

Преобразуя выражения (4), (5), (7), получаем:

$$j_o = j^o (\beta_{mn})^{1-\alpha} (\beta_{kl})^\alpha [M^{(z)} ROH_n]^{1-\alpha} [M^{(z')} ROH_l]^\alpha [ROH]^\alpha \Sigma i \quad (8)$$

Из уравнения (8) следует, что при постоянной концентрации свободного лиганда и отсутствии зависимости плотности тока обмена от концентрации частиц промежуточной степени окисления должна выполняться линейная зависимость $\lg j_o, \lg C_{M^{z'}}$ и $\lg j_o, \lg C_{M^{z}}$, а сумма наклонов этих зависимостей должна быть равна единице, что и подтвердили данные эксперимента.

Литература

1. Попова А.А. Методы защиты от коррозии. – С-Пб.: Изд. «Лань», 2014.-272 с.
2. Григорьев В.П., Попова А.А., Попова Ал.А. Влияние природы растворителя на механизм формирования поверхностной пленки на переходных металлах в нейтральных органических средах // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2004. № 12. С. 33-37.
3. Попова А.А. Анодное оксидообразование на металлах IV, V и VI групп Периодической системы в перхлоратных средах на основе неводных протонодонорных и апротонных растворителей. Дисс.... д-ра хим. наук. Тамбов, 2011.
4. Гаммет Л. Основы физической органической химии. -М.: Мир, 1972. -534 с.
5. Попова А.А., Попова Ал.А. К проблеме механизма роста оксидных пленок на переходных металлах в спиртовых средах при анодной поляризации // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2001. № 1. С. 66-68.
6. Попова А.А. Кинетика и механизм анодного поведения титана и циркония в перхлоратных неводных средах // Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9. № 1. С. 30-36.
7. Григорьев В.П., Попова А.А., Попова Ал.А. Кинетические закономерности формирования оксидных пленок на Cr, Mo, W при анодной поляризации в спиртовых растворах // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2004. № 1. С. 51-55.
8. Попова А.А. Влияние комплексообразования на анодное поведение переходных металлов. Ч I // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2007. № 5. С. 30-33.
9. Попова А.А. Влияние комплексообразования на анодное поведение переходных металлов. Ч II // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2007. № 6. С. 41-44.
10. Попова А.А., Попова Ал.А. Изучение роли диффузии в механизме формирования анодной поверхностной пленки на цирконии в перхлоратных спиртовых средах // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН-2004». Материалы II Всероссийской конференции. 2004. С.146.
11. Grigor'ev V.P., Popova A.A. Relationship between zero-charge potentials, critical passivation potentials, and flat band potentials for transition metals of group IV-VI of Periodic table in neutral alcohol media // Protection of Metal and Physical chemistry o Surfaces. 2011. V 47. № 7. P. 850-855.
12. Григорьев В.П., Попова А.А. О взаимосвязи потенциалов нулевого заряда, критических потенциалов пассивации и потенциалов плоских зон для переходных металлов IV-VI групп Периодической системы в нейтральных спиртовых средах // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 5. С. 6-11.

Сведения об авторе

Попова Ангелина Алексеевна, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химии, физики и физико-химических методов исследования ФГБОУ ВО «Майкопский государственный технологический университет», Россия, 385000, г. Майкоп, ул. Первомайская, 191, 8(8772)523217, e-mail: ang.popova@gmail.com

УДК 541.64

doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-63-66

Свойства полимерных композиционных материалов на основе полиамидобензимидазолов с добавками частиц сажи

В. В. Хахинов^{1,2}, О. В. Ильина¹

¹Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Россия,
г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

²Бурятский государственный университет, 670000, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а,
e-mail: khakhinov@mail.ru

Аннотация Проведено сравнительное изучение термомеханических и прочностных свойств полимерных композитных и пленочных материалов на основе полибензимидазолов с добавками сажи. Исследованные материалы являются более термостойкими и трудногорючими, обладают высокими механо-прочностными показателями в сочетании с химической стойкостью в агрессивных средах в сопоставлении с промышленными аналогами.

Ключевые слова: полимерные композиты, полимерные пленки, реактопласты, полибензимидазолы, термостойкость, огнестойкость, сажа,

Properties of Polymer Composites Based on Polyamide Benzimidazole with Carbon Black Additives

V. V. Khakhinov^{1,2}, O. V. Ilyina¹

¹Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, Ulan-Ude, 670047, Russia

²Buryat State University, Smolin Str., 24a, Ulan-Ude, 670000, Russia, e-mail: khakhinov@mail.ru

Abstract. A comparative study of thermo-mechanical and strength properties of polymer composites and film materials based on polybenzimidazoles with carbon black additives has been conducted. The studied materials are more heat-resistant and nonflammable, have high mechanical-strength properties in combination with chemical resistance in corrosive environments in comparison with industry peers.

Keywords: polymer composites, polymer films, thermosets, polybenzimidazoles, frost, fire, carbon black

Производство полимерных материалов способствовало появлению дешевых и высококачественных изделий, потребление с каждым годом увеличивается. В настоящее время наиболее перспективными, в плане возможности прогнозирования свойств, являются полимерные композитные материалы (ПКМ), которые находят практическое применение в различных областях.

Для большинства ПКМ большим недостатком является их горючесть и не высокие эксплуатационные характеристики. Поэтому первостепенная роль принадлежит термостойким реактопластам, на долю которых приходится более половины мирового объема. Материалы из таких реактопластов обладают высокой прочностью, износостойкостью, хорошими химическими свойствами, что позволяет использовать в качестве волокон, пленок, слоистых пластиков. Достоинствами является также относительная простота получения и доступность исходных соединений, легкость переработки существующими промышленными методами, что значительно снижает себестоимость изделий [1-3].

Была исследована возможность улучшения эксплуатационных характеристик ПКМ путем модификации за счет добавок частиц сажи. Сажа добавляли в композиции от 1 до 2 масс.% с различной дисперсностью (фракