 эВ.

Из рис.2 можно проследить ещё одну закономерность: смещение главного максимума в спектрах в область больших энергий при переходе от трубы малого диаметра к графеновому листу.

Результаты расчётов фотоэлектронных спектров представлены на рис.3,4. Расчётные спектры для графенового листа на рис.3 сопоставлены с экспериментальными результатами для монокристалла графита, взятыми из работы [12], где в качестве источника фотонов использовалось синхротронное излучение. Верхний спектр соответствует энергии возбуждающих квантов 200 эВ, средний - 100 эВ и нижний - 30-40 эВ. Статистическая обработка экспериментальных спектров сводилась лишь к линейному вычитанию фона неупруго рассеянных фотоэлектронов. По шкале абсцисс отложены значения энергии связи. При этом экспериментальные результаты относительно расчётных пришлось сместить на 2 эВ в сторону меньших энергий связи. За начало отсчёта, как и раньше, взят уровень Ферми. Отметим общее хорошее согласие формы расчётных и экспериментальных фотоэлектронных спектров (ФЭС), а также относительных интенсивностей основных максимумов в них.

В нижнем спектре, представленном на рис.3 и соответствующему энергии возбуждения 30-40 эВ, отсутствует заметная структура в интервале энергий связи, превышающем 12 эВ, хотя в опытном спектре таковая присутствует. Она малоинтенсивна, однако хорошо различима. Это связано с тем обстоятельством, что в данной спектральной области, соответствующей фотоэффекту со дна валентной зоны, локализованы в основном s-подобные электронные состояния, сечения фотоионизации которых малы (см. табл.1).

Увеличение энергии возбуждения до 100 эВ (средняя часть рис.3) и 200 эВ (верхняя часть) существенно видоизменяет форму спектральных кривых, так

что значительно становится вклад  $\sigma$ -составляющей. Исходя из результатов, представленных на рис.3, можно заметить характерную закономерность: по мере возрастания энергии инициирующего излучения происходит увеличение относительной интенсивности части спектра, заключённой в интервале энергий от 15 до 20 эВ.

Теперь обратимся к рис.4, на котором представлены расчётные ФЭС спектры (3,3) нанотрубки. Фотоэлектронные спектры (4,4) нанотрубки сходны со спектрами тест-объекта. Спектры (3,3) нанотрубки (рис.4), имеющей меньший диаметр, существенно отличается от аналогичных спектров тест-объекта.

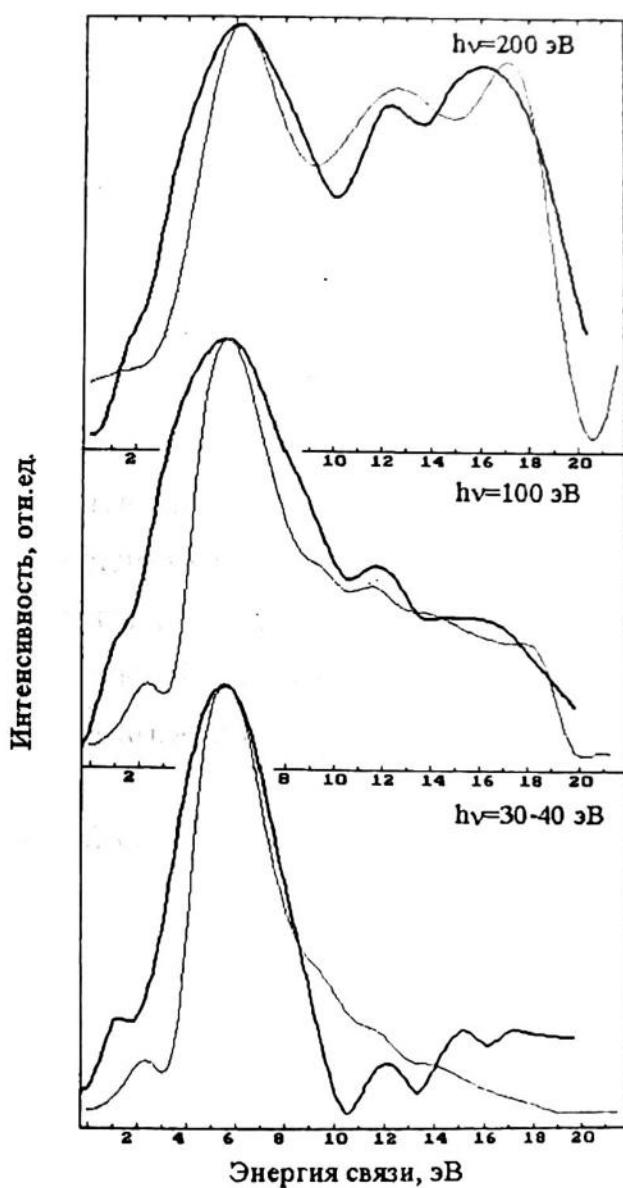


Рис.3. Расчетные (тонкая линия) и экспериментальные фотоэлектронные спектры графенового листа при разных энергиях возбуждающих фотонов.

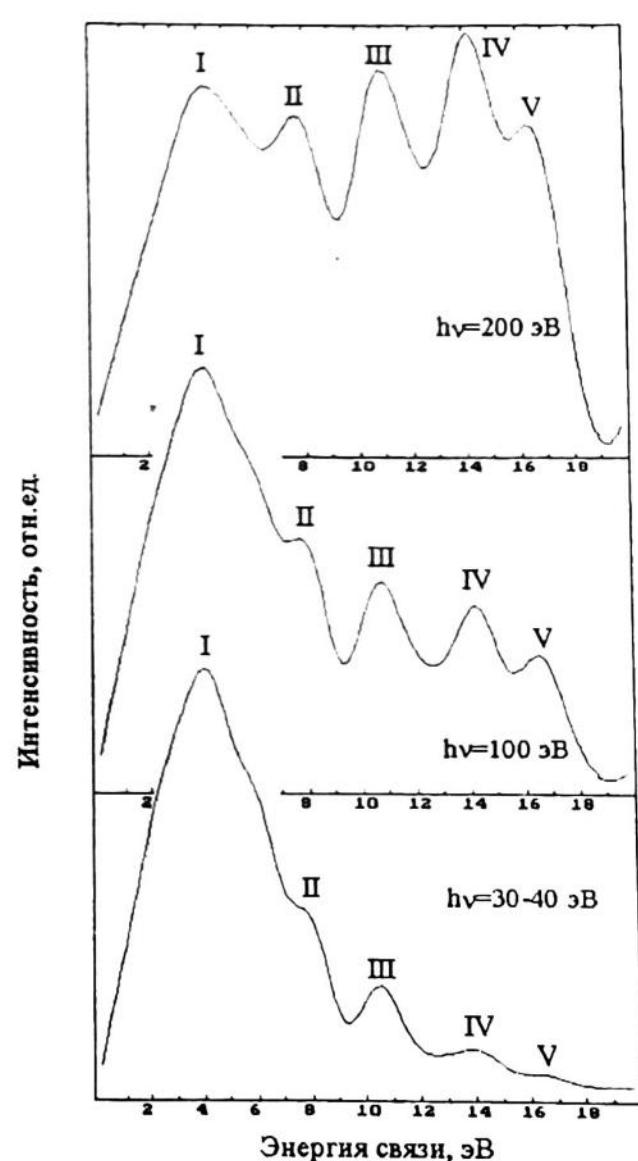


Рис.4. Расчетные фотоэлектронные спектры (3,3) нанотрубки при разных энергиях инициирующего излучения.

Прежде всего это относится к области малых энергий, где максимумы обусловлены только  $\pi$ -состояниями. Самый интенсивный максимум смещён в область больших энергий связи. Если в случае (3,3) нанотрубки этот максимум расположен при энергии 4 эВ, то в случае (4,4) нанотрубки - при энергии 5,5 эВ, а у графенового листа - при 6 эВ.

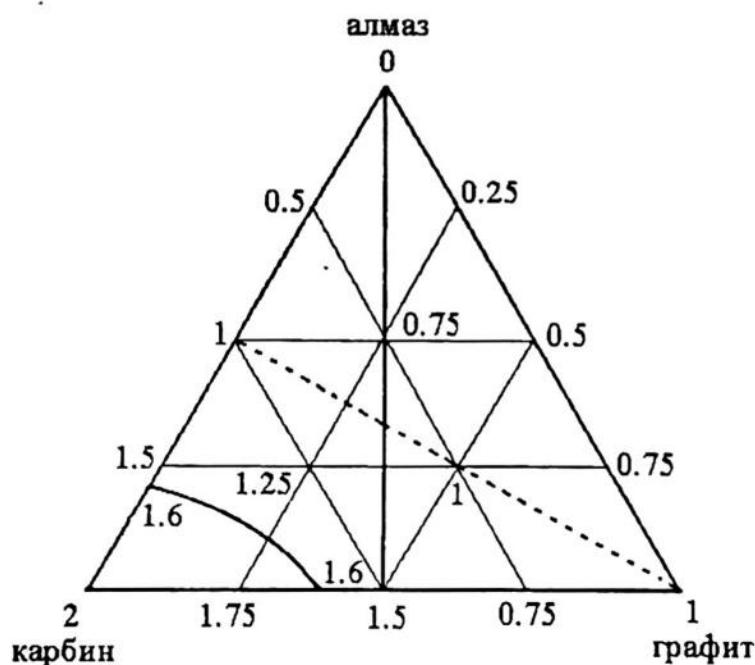
Для удобства анализа в таблице 2 собраны сведения о максимумах в фотоэлектронных спектрах тест-объекта и нанотрубок. Сопоставление показывает, что с увеличением диаметра трубы, а следовательно с уменьшением кривизны поверхности графенового листа, из которого она получена, происходит смещение положения максимумов в сторону больших энергий связи. И очень характерным в этом случае является тот факт, что в случае (3,3) нанотрубки, радиус которой по предположению меньше критического, отсутствует максимум I.

При соотнесении плотностей одноимённых s или p состояний с полной плотностью состояний, было установлено, что для (3,3) и (4,4) нанотрубок формула, определяющая гибридизацию атомных орбиталей, имеет вид  $S^{1/4} p_z^1 p^{1/6}$ . Под p подразумевается суммарный вклад  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиталей в общую систему валентных связей. Эти валентные состояния ориентированы радиально и в трубках выполняют роль  $\pi$ -состояний. За счёт изгиба графенового листа  $\pi$ -электроны начинают частично примешиваться к  $\sigma$ -системе. Искривление графенового листа как бы придаёт ему третье измерение. По этой причине уместно вспомнить (см., например [13], с.40), что слой (111) в алмазе также имеет прогибы в виде лунок или ячеек, периодически повторяющиеся в пространстве. Атомы углерода при этом имеют гибридность, выражаемую формулой  $sp^3$ . Вычислен диаметр сферической поверхности, соответствующий этому прогибу: 4.62 Å.

**Таблица 2.** Положение максимумов в фотоэлектронных спектрах графенового листа и нанотрубок

Номер максимума	I	II	III	IV	V	VI
Тест-объект	2,4	5,8	11,8	17,2	-	-
(4,4) нанотрубка	1	5,3	9,2	11,5	14,4	17
(3,3) нанотрубка	-	4	7,6	10,8	14	16,4

Он назван «критическим». Диаметр изучаемой (3,3) нанотрубки ( $4.16 \text{ \AA}^0$ ) меньше «критического», а диаметр (4,4) нанотрубки ( $5.46 \text{ \AA}^0$ ) больше «критического». Возможно, что именно этим и объясняется отличие описываемых в данной работе свойств этих нанотрубок. По этой причине предпринята попытка определения места углеродных нанотрубок в семействе аллотропных форм углерода, используя в качестве критерия классификации тип гибридизации электронов в атоме углерода. Использована трёхкомпонентная схема (см. рис.5), предложенная недавно в [14]. Согласно этой схемы трёхкомпонентной углеродной фазе присущи одновременно черты и графита, и карбина, и алмаза. Каждая сторона равностороннего треугольника на рис.5 соответствует числовой оси  $i_\pi$  ( $i_\pi$  - число  $\pi$ -электронов в атоме). При этом внутренняя часть треугольника как раз и отвечает ситуации, когда атому одновременно присущи черты трёх аллотропных форм. Например, пунктир на рис.1 ( $i_\pi=1$ ) соответствует не только фазовому состоянию графита, но и некоторым более сложным образованиям. Помня, что число негибридных  $\pi$ -электронов в ультратонких нанотрубках, изученных в данной работе, получено равным 1.6, находим линию внутри треугольника с этим значением (выделена жирно). Она и соответствует фазовому состоянию углеродной среды, состоящей из ультратонких нанотрубок.



**Рис.5.** Схема, поясняющая место углеродных нанотрубок в семействе аллотропных форм углерода. Цифры на схеме соответствуют количеству  $\pi$ -электронов (на атом) в той или иной модификации углерода. Линия со значением  $i_\pi=1.6$  отвечает исследуемым (3,3) и (4,4) нанотрубкам.

По мере увеличения диаметра трубы эта линия должна смещаться в сторону пунктира, соответствующего  $i_{\pi}=1$ .

В качестве заключения отметим следующее: расчётные оже-электронные, рентгеновские эмиссионные и фотоэлектронные спектры ультратонких зигзагообразных нанотрубок видоизменяются в зависимости от их диаметра. При больших диаметрах нанотрубок форма спектров приближается к таковой, свойственной графеновому листу.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дунаевский С.М., Розова М.Н., Кленкова Н.А. Электронная структура графитовых нанотрубок // ФТТ. 1997. Т.39. №6. С.1118-1121.
2. Weyrich K.H. Full-potential linear muffin-tin-orbital method // Phys.Rev.B. 1988. Vol.37, N17. P.10269-10282.
3. Ceperley D.M., Alder B.J. Ground state of the electron gas by a stochastic method // Phys.Rev.Lett. 1980. Vol.45, N 7. P.566-569.
4. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // Phys.Rev. B. 1981. Vol.23, N 10. P.5048-5079.
1. Бржезинская М.М., Байтингер Е.М., Кормилец В.И. Оже и эмиссионные спектры углеродных нанотрубок // ФТТ. 1999. Т.41. Вып.8. С.1515-1518.
6. Кучеренко Ю.Н., Алешин В.Г. Теоретическое распределение интенсивности в оже-спектрах металлов // ФММ. 1982. Т.63. №1. С.4-13.
7. Houston J.E., Rogers J.W., Rye R.R., Hutson F.L., Ramaker D.E. Relationship between the Auger line shape and the electronic properties of graphite // Phys.Rev.B. 1986. Vol.34. N 2. P.1215-1226.
8. Амусья М.Я. Атомный фотоэффект. М.: Наука. 1987. 272 с.
9. Байтингер Е.М., Галль Н.Р., Орлов С.А., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. Исследование электронного строения пиролитического углерода методом оже-электронной спектроскопии // Известия вузов (физика). 1997. № 10. С.84-88.
10. Dement'ev A.P., Petukhov M.N. Comparison of X-ray-excited auger lineshapes of graphite, polyethylene and diamond // Surface and interlayer analysis. 1996. Vol.24. P.517-524.
11. Карасов В.Ю., Шамин С.Н. Применение рентгеновской эмиссионной спектроскопии для исследования углеродных материалов // в кн.: Физические свойства углеродных материалов. Челябинск. 1983. С.65-70.
12. Bianconi A., Hagstrom S., Bachrach R.Z. Photoemission studies of graphite high-energy conduction-band and valence-band states using soft-x-ray synchrotron radiation excitation // Phys.Rev.B. 1977. Vol.16. N 2. P.5543-5548.
13. Цидильковский И.М. Зонная структура полупроводников. М.: Наука. 1978. 328 с.
14. Carbyne and carbynoid structures. Edited by Heimann R.B., Evsyukov S.E., Kavan L. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 1999. 446 p.

**SUMMARY.** Spectra of various nature (Auger-electron, X-ray emission, photoelectron) of carbon ultrafine zigzag nanotubes and graphene sheet have been investigated with the help of FP-LMTO method. The comparison with the experiment has been done. Causes of essential changes of spectra form when the diameter of nanotubes is changed, are discussed. The main of them is the influence of valence electron hybridization.

---

# РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ЭНЕРГОАНАЛИЗАТОРА МАГНИТНОГО СПЕКТРОМЕТРА ВЫСОКОЙ СВЕТОСИЛЫ

Р.А.ХАЗОВА, С.С.САВИНСКИЙ, И.Н.ШАБАНОВА

Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

---

**АННОТАЦИЯ.** Предлагается новый тип энергоанализатора для магнитных спектрометров, позволяющий повысить светосилу и светимость по сравнению с используемыми в настоящее время в  $\pi\sqrt{2}$ -спектрометрами. В предлагаемом энергоанализаторе осуществляется фокусировка электронов в плоскости симметрии прибора, вдоль цилиндрической оси прибора имеет место расфокусировка, в результате на счетчике формируется протяженная область.

---

В магнитных спектрометрах пространственное разделение электронов по энергиям происходит в магнитном поле. Фокусирующее действие магнитного поля характеризуется степенью aberrаций, определяющей основные параметры прибора: разрешающую способность, светосилу, светимость и дисперсию. Поскольку основные характеристики спектрометров определяются видом фокусирующего магнитного поля, то в предлагаемой работе сделана попытка на основе аналитических и численных методов найти вид магнитного поля, на основе которого было бы возможно разработать магнитный спектрометр, имеющий более высокие значения светосилы и светимости по сравнению с существующими магнитными спектрометрами без ухудшения их разрешающей способности. Заметим, что аналогичные исследования проводятся в настоящее время для электростатических спектрометров [1].

Рассматриваются аксиально-симметричные магнитные поля, для которых отличные от нуля компоненты напряженности поля  $H_z$  и  $H_\rho$  являются функциями цилиндрических координат  $\rho$  и  $z$  и определяются через отличную от нуля составляющую векторного потенциала  $A_\phi$ :

$$\begin{aligned} H_z &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial(A_\phi \rho)}{\partial \rho} \\ H_\rho &= -\frac{\partial A_\phi}{\partial z} \end{aligned} \quad (1)$$

Для функции  $A_\phi$  выполняется уравнение [2]

$$\frac{\partial^2 A_\phi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 A_\phi}{\partial \rho^2} + \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \frac{A_\phi}{\rho} \right) = 0. \quad (2)$$

В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением магнитных полей, силовые линии которых обладают зеркальной симметрией относительно плоскости  $z=0$ . В этом случае  $A_\phi$  должна быть четной функцией от переменной  $z$ , для которой запишем следующее разложение по переменной  $z$ :

$$A_\phi(\rho, z) = F_0(\rho) + z^2 F_2(\rho) + z^4 F_4(\rho) + \dots = \sum_{i=0} z^{2i} F_{2i}(\rho); \quad (3)$$

где  $F_{2i}(\rho)$  - произвольные функции переменной  $\rho$ , рекуррентные соотношения между которыми получаются при подстановке (3) в (2):

$$F_{k+2} = -\frac{1}{(k+1)(k+2)} \left[ \frac{\partial^2 F_k}{\partial \rho^2} + \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \frac{F_k}{\rho} \right) \right], \quad (4)$$

где  $k = 2i$ ;  $i = 0, 1, 2, \dots$ .

Рассмотрим случай степенной зависимости компоненты магнитного поля  $H_z$  в плоскости  $z=0$ :

$$H_z|_{z=0} = H_0 \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^\alpha, \quad (5)$$

где  $\rho_0$  - радиус центральной орбиты движения электрона в энергоанализаторе электронного магнитного спектрометра. В этом случае из (1) следует, что в плоскости  $z=0$

$$A_\phi = \frac{H_0 \rho_0}{\alpha + 2} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\alpha+1} \equiv F_0. \quad (6)$$

Используя (4) получим выражения для  $F_2$  и  $F_4$ :

$$F_2 = -\frac{\alpha}{2} \frac{H_0 \rho_0}{\rho_0^2} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\alpha-1};$$

$$F_4 = \frac{\alpha^2(\alpha-2)}{24} \frac{H_0 \rho_0}{\rho_0^4} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\alpha-3}.$$
(7)

В итоге для  $A_\varphi$  имеем

$$A_\varphi = H_0 \rho_0 \left\{ \frac{1}{\alpha+2} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\alpha+1} - \frac{\alpha}{2} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\alpha-1} \left( \frac{z}{\rho_0} \right)^2 + \frac{\alpha^2(\alpha-2)}{24} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\alpha-3} \left( \frac{z}{\rho_0} \right)^4 + \dots \right\}. \quad (8)$$

Формулы (2-5) приведены в нашей работе [3], в которой изучались фокусирующие свойства магнитных полей со степенной зависимостью от координат.

На практике более интересен случай (в смысле экспериментальной реализации прибора), когда компонента  $H_z$  напряженности магнитного поля в плоскости  $z=0$  является полиномом от переменной  $\rho$ :

$$H_z = H_0 \left( 1 + \delta_1 \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} + \delta_2 \left( \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right)^2 + \delta_3 \left( \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right)^3 \dots \right) = H_0 \sum_{i=0} \delta_i \left( \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right)^i, \quad (9)$$

где  $\delta_0 \equiv 1, \delta_1, \delta_2, \delta_3, \dots$  - параметры магнитного поля, при этом из (5) следует  $\delta_1 \equiv \alpha$ . Функцию (9) можно переписать в виде:

$$H_z = H_0 \sum_{i=0} \gamma_i \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^i = H_0 \sum_{i=0} \gamma_i r^i, \quad (10)$$

где коэффициенты  $\gamma_i$  определяются из соотношений:

$$\begin{aligned} \gamma_0 &= \delta_0 - \delta_1 + \delta_2 - \delta_3 + \dots \\ \gamma_1 &= \delta_1 - 2\delta_2 + 3\delta_3 + \dots \\ \gamma_2 &= \delta_2 - 3\delta_3 + \dots \\ \gamma_3 &= \delta_3 + \dots \end{aligned} \quad (11)$$

В этом случае для функций  $F_0, F_2$  и  $F_4$  нетрудно получить следующие формулы:

$$F_0 = H_0 \rho_0 \sum_{i=0} \frac{\gamma_i}{i+2} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{i+1}; \quad (12)$$

$$F_2 = -\frac{H_0 \rho_0}{2} \frac{1}{\rho_0^2} \sum_{i=0} \gamma_i \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{i-1}; \quad (13)$$

$$F_4 = \frac{H_0 \rho_0}{24} \frac{1}{\rho_0^4} \sum_{i=0} i^2 (i-2) \gamma_i \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{i-3}. \quad (14)$$

Подставив (12)-(14) в (2), получим выражение для  $A_\varphi$ -компоненты векторного потенциала:

$$A_\varphi = H_0 \rho_0 \sum_{i=0} \gamma_i \left\{ \frac{1}{i+2} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{i+1} - \frac{i}{2} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{i-1} \left( \frac{z}{\rho_0} \right)^2 + \frac{i^2(i-2)}{24} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{i-3} \left( \frac{z}{\rho_0} \right)^4 + \dots \right\}. \quad (15)$$

Уравнения движения могут быть получены из функции Гамильтона  $H$  для электрона в статическом магнитном поле [4]:

$$H = \frac{p_\rho^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + \frac{1}{2mp^2} (p_\rho + e\rho A_\varphi)^2, \quad (16)$$

которые имеют вид

$$\begin{cases} \dot{p}_\rho = \frac{1}{mp^2} (p_\varphi + e\rho A_\varphi) \left( \frac{p_\varphi}{\rho} - e\rho \frac{\partial A_\varphi}{\partial \rho} \right); \\ \dot{p}_z = \frac{e}{mp} (p_\varphi + e\rho A_\varphi) \frac{\partial A_\varphi}{\partial z}; \\ \dot{p}_\varphi = 0; \\ \dot{\rho} = \frac{p_\rho}{m}; \\ \dot{z} = \frac{p_z}{m}; \\ \dot{\varphi} = \frac{1}{mp^2} (p_\varphi + e\rho A_\varphi). \end{cases} \quad (17)$$

где  $p_\rho$ ,  $p_z$ ,  $p_\varphi$  - составляющие обобщенного импульса;  $\rho$ ,  $z$ ,  $\varphi$  - координаты электрона в цилиндрической системе координат;  $m$  - масса электрона;  $e$  - модуль заряда электрона.

В начальный момент времени значения обобщенных импульсов определяются из следующих формул:

$$\begin{aligned} p_\rho(0) &= mv \cos \psi_z \sin \psi_\rho; \\ p_z(0) &= mv \sin \psi_\rho; \\ p_\varphi(0) &= mp(v \cos \psi_z \cos \psi_\rho - eA_\varphi) \end{aligned} \quad (18)$$

где  $\rho = \rho_0 + \Delta\rho(0)$  – радиальная координата электрона в начальный момент времени;  $\psi_z$  и  $\psi_\rho$  – углы вылета электрона относительно центральной плоскости и касательной к оптической оси прибора соответственно;  $v$  – начальная скорость электрона. Уравнения (17) с начальными условиями (18) численно интегрировались по неявной схеме Эйлера, которая удовлетворяла теореме Лиувилля. Заметим, что исследуемые уравнения (17), имеют два интеграла движения: обобщенный импульс  $p_\phi$  и гамильтониан  $H$ , который равен кинетической энергии электрона. Таким образом, исключая  $p_\phi$  из гамильтониана (16), приходим к задаче о колебании электрона в двумерном потенциале, зависящем от двух переменных  $\rho$  и  $z$ .

По численной схеме (17) была написана программа, позволяющая с большой степенью точности вычислять безразмерные координаты и скорости электрона (точность  $5 \cdot 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-8}$  при  $\tau = 10^{-4} \div 10^{-6}$ ,  $\tau$  – шаг интегрирования по безразмерному времени). Разработанные программы были протестированы на расчете траекторий движения параксиального пучка электронов.

В случае малых углов вылета  $\psi_\rho$  и  $\psi_z$  электрона из точки  $\Delta\rho=0$ ,  $z=0$  имеют место следующие формулы [5]:

$$\begin{aligned}\eta^* &= \frac{3+7\delta_1+4\delta_2}{3(1+\delta_1)^2} \psi_\rho^2 + \frac{1+5\delta_1+4\delta_2}{(1+\delta_1)(1+5\delta_1)} \psi_z^2; \\ \xi^* &= \frac{2(1+5\delta_1+4\delta_2)}{(1+\delta_1)(1+5\delta_1)} \psi_\rho \psi_z;\end{aligned}\quad (19)$$

где  $\eta^* = \Delta\rho/\rho_0$  и  $\xi^* = z/\rho_0$  – относительные отклонения координат электрона в фокальной плоскости прибора.

На рис.1 приведены результаты компьютерного и аналитического расчетов для магнитного поля вида

$$H_z = H_0 (\rho/\rho_0)^{-1/2}, \quad (20)$$

используемого в распространенных в настоящее время электронных магнитных  $\pi\sqrt{2}$ -спектрометрах с двойной фокусировкой ( $\delta_1 = -1/2$ ;  $\delta_2 = 3/8$ ), из которых следует, что результаты, полученные численным интегрированием, и результаты расчета по формуле (19) хорошо согласуются друг с другом.

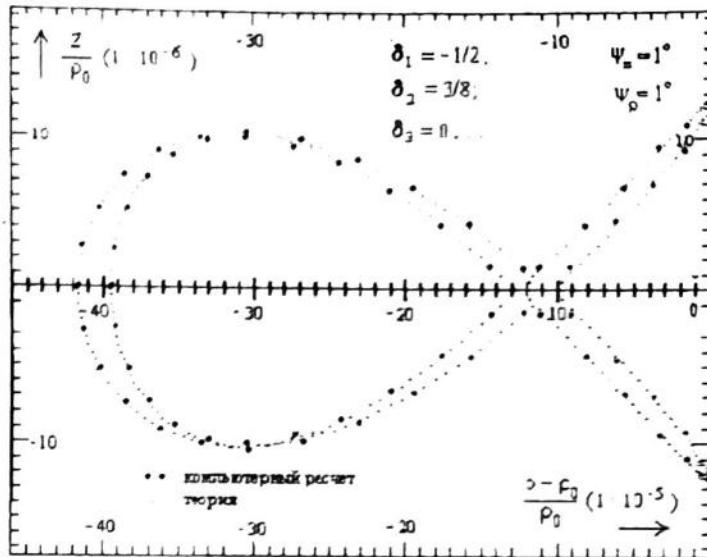


Рис.1. Результаты компьютерного и аналитического расчета фокусных пятен в поле вида (20).

Для повышения светосилы электронного магнитного спектрометра была поставлена задача найти конфигурацию магнитного поля, в котором соотношение величин дисперсии и aberrационного радиального уширения фокусного пятна обеспечивало бы относительное разрешение по энергии, равное  $10^{-4}$ , при более высоких значениях радиальных углов вылета электрона из источника по сравнению с используемыми в настоящее время в  $\pi\sqrt{2}$ -спектрометрах. Для решения данной задачи необходимо было определить значения параметров магнитных полей (9), удовлетворяющие поставленному условию.

Для определения оптимального значения параметра  $\delta_1$  проведем следующие рассуждения. Пусть электрон по пути к фокальной плоскости совершает  $i$  полуколебаний по переменной  $z$  и  $j$  полуколебаний по переменной  $\rho$ ; при этом условие двойной фокусировки электрона выполнится, если параметр  $\delta_1$  будет равен [5]:

$$\delta_1 = -\frac{j^2}{i^2 + j^2}, \quad (21)$$

соответственно полярный угол фокусировки равен

$$\Phi_\rho = \pi \left[ 1 + \frac{\rho_0 H'_z(\rho_0)}{H_z(\rho_0)} \right]^{-\frac{1}{2}} = \frac{\pi}{\sqrt{1 + \delta_1}} \quad (22)$$

и дисперсия

$$D = \frac{2}{1 + \delta_1} . \quad (23)$$

На практике интерес представляют значения  $\delta_1$ , при которых  $\Phi_p < 2\pi$  при одновременном увеличении дисперсии по сравнению с  $\pi\sqrt{2}$ -спектрометром, в котором  $\delta_1 = -1/2$ . Из (21)-(23) следует, что параметр  $\delta_1$  должен удовлетворять неравенству  $\delta_1 \geq -3/4$ , в частности указанные требования улучшения характеристик прибора по отношению к  $\pi\sqrt{2}$ -спектрометру могут быть выполнены при  $\delta_1 = -9/13$  ( $i=1$ ;  $j=3/2$ ), т.е. в поле

$$H_z = H_0 (\rho / \rho_0)^{-9/13} . \quad (24)$$

Заметим, что поле (24) не обеспечивает двойной фокусировки электронов в фокальной плоскости, имеется лишь фокусировка по переменной  $\rho$ , а по переменной  $z$  фокусировки нет.

Изображение точечного источника в поле (24) (см. рис.2а) с координатами  $\Delta\rho=0$ ,  $z=0$  в фокальной плоскости имеет вид отрезков параболы, симметричных относительно центральной плоскости и имеющих некоторое радиальное уширение. При увеличении радиальных углов вылета  $\Psi_\rho$  происходит, во-первых, увеличение радиальной ширины отрезков парабол, соответствующих данному  $\Psi_\rho$ , и, во-вторых, они выгибаются относительно центральной орбиты к оси прибора, что также приводит к увеличению ширины пятна. Полученные результаты показывают, что несмотря на более высокое значение дисперсии в поле (24), величина радиального уширения фокусных пятен в этом поле не позволяет использовать электронные пучки с большой расходностью, что ведет к невозможности повышения светосилы приборов, использующих поле (24).

Для повышения светосилы при сохранении существующего разрешения необходимо оптимизировать коэффициенты разложения (9). Цель указанной оптимизации заключалась в поиске поля, где, во-первых, радиальное уширение фокусных пятен было бы минимальным на всем протяжении по  $z$ ; во-вторых, фокусные пятна имели бы минимальный радиус кривизны.

Поскольку повышение светосилы по сравнению с  $\pi\sqrt{2}$ -спектрометром можно достичь лишь путем увеличения радиальной апертуры пучка, то целесообразно использовать поле (24), в котором значение радиальной координаты электрона в фокальной плоскости не зависит от  $\Psi_\rho$ . Из (19) следует, что в пара-

аксиальном случае при фиксированном  $\delta_1$  значение координат электрона в фокальной плоскости определяются значением коэффициента  $\delta_2$  и радиальное уширение фокусного пятна не зависит от  $\Psi_p$  при  $\delta_2 = -\frac{1}{4}(3 + 7\delta_1)$ , откуда следует, что оптимальным для искомого поля является  $\delta_2 = 6/13$ :

На рис. 2б приведены результаты компьютерных расчетов фокусных пятен в поле (24) с  $\delta_1 = -9/13$  и  $\delta_2 = 6/13$ . Анализ показывает, что они не удовлетворяют поставленной цели, т.к. радиальное уширение фокусных пятен превышает величину радиального смещения пятен при разрешении  $10^{-4}$ .

Для улучшения фокусировки необходимо определить оптимальное значение следующего коэффициента  $\delta_3$ , обеспечивающее минимальное радиальное уширение фокусного пятна. Оптимизация  $\delta_3$  аналитическим методом вызывает большие проблемы, наличие которых было основным сдерживающим фактором в поиске оптимальных фокусирующих полей. Разработанные нами компьютерные программы снимают указанные проблемы и позволяют оптимизировать коэффициенты полиномиального поля (9) третьего и более высоких порядков. В результате компьютерного варьирования коэффициента  $\delta_3$  было получено оптимизированное поле, результаты компьютерных расчетов фокусных пятен в котором приведены на рис. 2в.

Исследование фокусных пятен в найденном оптимизированном поле при различных начальных условиях выявляет высокие фокусирующие свойства указанного поля, которые проявляются в следующем:

- увеличение аксиальной апертуры электронного пучка не оказывает влияния на радиальную ширину фокусных пятен даже в нелинейном случае, что делает возможным использование электронных пучков с аксиальной апертурой, в несколько раз превышающей последнюю в полях другого вида;
- изменение аксиальной апертуры пучка оказывает влияние только на аксиальные размеры фокусных пятен, которые при увеличении  $\Psi_z$  и постоянстве  $\Psi_p$  накладываются друг на друга;
- более высокое значение дисперсии предлагаемого поля позволяет использовать для достижения высокого разрешения электронные пучки с радиальной апертурой, в несколько раз превышающей последнюю в полях другого вида;
- при изменении начальной энергии фокусные пятна с любым значением угловой апертуры сдвигаются без изменения формы параллельно самим себе, что обеспечивает высокую разрешающую способность даже в нелинейном случае.

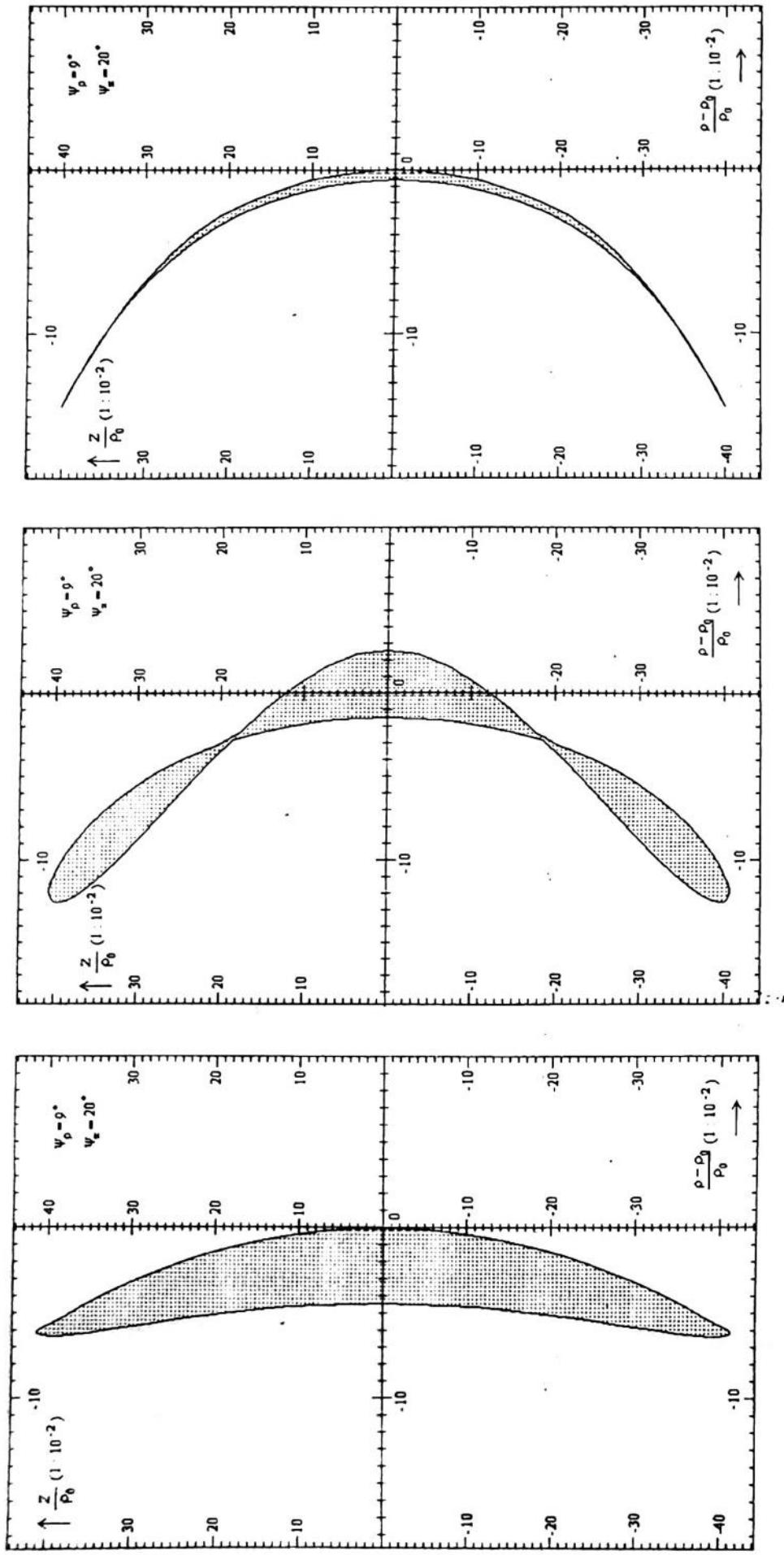


Рис.2. Фокусное пятно электронного пучка апертурой  $\Psi_p \leq 9^\circ$  и  $\Psi_z \leq 20^\circ$  в магнитном поле с углом фокусировки  $\pi\sqrt{13}/2$ :

- поле в виде степенного ряда с  $\alpha \equiv \delta_1 = -9/13$ ;
- оптимизированы  $\delta_1$  и  $\delta_2$ ;
- оптимизированы  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  и  $\delta_3$ .

Значения основных электронно-оптических параметров найденного магнитного поля в сравнении с аналогичными характеристиками поля (20) приведены в таблице I (см. приложение). Как следует из таблицы, при изменении энергии вылета на одну и ту же величину радиальное смещение фокусного пятна в оптимизированном поле в 1,56 раза превышает аналогичное смещение в поле (20), что позволяет без ухудшения разрешения использовать фокусные пятна с большей радиальной шириной. Кроме того, свойства предлагаемого поля позволяют при разрешении  $R_{ab}=10^{-4}$  сфокусировать электронные пучки, радиальная апертура которых в 5 раз больше, что ведет к соответственному увеличению светосилы точечного источника.

В предлагаемом поле величина аксиальных углов не влияет на разрешение прибора в отличие от поля (20), где аксиальный угол ограничен требуемым разрешением ( $\psi_z \leq 12^\circ$  при  $R=10^{-4}$ ). Вследствие этого в предлагаемом поле есть возможность за счет увеличения аксиальной апертуры электронного пучка увеличить светосилу более чем на порядок.

Основной характеристикой фокусирующих свойств магнитного поля является отношение светосилы к aberrационному разрешению. Очевидно, что чем выше этот показатель, тем меньшими сферическими aberrациями обладает магнитное поле. Из графиков на рис.3 можно сделать вывод о фокусирующих свойствах полей, используемых в спектрометрах типа  $\pi\sqrt{2}$  и  $\pi\sqrt{13}/2$ .

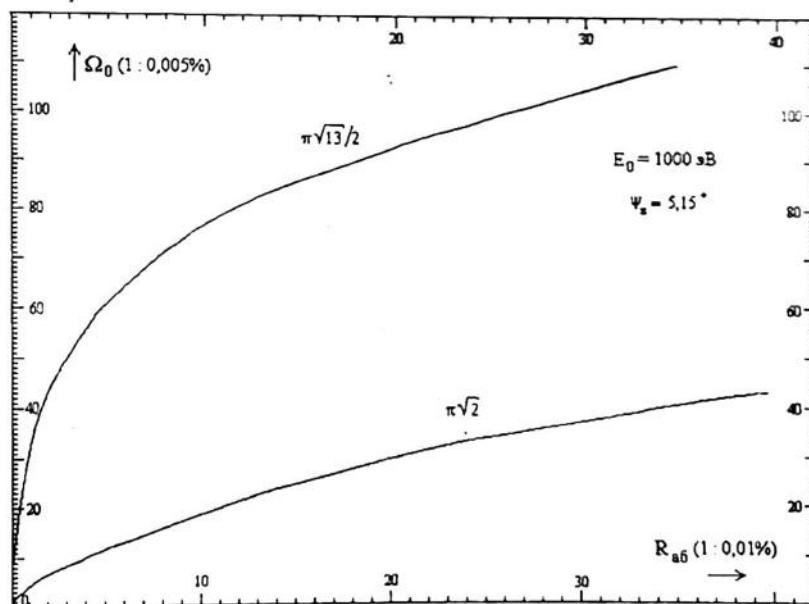


Рис.3. Зависимость между светосилой и разрешением в электронных магнитных спектрометрах типа  $\pi\sqrt{2}$  и  $\pi\sqrt{13}/2$  ( $\psi_z = 5,15^\circ$ ).

Поскольку при одной и той же величине разрешения значение светосилы в предлагаемом поле в несколько раз превышает светосилу в поле (20), то, следовательно, его фокусирующие свойства выше по сравнению с последним. Кроме того, видно, что в нелинейном случае отношение светосилы к разрешению является переменной величиной, зависящей от разрешения; при малом изменении разрешения указанное отношение можно принять за постоянную величину. Заметим, что зависимость между разрешением и светосилой, приведенная на рис.3, является однозначным критерием, характеризующим любое магнитное поле с точки зрения его фокусирующих свойств.

В таблице 2 (см. приложение) приведены сравнительные значения некоторых параметров при базисном разрешении  $1,5 \cdot 10^{-4}$ , которое является наиболее целесообразным для широкого круга современных исследований, и при  $\Psi_z = 6,8^\circ$  (100%) в предлагаемом поле светосила возрастает в 5 раз, а светимость - почти в 3 раза. При использовании в предлагаемом поле высокоапертурных электронных пучков значение светосилы можно увеличить на порядок и выше, а светимость - почти в 8 раз.

Высокое значение светосилы и светимости электронных магнитных спектрометров с предлагаемым фокусирующим полем позволит:

- повысить разрешение, что необходимо для изучения электронной структуры;
- исследовать быстропротекающие процессы в расплавах и твердых телах при циклических воздействиях;
- повысить локальность исследования по поверхности образца;
- уменьшить время проведения экспресс-анализа поверхности.

В целом по работе можно кратко сделать следующие **выводы**:

- Найден вид магнитного поля, позволяющего повысить в несколько раз светосилу и светимость электронных магнитных спектрометров по сравнению с существующими без ухудшения разрешающей способности. Так при разрешении  $10^{-4}$  светосила возрастает в 8-9 раз, а светимость - в 4-5 раз и более.
- Доказана возможность значительного повышения светосилы и светимости электронных магнитных спектрометров без ухудшения их разрешающей способности.

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Голиков Ю.К., Кольцов С.Н., Холин Н.А. //Известия РАН. Серия физическая, 1998. Т.62, №3.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М: Наука, 1987.
3. Морозов Е.А, Савинский С.С., Шабанова И.Н. Энергоанализатор магнитного спектрометра. Вестник удмуртского университета, 1993. Вып.5(1). С.132-141.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. М: Наука, 1987.
5. Зигбан К. Альфа-, бета- и гамма-спектроскопия. М: Атомиздат, 1969. Вып.1. С.116-133.

**SUMMARY.** A new type of energy analyser for magnetic spectrometers allowing to increase luminous intensity and luminosity in comparison with  $\pi\sqrt{2}$ - spectrometers used at present, is offered. In this analyser the electron focusing in the plane of device symmetry is carried out, non-focusing takes place along the cylindrical axis of the device, as a result, an extended area is formed on the counter.

## **ПРИЛОЖЕНИЕ**

**Таблица 1.** Электронно-оптические параметры оптимизированного магнитного поля в сравнении с  $H_z=H_0(\rho/\rho_0)^{-1/2}$

Угол фокусировки	Дисперсия D	Аберрационное разрешение $\Delta E/E$	Смещение фокусного пятна $\Delta_F/\rho_0$ при изменении энергии на $\Delta E$	Максимальный радиальный угол вылета $\Psi_p$	Радиальное уширение фокусного пятна $\Delta_p/\rho_0$	Аксиальный угол вылета $\Psi_z$	Максимальная светосила $\Omega_0$
$\pi\sqrt{13}/2$	6,5	$10^{-4}$	3,25·10 <sup>-4</sup>	3,5°	3,25·10 <sup>-4</sup>	$6,8^\circ^*$	0,231%
			$2\cdot10^{-4}$	0,7°	$2\cdot10^{-4}$	$20^\circ$	0,679%
$\pi\sqrt{2}$	4		3,25·10 <sup>-4</sup>	3,5°	3,25·10 <sup>-4</sup>	$6,8^\circ$	0,046%
			$2\cdot10^{-4}$	0,7°	$2\cdot10^{-4}$	$12^\circ \dagger$	0,081%

\* Используемый в 30-сантиметровом электронном магнитном спектрометре (ФТИ УрО РАН, Ижевск).

† Максимальный в данном поле при данном разрешении.

**Таблица 2.** Сравнительные значения некоторых параметров электронных магнитных спектрометров типа  $\pi\sqrt{2}$  и  $\pi\sqrt{13}/2$ .

Угол фокусировки	Базисное разрешение	Радиальная апертура	Аксиальная апертура	Светосила	Светимость
$\pi\sqrt{2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	100%	100%	100%	100%
			176,5%	176,1%	164,5%
$\pi\sqrt{13}/2$		500%	100%	502,2%	271,5%
			>294%	>1476,1%	>791,6%

# КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И КОНСТРУКЦИИ С РЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ

Е.В. МАТЫГУЛЛИНА, Ю.С. КЛЯЧКИН, Л.Д. СИРОТЕНКО\*,  
А.М. ХАНОВ\*

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

\*Пермский государственный технический университет, Пермь,  
Россия

---

**АННОТАЦИЯ.** Разработана технология получения материалов и конструкций методом экструзии на основе оксидных систем. Получены материалы с регулярной микро- и макроструктурой. Получены и подтверждены экспериментально численные результаты по прогнозированию упругих и прочностных характеристик конструкций с регулярной структурой.

---

Одним из направлений развития современной керамической индустрии является разработка конструкций сложных геометрических форм. Области применения таких конструкций охватывают важнейшие направления прикладного характера, например, создание блочных катализаторов для очистки газовых выбросов, сотовых заполнителей, элементов фильтров. Постоянно растущий интерес отечественных и зарубежных специалистов в этой области связан с решением проблемы создания эффективной технологии производства сотовых крупногабаритных блоков, а также исследований в области формирования структуры этого класса материалов.

Настоящая работа посвящена установлению взаимосвязи структурных и технологических параметров со свойствами керамических материалов и общих физико-механических закономерностей технологического формирования механических свойств вновь разрабатываемых материалов и изделий с регулярной структурой.

Для решения технологических задач по получению керамических материалов с регулярной структурой изготовлен комплекс технологического оборудования, включающий лабораторное, опытно-промышленное оборудование и оснастку. Основой комплекса явилось видоизмененное и доработанное оборудование по переработке высоконаполненных полимерных композиций, использу-

зумое на предприятиях технической химии [1]. На рис.1 представлен общий вид опытно-промышленного плунжерного экструдера.

Недостаточная проработка методов оценки характеристики пластифицированных керамических масс в значительной степени затрудняет разработку технологий получения керамических изделий сложной пространственной формы и свидетельствует о необходимости дальнейшего развития технологических методов и критериев оценки экструдируемой массы при формировании.

С целью выбора критериального условия, обеспечивающего пригодность формовочной массы к экструдированию и высокое качество готовых изделий, исследовались структурно-механические свойства пластифицированных масс [2, 3].

Процесс пластического формования керамических масс, осуществляемый при давлении прессования 0,25 - 3,25 МПа, влажности 18-25% и нормальной температуре, вызывает интенсивное пластическое течение массы, нередко приводящее к нарушению ее как связной структурированной системы и появлению дефектов, снижающих трещиностойкость готового изделия. Поскольку процесс течения пластифицированной массы при экструдировании через фильтры с высокой степенью перфорации тесно связан с реологическими характеристиками керамической массы, то для разработки критерия, гарантирующего качество изделия, был проведен комплекс реологических исследований, включающий теоретический анализ и экспериментальную оценку параметров течения.

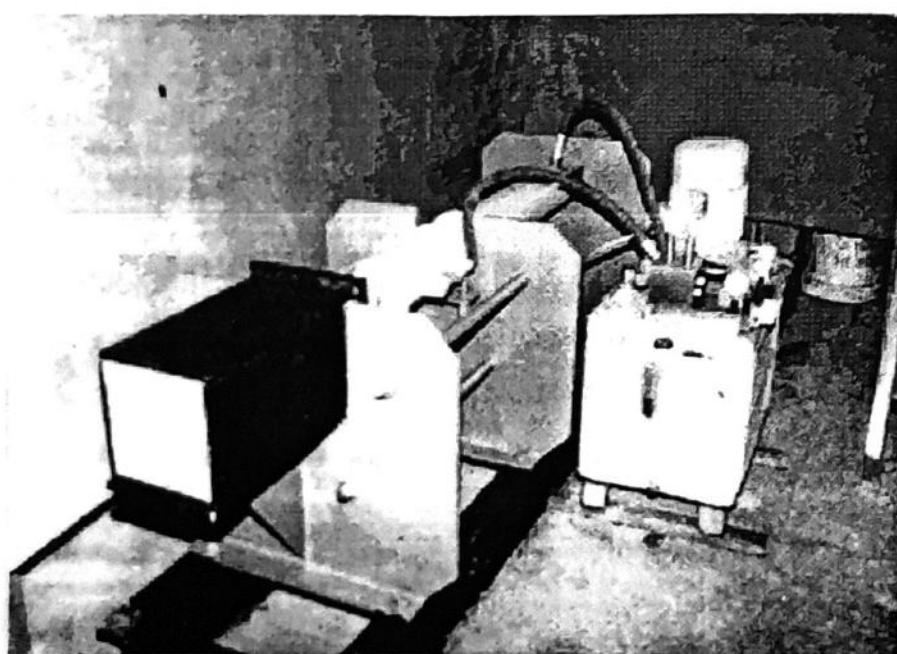


Рис. 1. Технологическое оборудование для получения материалов с регулярной структурой.

На основе метода капиллярной вискозиметрии разработана методика определения основных реологических характеристик и кривой течения исследуемых пластифицированных систем [ 4 ].

Анализ результатов исследований по установлению взаимосвязи между технологическими параметрами экструдирования пластической массы, ее реологическими характеристиками и формовочными свойствами показал, что получение качественных полуфабрикатов с регулярной макроструктурой возможно при значениях напряжения сдвига приготовленной массы в интервалах  $(2-4) \times 10^4$  Па. При напряжении сдвига меньше  $2 \times 10^4$  Па после экструзии решетчатая конструкция не сохраняет форму, происходит ее разрушение вследствие давления верхних слоев конструкции на нижние. При напряжении сдвига больше  $4 \times 10^4$  Па резко увеличивается нагрузка на формообразующий инструмент, становится возможным его разрушение.

Установленные экспериментально пределы интервала возможного изменения сдвиговых напряжений пластифицированных масс использовались при проектировании формообразующего инструмента - перфорированных матриц (рис. 2). При изготовлении сотовых материалов нередко наблюдается недопустимая пластическая деформация перфорированных матриц. Поэтому вопрос о предупреждении их разрушения в процессе экструдирования пластифицированной массы является весьма актуальным. Необходима оценка несущей способности матриц при проектировании технологической оснастки. Расчет на прочность матрицы плунжерного пресса предполагал следующую постановку задачи: определить условия, вызывающие разрушение круговой и прямоугольной (квадратной) правильно перфорированной пластины, свободно опертой по контуру и нагруженной равномерно поперечной нагрузкой [5].

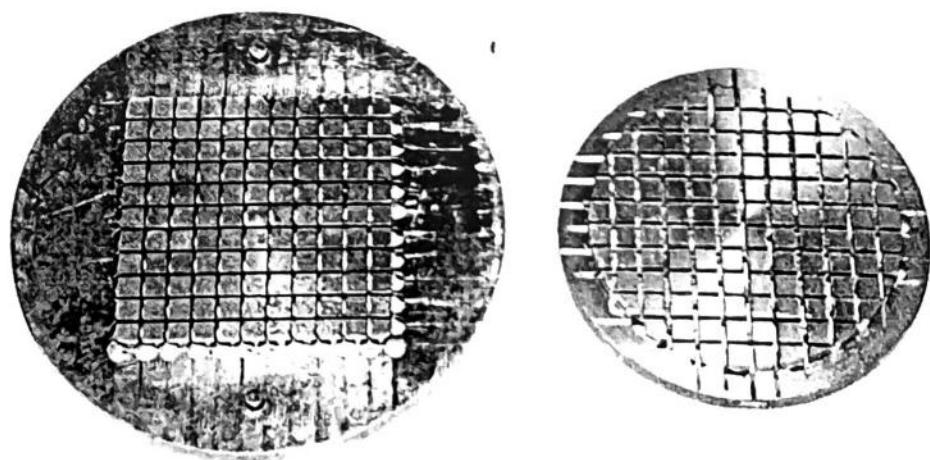


Рис. 2. Формообразующий инструмент.

Решение задачи позволило получить выражение для минимальной толщины перфорированной матрицы, гарантирующей эксплуатацию технологической оснастки без разрушения:

$$h \geq k_f a \sqrt{\tau_w L_k / \Psi \sigma_t D_k}$$

где  $\sigma_t$  - предел текучести материала перфорированной матрицы, МПа;  
 $D_k, L_k$  - ширина стороны и длина рабочей камеры плунжерного пресса, м;  
 $\tau_w$  - напряжение сдвига керамической массы при выдавливании, МПа;  
 $k_f$  - коэффициент формы матрицы, равный  $\sqrt{96(1+\mu)}/\pi^4$  для квадратной матрицы;  $\sqrt{0,375(3+\mu)}$  - для круглой матрицы.

Решение задачи по определению условий, вызывающих разрушение круговой и прямоугольной (квадратной) правильной перфорированной пластины, свободно опертой по контуру и нагруженной равномерной поперечной нагрузкой, показало, что наиболее существенными параметрами, определяющими прочностные характеристики перфорированной матрицы, являются: степень перфорации, напряжение сдвига пластической массы, обуславливающее ее течение, предел текучести материала матрицы.

На рис. 3 представлены зависимости относительной толщины матрицы от степени перфорации  $\Psi$  и величины сдвигового напряжения экструдируемой массы для различных материалов, используемых при изготовлении технологической оснастки. Сплошными линиями показаны результаты расчета для квадратной перфорированной матрицы, пунктирными линиями - для круглой.

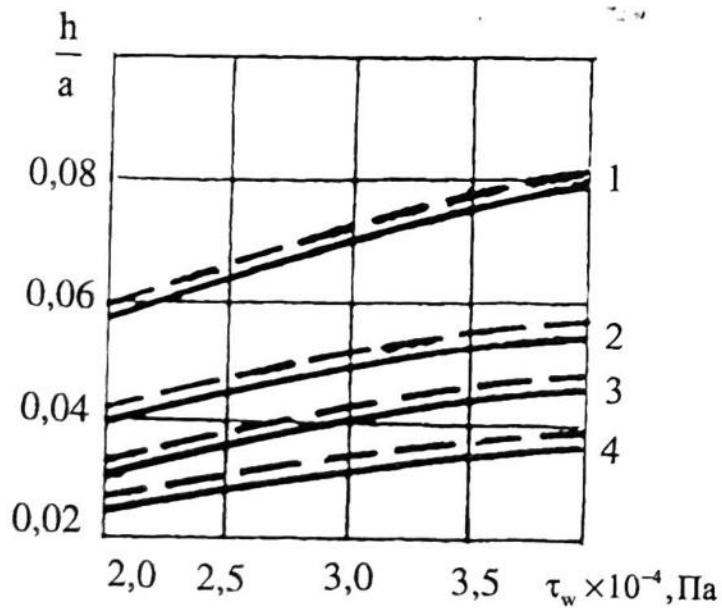


Рис. 3. Зависимость относительной толщины матрицы от сдвигового напряжения пластической массы и коэффициента ослабления напряжений для стали 50:

1 -  $\Psi = 0,1$ ; 2 -  $\Psi = 0,2$ ; 3 -  $\Psi = 0,3$ ; 4 -  $\Psi = 0,4$ .

Таким образом, исследование реологических характеристик масс при экструдировании сотовых материалов позволяет не только определить технологические условия, необходимые для получения изделия, но и рассчитать прочность перфорированных матриц с учетом реологических свойств экструдируемой массы. На основании проведенных расчетов спроектированы и изготовлены круглые, шестигранные и прямоугольные экструзионные прессформы (фильтры) для изготовления блоков сотовой структуры различной геометрической формы.

Как было указано ранее, материалы с регулярной структурой используются не только в качестве носителей катализаторов, когда формующим инструментом задается макроструктура конструкции, но и в качестве элементов фильтрующих конструкций, требующих создания регулярной бипористой структуры (макро- и микро-). На рис. 4 представлен лабиринтообразный корпус для фильтрации воды.

Технология изготовления конструкций с бипористой структурой также предполагала получение пластифицированной массы с заданными реологическими свойствами и формуемостью, необходимой для получения бездефектных изделий методом экструзии, проектирование формообразующего инструмента. Микроструктуру материала формировали путем введения в массу выгорающих добавок - фракционированного полиметилметакрилата (ПММА) с размером частиц 0,1-0,3 мм и технического углерода (сажи) с размером частиц 1 мкм. Оптимизация объемного наполнения пластифицированной керамической массы порообразователем показала, что образование пространственных структур сферического порообразователя (ПММА) в формовочной массе возможно при

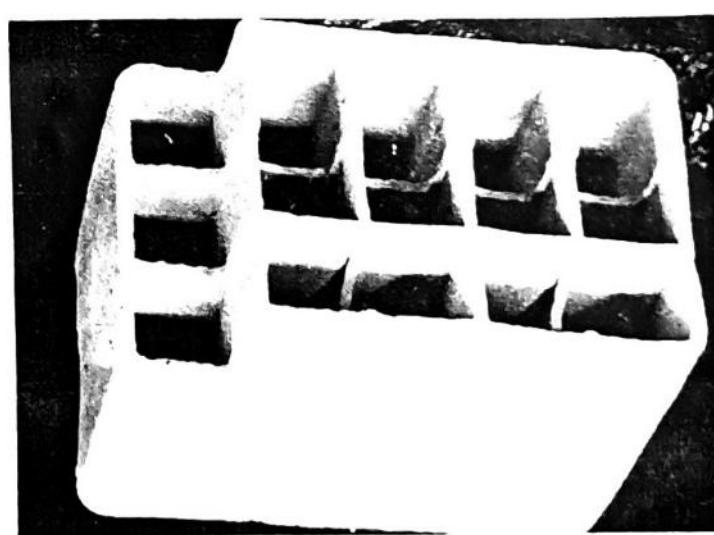


Рис. 4. Лабиринтообразный корпус фильтра очистки воды.

его объемном содержании более 20%, а для надежного каналообразования при использовании в качестве порообразователя технического углерода его содержание должно быть не менее 40%.

Микроструктуру разрабатываемых материалов исследовали методом ртутной порометрии на образцах из алюмосиликатной керамики (АС) с различным содержанием порообразователя: 20, 30, 50%(вес.) ПММА и 10% технического углерода. Согласно приведенным в таблице 1 данным размерный интервал образующихся в материале пор достаточно узкий. При увеличении содержания ПММА с 20% до 50% размеры пор возрастают с 10мкм до 30мкм, а общая пористость с 64% до 76%. При введении в исходную массу 10% технического углерода спеченный материал имеет размер пор 300-500 нм. Полученные данные говорят о возможности использования фракционированных порообразователей различной дисперсности с целью регулирования микроструктуры разрабатываемых материалов в зависимости от потребностей заказчика.

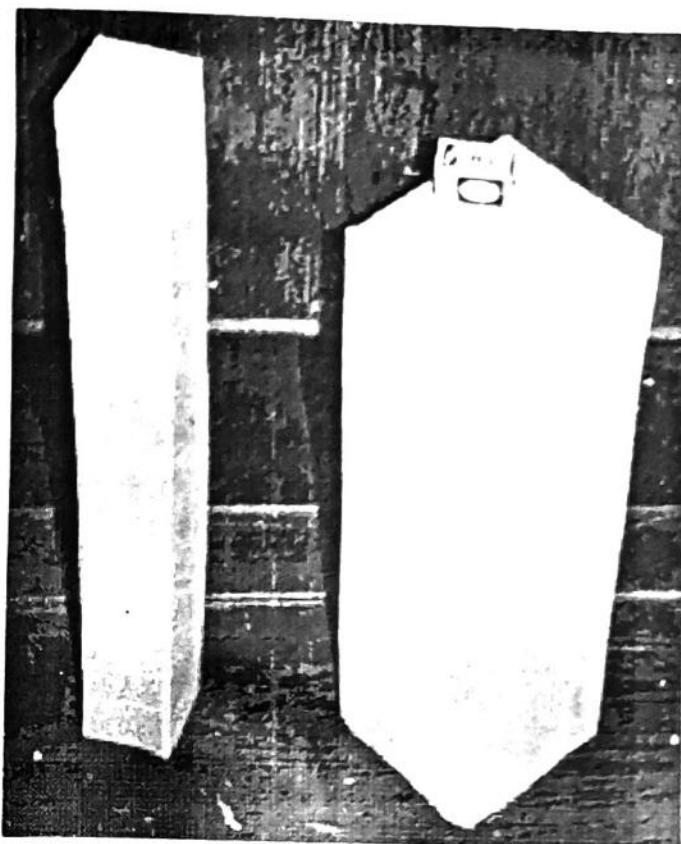
Полученные ранее результаты по экструзии пластифицированных масс и создание микропористых материалов позволили разработать материалы и конструкции, обладающие одновременно регулярной микро- и макроструктурой [6]. Макроструктуры приведены на рис. 5.

Проблема создания новых материалов и конструкций связана не только с исследованием влияния структурных и технологических факторов, но и с разработкой и совершенствованием методов прогнозирования прочности конструкций.

В связи с этим было проведено теоретическое и экспериментальное исследование процессов разрушения исследуемых материалов на основе алюмосиликатной керамики и красножгущейся глины. Выбор материала обусловлен перспективностью его использования для изготовления изделий с регулярной

**Таблица 1. Характеристики пористых керамических материалов**

Состав сырья, содержание порообразователя, % (вес.)	Средний размер частиц, мкм	Средний диаметр добавки, мкм	Пористость, %
AC + ПММА (20)	100 - 300	9 - 11	64
AC + ПММА (30)	-//-	20 - 22	71
AC + ПММА (50)	-//-	28 - 30	76
AC + сажа (10)	1-2	0,3 - 0,5	29



**Рис. 5.** Изделия с регулярной структурой.

структурой, связанной с технологичностью, низкой стоимостью и доступностью.

Для прогнозирования эффективных упругих и прочностных характеристик, а также моделирования возможного характера развития зон разрушения регулярных структур использовался структурно-феноменологический подход механики неоднородных сред [7]. Установлено, что механизм разрушения и прочность элементов конструкций сложной структуры существенно зависят от вида напряженного состояния. Полученные в рамках структурно-феноменологического подхода решения краевой задачи микромеханики неоднородных сред позволили установить общие закономерности, связывающие упругие и прочностные характеристики, объемную долю микро- и макропор каркаса, схему нагружения с предельной несущей способностью конструкций, кинетикой образования и распространения в них несплошностей, а также с началом катастрофического разрушения.

Для подтверждения результатов теоретических расчетов были проведены механические испытания сплошных, решетчатых и бипористых образцов в ус-

ловиях одноосного сжатия (растяжения). Результаты механических испытаний и численного прогнозирования материалов с регулярной структурой приведены в табл. 2.

Механические испытания материалов с регулярной структурой показали, что прочностные характеристики красной глины позволяют использовать ее в качестве сырья при производстве блочных носителей сотовой структуры; в процессе экструдирования формируется анизотропная структура керамических материалов - разрушающее напряжение, приложенное параллельно направлению экструзии, в 1,5 раза превосходит аналогичное напряжение, приложенное перпендикулярно направлению экструзии; результаты механических испытаний согласуются с данными теоретических расчетов.

**Таблица 2.** Результаты механических испытаний керамических образцов

№	Тип об- разца	Вид испы- тия	Направ- ление уси- ления	Разрушающее напряжение σ, МПа, в числителе - эксперимент. значения, в знаменателе - тео- ретические	АС		
					Красная глина	АС+ ПММА	АС+ углерод
1	Цельный	сжатие	//экструзии	27	22	6	5
2	-/-	-/-	⊥экструзии	15	16	-	-
3	Сотовый	-/-	// экструзии	7 6,1	19 14,1	2,3	1,4
4	-/-	-/-	⊥экструзии	3,4 2,1	4 4,5	-	-
5	Цельный	растяж.	-	0,8	1,8	-	-

## ВЫВОДЫ

1. Разработано и спроектировано технологическое оборудование для получения материалов со сложной регулярной структурой.
2. Определены условия получения разрабатываемых материалов, исходя из структурно-механических свойств пластифицированных масс.

3. Исследованы структурные характеристики микропористых материалов и получены изделия с бипористой регулярной структурой.
4. Представлены результаты теоретического прогнозирования упругих и прочностных характеристик исследуемых материалов, согласующиеся с данными экспериментальных испытаний.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Применение оборудования, используемого на предприятиях технической химии, для получения материалов сотовой структуры / Матыгуллина Е. В., Сиротенко Л.Д., Стрельников В. Н., Ханов А.М. // Материалы Второй Уральской конференции "Наукоемкие полимеры и двойные технологии технической химии", Пермь: Изд-во ПГТУ, 1997. С. 30.
2. Хан Ч.Д. Реология в процессах переработки полимеров. М.: Химия, 1979. 368 с.
3. Фадеева В.С. Формование структуры пластичных масс строительных материалов при машинной переработке. М.: Стройиздат, 1972. 220 с.
4. Матыгуллина Е.В., Сиротенко Л.Д., Анциферова И.В., Ханов А.М. Исследование реологических свойств пластичных масс и их значение при проектировании оборудования для экструдирования сотовых материалов // Проблемы современных материалов и технологий. Пермь, 1995. С. 68-79.
5. Ханов А.М., Сиротенко Л.Д., Матыгуллина Е.В. Прочность матриц при экструдировании сотовых материалов // Вестник машиностроения, 1995. № 4. С. 3-6.
6. Ханов А.М., Матыгуллина Е.В., Сиротенко Л.Д., Онорин О. А. Способ получения сотового материала. // Заявка № 96108457104, положительное решение на выдачу патента на изобретение от 24 марта 1998 г. Приоритет 29.04.96 г.
7. Матыгуллина Е.В., Ханов А.М., Сиротенко Л.Д., Онорин О.А. Новые области применения материалов решетчатой структуры. // Кинетика и катализ, 1998. № 5. С. 683-685.

---

**SUMMARY.** Technologiy of materials and design production by extrusion method on the basis of oxide systems are being developed. Materials with regular micro- and macrostructure have been produced. Numerical results for predicting and strength characteristics of designs with regular structure have been obtained and confirmed.

---

# ВЛИЯНИЕ АЦЕТИЛИРОВАНИЯ НА РЕЛАКСАЦИЮ ДЕФОРМАЦИЙ В ПРЕССОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЕ

А.М.ХАНОВ, Ю.Д.ХРАМЦОВ\*, А.В.ЧЕКМЕНЕВ\*

Пермский государственный технический университет, Пермь, Россия

\*Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

**АННОТАЦИЯ.** В работе приведены результаты сравнительного исследования релаксации деформаций в прессованной ацетилированной и натуральной древесине березы. Сделан вывод, что введение объемных эфирных группировок увеличивает внутреннее трение в древесине и частично снижает упругие напряжения.

Деформативное поведение древесины, как сложного многоуровневого композиционного материала [1], представляет значительный интерес как с практической, так и с теоретической точек зрения. Известно, что химическое модифицирование древесины путем ацетилирования повышает ее формостабильность при изменении температурно-влажностных условий [2].

Совмещение процесса ацетилирования древесины с ее термомеханическим уплотнением также позволяет получить материал, более устойчивый к распрессовке [3]. Для выявления механизма воздействия ацетилирования на релаксацию в прессованной древесине было проведено сравнительное исследование распрессовки ацетилированных и неацетилированных образцов древесины методом разделения деформаций.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы древесины березы плотностью  $560 \pm 10 \text{ кг}/\text{см}^3$  в сухом состоянии и шириной годовых колец  $2,3 \pm 0,2 \text{ мм}$  прессовали в радиальном направлении до определенной степени деформации. Перед прессованием образцы насыщали водой или смесью уксусного ангидрида с муравьиной кислотой в объемном соотношении 3:1 [3]. Температура плит пресса -  $180^\circ\text{C}$ , скорость деформирования - 1  $\text{мм}/\text{мин}$ . Образцы охлаждали в зажатом состоянии до  $80^\circ\text{C}$ , затем 24 часа выдерживали в нормальных условиях ( $20^\circ\text{C}$ , влажность воздуха  $60 \pm 3\%$ ). После

## ВЛИЯНИЕ АЦЕТИЛИРОВАНИЯ НА РЕЛАКСАЦИЮ ДЕФОРМАЦИЙ В ПРЕССОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЕ

этого, для релаксации внутренних напряжений, образцы выдерживали два часа в кипящей воде. Высоту образцов замеряли в исходном состоянии в нормальных условиях и после кипячения, причем, для исключения влияния набухания, образцы перед замером сушили в вакууме - 1 Па при температуре 60°C в течение 4 час. Деформацию прессования определяли по расстоянию между плитами пресса перед разгрузкой ( $h_{\text{пр}}$ ) по формуле

$$\varepsilon_{\text{пр}} = (h_0 - h_{\text{пр}})/h_0.$$

где  $h_0$  - исходная высота сухого образца. Релаксацию образца при выдержке в нормальных условиях принимали за сумму упругой и упругозапаздывающей деформации:

$$\varepsilon_{y+y_z} = (h_{y,y} - h_{\text{пр}})/h_0$$

где  $h_{y,y}$  - высота образца после выдержки. Термовлагозадержанную ( $\varepsilon_{\text{твз}}$ ) и необратимую ( $\varepsilon_n$ ) деформации определяли по формулам:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{твз}} &= (h_k - h_{y,y})/h_0, \\ \varepsilon_n &= (h_0 - h_k)/h_0\end{aligned}$$

где  $h_k$  - высота образца после кипячения.

Результаты эксперимента, средние по пяти образцам для каждого опыта, представлены в таблице и на рисунке. Индексом А в таблице обозначены образцы, насыщенные ацетилирующим раствором, индексом В - насыщенные водой. Для удобства сравнения различные виды деформаций представлены в относительных величинах, показывающих, какую долю данный вид деформации составляет от деформации прессования:

$$\varepsilon'_{y+y_z} = \varepsilon_{y+y_z}/\varepsilon_{\text{пр}}; \quad \varepsilon'_{\text{твз}} = \varepsilon_{\text{твз}}/\varepsilon_{\text{пр}}; \quad \varepsilon'_n = \varepsilon_n/\varepsilon_{\text{пр}}$$

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В [4] было показано, что при прессовании березы до степени сжатия 0,4 изменение объема древесины происходит за счет деформации сосудов, остальные клетки деформируются слабо, смещаясь друг относительно друга по срединным пластинкам. Клетки силового каркаса (поздней древесины и радиальных

Таблица.

№	$\varepsilon_{\text{пр}}$	$\varepsilon'_{y+\text{уз}}$	$\varepsilon'_{\text{твз}}$	$\varepsilon'_{\text{н}}$
1A	0,15	0,31 ± 0,05	0,61 ± 0,05	0,08 ± 0,02
1B	0,15	0,53 ± 0,04	0,47 ± 0,05	0
2A	0,26	0,30 ± 0,04	0,62 ± 0,05	0,08 ± 0,01
2B	0,25	0,48 ± 0,06	0,52 ± 0,06	0
3A	0,37	0,32 ± 0,04	0,61 ± 0,05	0,07 ± 0,02
3B	0,40	0,48 ± 0,03	0,52 ± 0,03	0
4A	0,45	0,19 ± 0,02	0,70 ± 0,02	0,11 ± 0,01
4B	0,45	0,46 ± 0,04	0,54 ± 0,04	0
5A	0,55	0,05 ± 0,01	0,74 ± 0,05	0,21 ± 0,04
5B	0,55	0,37 ± 0,06	0,61 ± 0,05	0,02 ± 0,01
6A	0,62	0,02 ± 0,01	0,40 ± 0,03	0,58 ± 0,04
6B	0,60	0,28 ± 0,03	0,55 ± 0,03	0,17 ± 0,02
7A	0,65	0,016 ± 0,004	0,09 ± 0,01	0,89 ± 0,01
7B	0,65	0,06 ± 0,02	0,28 ± 0,03	0,66 ± 0,03

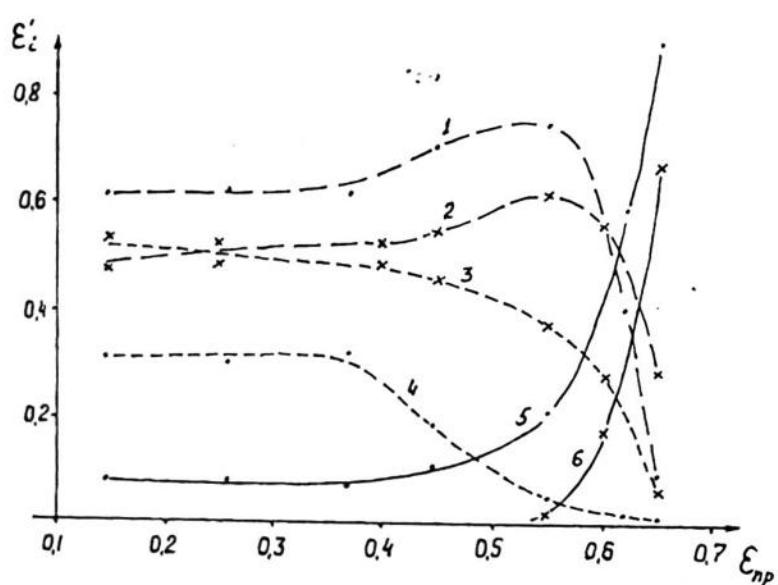


Рис. Изменение доли термовлагозадержанной деформации (1 и 2), суммы упругой и упругозапаздывающей деформации (3 и 4), и необратимой деформации (5 и 6) с увеличением деформации прессования, для ацетилированных (1, 4, 5) и неацетилированных (2, 3, 6) образцов березы.

лучей) практически не деформируются, а сами радиальные лучи и слои плотных клеток на границе годовых колец изгибаются, компенсируя уменьшение объема. В диапазоне деформаций 0,4-0,55 изгиб элементов силового каркаса усиливается, клетки сосудов разрушаются, становится заметной деформация клеток ранней древесины. Увеличение деформации более 0,55 приводит к потере устойчивости силового каркаса древесины. Прочные клетки элементов силового каркаса хаотично вдавливаются в массу обычных клеток, усиливая их деформацию и разрушение более слабых элементов структуры. Развитие этого процесса до степени деформации 0,7 приводит к потере связности древесины и раздавливанию образца.

Учитывая вышеизложенное, ход кривых на рисунке можно интерпретировать следующим образом: на участке с  $\epsilon_{\text{пп}}=0,15-0,4$  релаксация деформаций идет за счет энергии деформации силового каркаса, которому противодействуют силы сдвига клеток по межклеточным пластинкам, состоящим, в основном, из лигнина. Чем выше силы внутреннего трения, тем меньше будет доля упругих деформаций и выше - термовлагозадержанных. Введение объемных эфирных группировок снижает долю упругих деформаций для ацетилированной древесины по сравнению с неацетилированной (кривые 4 и 3) и увеличивает долю термовлагозадержанных (кривые 1 и 2). Интересно, что ацетилированная древесина на этом этапе, в отличие от неацетилированной, в кипящей воде релаксирует не полностью (кривые 5 и 6). Наличие необратимых деформаций указывает на то, что ацетильные группы препятствуют полному возврату упруго деформированных элементов клеточной структуры, переводя часть упругой деформации в необратимую.

На стадии с  $\epsilon_{\text{пп}}=0,4-0,55$  к деформации изгиба силового каркаса и межклеточным сдвигам добавляется деформация клеточных оболочек - т.е. упругий изгиб сеток целлюлозных филаментов в высоковязкой среде лигнина и других инкрустирующих веществ. Поскольку релаксация внутриклеточных деформаций еще больше обусловлена внутренним трением, то доля упругих деформаций здесь снижается, а термовлагозадержанных - возрастает, причем больше там, где выше внутреннее трение, т.е. у ацетилированной древесины.

Стадия с  $\epsilon_{\text{пп}}>0,55$  характеризуется потерей устойчивости клеточного каркаса и частичным разрушением клеток. Это означает, что упругие деформации клеточных оболочек и силового каркаса релаксируют еще на стадии прессования, резко снижается доля упругих деформаций и также резко возрастает доля

необратимых. Однако и на этой стадии эффект затруднения межмолекулярных смещений ацетильными группами сказывается.

## ВЫВОДЫ

Увеличение формостабильности прессованной ацетилированной древесины по сравнению с неацетилированной обусловлено увеличением внутреннего трения за счет введения объемных эфирных групп, а также со снижением уровня упругих деформаций из-за частичного блокирования ацетильными группами упругих элементов структуры в деформированном состоянии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перелыгин Л.М., Уголев Б.Н. Древесиноведение. М.: Лесная промышленность, 1971. 281с.
2. Швальбе К.П. Модификация древесины способом ацетилирования. Сб. Пластификация и модификация древесины. Рига. Зинатне. 1970. С. 145-146.
3. Храмцов Ю.Д., Андреев П.Е., Ханов А.М., Патент РИ №2098268 С1 от 10.11.95. Опубл. 10.12.97. Бюл. №34.
4. Храмцов Ю.Д. Исследование упругих и прочностных свойств ацетилированной древесины при термоуплотнении. Канд. дисс. Пермь. 1997.

---

**Summary.** The results of research of strain relaxation in pressed acetylated and natural birch wood are represented. It is determined that the ester groups increase internal friction in wood and partially reduce elastic stresses.

---

## **Краткое сообщение о конференциях и симпозиумах прошедших в Удмуртском научном центре УрО РАН:**

- В рамках научно-методической конференции ИжГТУ (1999) работала секция "Химическая физика и мезоскопия", на которой наряду с научными докладами аспирантов и докторантов, были заслушаны доклады методического характера представителей четырех вузов г.Ижевска. В частности, доцент Л.А.Грозина подняла в своем докладе важный вопрос о проблемах непрерывного химического образования в вузах Удмуртии. В ее докладе проводилась идея преподавания курсов химических наук, в том числе, химической физики, начиная с первого курса по пятый с учетом требований государственных стандартов по соответствующим специальностям. Доклады доцентов В.Г.Чуракова и А.П.Коровякова были посвящены опыту работы химических кафедр сельско-хозяйственной и медицинской академий. Доклад профессора В.И.Корнева с сотрудниками Удмуртского госуниверситета касался вопроса воспитания кадров высшей квалификации в области химической физики и мезоскопии.
- На 4-ой Российской университетско-академической конференции (22.04.99-24.04.99) работали следующие секции: механика жидкости и газа, электронная структура твердых тел, математическое моделирование физико-химических процессов, физика поверхности, физика твердого тела, новые материалы и материаловедение, технопарковая структура развития прикладных исследований и внедрение высоких технологий в Удмуртии. Секции возглавляли: чл.-корр. РАН А.М.Липанов, чл.-корр. НАН Молдавии В.А.Соболев, проф. В.Е.Шудегов, проф. И.Н.Шабанова, проф. А.К.Аржников, доц. В.И.Ладьянов, проф. В.И.Кодолов.
- 7-9 июля 1999. в г. Ижевске прошла 3 Международная конференция по внутрикамерным процессам и горению в установках на твердом топливе и ствольных системах (ICOC-99), посвященная пятидесятилетию начала производства автомата М.Т.Калашникова. Большое внимание участников конференции привлек доклад проф. М.Т.Калашникова об истории создания автомата и новых перспективных моделях стрелкового и охотничьего оружия. Интерес слушателей вызвал пленарный доклад чл.-корр. РАН А.М.Липанова и проф. В.И.Кодолова "Основы количественной теории горения твердых топлив". На конференции были представлены работы ученых от 32 организаций и вузов России, а также зарубежных коллег из США, Индии, Турции, Югославии. Отмечены доклады молодых исследователей в области внутренней баллистики установок на твердом топливе и ствольных систем, горения конденсированных систем, механики деформируемого тела, а также технологии получения и утилизации энергетических материалов, утилизации вооружений и их компонентов.

## РЕФЕРАТЫ ПУБЛИКУЕМЫХ СТАТЕЙ

УДК 541(64+183):678.84

**Изучение химического взаимодействия на межфазной границе эластомерных материалов.** Иманкулова С.А., Вальцифер В.А., Клячкин Ю.С. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ.. 1999. Том 1, №1. С.5-13.

Для оценки наличия сетки химических связей на границе контакта двух полимерных материалов предложен метод основанный на модификации сольватического метода. Исследован механизм взаимодействия на границе раздела фаз в адгезионных соединениях на основе этиленпропиленовых каучуков. Табл. 4. Ил. 4. Библиогр. 9.

УДК 62 - 49: 539.215.4

**Расчёт капиллярных сил в порошкообразных материалах.** Целищев Ю.Г., Вальцифер В.А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ.. 1999. Том 1, №1. С.14-21.

В статье приведены результаты исследований межфазных взаимодействий жидкостей и твердых частиц порошков, которые сопровождаются образованием «жидких мостиков» и появлением капиллярных сил. Проведена оценка возможностей существования «жидких мостиков» и размеров таких образований. Предложен метод расчета капиллярных сил в композициях, содержащих жидкости и порошки. Ил. 4. Библиогр. 12.

УДК 678.5:542.921

**Термодеструкция олигодиенуретанов.** Тиунова Т.Г., Якушев Р.М., Клячкин Ю.С. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ.. 1999. Том 1, №1. С.22-30.

В работе изложены результаты исследований термической и термоокислительной деструкции пространственно-сшитого олигодиенуретана. Изучение термодеструкции провели на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей.

Установлено, что процесс термоокислительной деструкции ОДУ протекает в 3 стадии, термодеструкции в 2 стадии. Изучено влияние технического углерода на процесс термоокислительной деструкции. Определена термическая стабильность ОДУ. Рассчитаны кинетические параметры этих процессов. Табл. 3. Ил.2. Библиогр.12.

УДК 541 (64+127):539.2

**Кинетика уретанообразования в гетерогенной двухфазной системе на основе олигобутдиенидиола.** Якушев Р.М, Ханнанова Э.Г., Лысенко С.Н., Карманов В.И. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ.. 1999. Том 1, №1. С.31-38.

В работе изложены результаты исследований кинетики образования пространственно-сшитого олигодиенуретана методом ИК-спектроскопии. Наилучшее

соответствие расчетных и экспериментальных данных достигается при описании исследуемого процесса уравнением, учитывающим эффект автоускорения на начальной стадии реакции. Ил. 4. Библиогр.8.

УДК 541.

**Модификация полимерных пленок ПЭ, ПТФЭ, ПК, ПИ импульсными ионными пучками.** Гаврилов Н.В., Мизгулин В.Н., Стиннетт Р., Кондюрин А.В. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ.. 1999. Том 1, №1. С.39-47.

Полиэтилен, политетрафторэтилен, поликарбонат, полизопрен и полиуретан на основе простых полиэфиров были обработаны потоками ионов азота, кислорода, аргона и углерода с энергиями 5-40 кэВ в импульсном режиме при различной длительности импульса. Показано изменение смачиваемости, химической структуры и твердости поверхности. Табл. 2. Ил.3. Библиогр.14.

УДК 541.

**Влияние режимов ионного облучения на адгезию медного покрытия к полиэтилену.** Гаврилов Н.В., Емлин Д.Р., Кондюрин А.В., Мизгулин В.Н. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ.. 1999. Том 1, №1. С.48-59.

Ионно-лучевая обработка использована для улучшения адгезии напыляемого медного покрытия к полиэтиленовой подложке. Получено возрастание адгезионной прочности напыленного покрытия более, чем в 8 раз. Причина увеличения адгезии связана с эффектами ионного перемешивания при кратковременном ионно - лучевом воздействии в начальный период напыления металла. Табл. 2. Ил.5. Библиогр. 14.

УДК 678.675

**Синтез и свойства сополимеров N-винилпирролидона с N-фенилмалеимидом.** Сурков В.Д., Семенова О.А., Федосеев М.С. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ.. 1999. Том 1, №1. С.60-64.

Методом радикальной сополимеризации синтезированы сополимеры N-винилпирролидона (I) с N-фенилмалеимидом (II). Изучен состав сополимеров в зависимости от состава исходной смеси мономеров и сделан вывод о склонности мономеров к чередованию. Константы сополимеризации составили  $r_1=0\pm0,1$ ;  $r_2=0,23\pm0,09$ . Образование сополимера азеотропного состава наблюдается при содержании N-60% моль. Влияние состава мономерной смеси на молекулярную массу полимеров и их термостойкость незначительно. Табл.1. Ил.2. Библиогр. 5.

УДК 678.643.48

**Каталитическое отверждение (со)олигомеров диеновых углеводородов с концевыми эпоксидными группами.** Вшивкова Т.С., Федосеев М.С. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ.. 1999. Том 1, №1. С.65-72.

Методом вискозиметрии исследована каталитическая реакция отверждения (со)олигомеров диеновых углеводородов с концевыми эпоксидными группами фенольными соединениями Маннхса. В качестве катализаторов реакции отверждения таких олигомеров исследованы триэтилендиамин, лапромол-294, ацетилацетонат железа, трис(4,4,5,5,6,6,7,7,7)-нонафтор-1-этокси-2-гептен-1,3-дионато)железа и показано, что наиболее активным катализатором является триэтилендиамин и его бинарные смеси с соединениями олова и железа. Табл. 1. Ил.5. Библиогр. 12.

УДК 541.64:539.215.4

**Компьютерное моделирование суспензий.** Вальцифер В.А., Зверева Н.А., Клячкин Ю.С. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ.. 1999. Том 1, №1. С.-73-81.

На основе численного "метода частиц" предложена компьютерная модель суспензии. В модели учитываются броуновское движение частиц, ван-дер-ваальсовые и гидродинамические взаимодействия частиц со средой и между собой. Показана возможность применения данной модели для описания структурообразования технического углерода в олигомерной среде. Ил.5. Библиогр. 19.

УДК 547.495.1

**Разработка и исследование рецептур абразивных инструментов на основе полиуретанового связующего.** Стрельников В.Н., Клячкин Ю.С., Окладская Н.Я., Агич А.А., Аликин В.Н. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ.. 1999. Том 1, №1. С.82-96.

Статья посвящена созданию и исследованию рецептур абразивных материалов, представляющих собой композиции, состоящие из мелкодисперсного карбида кремния и полиуретановых связующих. При этом осуществлено регулирование свойств абразивных материалов с помощью ввода в композиции низкомолекулярных гликолей. Определены оптимальные композиции с повышенной механической прочностью и работоспособностью при окружной скорости вращения до 50 м/с. Табл. 10. Ил.4. Библиогр.4.

УДК 539.184.56

**Спектроскопические характеристики ультратонких углеродных нанотрубок.** Бржезинская М.М., Байтингер Е.М., Корнилец В.И. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ.. 1999. Том 1, №1. С.97-107.

С помощью метода FP-LMTO исследованы спектры разной природы (оже-электронные, рентгеновские эмиссионные, фотоэлектронные) углеродных ультратонких

зигзагообразных нанотрубок и графенового листа. Проведено сопоставление с экспериментом. Обсуждаются причины существенного изменения формы спектров при изменении диаметра нанотрубок. Главной из них является влияние гибридизации валентных электронов. Табл.2. Ил.5. Библиогр.14.

УДК 539.2

**Расчет параметров энергоанализатора магнитного спектрометра высокой светосилы.** Хазова Р.А., Савинский С.С., Шабанова И.Н. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ.. 1999. Том 1, №1. С.108-120.

Предлагается новый тип энергоанализатора для магнитных спектрометров, позволяющий повысить светосилу и светимость по сравнению с используемыми в настоящее время в  $\pi\sqrt{2}$ -спектрометрами. В предлагаемом энергоанализаторе осуществляется фокусировка электронов в плоскости симметрии прибора, вдоль цилиндрической оси прибора имеет место расфокусировка, в результате на счетчике формируется протяженная область. Табл.2. Ил.3. Библиогр.5.

УДК 666.3:542.975

**Керамические материалы и конструкции с регулярной структурой.** Матыгуллина Е.В., Клячкин Ю.С., Сиротенко Л.Д., Ханов А.М. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ.. 1999. Том 1, №1. С.121-129.

Приведены результаты исследований по установлению закономерностей технологического формирования структурных и механических свойств материалов и конструкций с регулярной структурой на основе оксидных полидисперсных систем.

На основе проведенных исследований формуемости и реологических характеристик пластифицированных керамических масс выявлены условия для получения материалов и конструкций с регулярной структурой.

Получены конструкции сотовой структуры, имеющие проницаемые стенки, так называемые материалы с регулярной микро- и макроструктурой.

Получены и подтверждены экспериментально численные результаты по прогнозированию упругих и прочностных характеристик конструкций с регулярной структурой при различных условиях нагружения. Табл. 2. Ил.5. Библиогр.7.

УДК 674.812:539.37

**Влияние ацетилирования на релаксацию деформаций в прессованной древесине.** Ханов А.М., Храмцов Ю.Д., Чекменев А.В. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ.. 1999. Том 1, №1. С.130-134.

Методом разделения деформаций проведено сравнительное исследование релаксации деформаций в ацетилированной и неацетилированной древесине березы. Показано, что увеличение формоустойчивости ацетилированной древесины вызвано увеличением внутреннего трения в древесине и, в меньшей степени, снижением уровня напряжений из-за фиксирования части упругодеформированных структурных элементов в деформированном состоянии. Табл. 1. Ил.1. Библиогр. 4.

## Условия приёма статей

- Статьи принимаются на русском или английском языках в двух экземплярах, объёмом **не более 15 страниц**, включая иллюстрации, таблицы, библиографический список, реферат. Статьи должны быть тщательно отредактированы, опечатки и неточности не допускаются.
- Направляя рукопись в редакционную коллегию, авторы передают редакционной коллегии право публиковать ее на русском и английском языках, а также свободно распространять оттиски.
- Статья должна быть напечатана на бумаге формата А4 через два интервала шрифтом **12 пунктов** с разрешением не менее 300 dpi (качество печати лазерного или струйного принтера). Страницы должны быть пронумерованы.
- К статье необходимо приложить **аннотацию** (на русском и английском языках) объемом не более 700 знаков.
- Таблицы, список пронумерованной литературы и список подрисуночных подписей размещаются на отдельных страницах.
- Рисунки должны быть выполнены в двух экземплярах с хорошим разрешением на плотной бумаге, чтобы при уменьшении детали рисунка не сливались. На одном листе располагается один рисунок, на обороте указываются авторы статьи и номер рисунка.
- Дополнительно в редакцию пересылаются файлы статьи набранные в Latex.

Научное издание

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ

**Главный редактор: чл.-корр. РАН А.М. ЛИПАНОВ**

## Члены редакционной коллегии:

проф. РАН В.П. Бегишев (Пермь)  
чл.-корр. РАН А.А. Берлин (Москва),  
акад. А.Л. Бучаченко (Москва),  
проф. В.А. Журавлёв (Ижевск),  
д.ф.-м.н. Ю.Ф. Кисаров (Ижевск),  
чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкин (Пермь),  
проф. В.И. Кодолов (зам. гл. ред.-Ижевск),  
проф. А.В. Косточки (Казань),  
проф. В.И. Корнев (Ижевск),  
проф. А.А.Малыгин (С.-Петербург),

чл.-корр. РАН В.И. Нефёдов (Москва),  
доц. С.С.Савинский (отв. секретарь-Ижевск),  
проф. В.А.Трапезников (Ижевск),  
проф. И.Н. Шабанова (Ижевск),  
проф. Н.А. Халтуринский (Москва),  
чл.-корр. РАН А.И. Холькин (Москва),  
акад. РАН О.Н. Чупахин (Екатеринбург),  
проф. Ю.В. Фролов (Москва),  
проф. С.А. Цыганов (Москва).

Ответственный за рецензирование статей номера: чл-корр. РАН Ю.С.Клячин, проф., д.ф-м.н. В.А.Журавлев, проф. д.х.н. В.И.Кодолов

Адрес ответственного секретаря журнала С.Савинского:  
426034, г.Ижевск, ул.Университетская 1, корп.6, комн.316  
Тел. (3412) 751758  
e-mail: Savinsky@uni.udm.ru

Технический редактор Т.Алиева

Компьютерная верстка выполнена сотрудниками Интернет-центра УдГУ  
А.П.Алексеевой, Е.В.Бухтуловой

Подписано в печать 30.07.99

Подписано в печать 30

Печать офсетная

Усп. пн. 17

Формат 60×88 1/8.

Тираж 100 экз.

Издательство Института прикладной механики УрО РАН.  
Лицензия ЛВ №036 от 18 декабря 1995 г.

Типография Института прикладной механики УрО РАН.  
Лицензия ПЛД №25-45 от 14 декабря 1995 г.  
426001, Ижевск, ул. Горького, 222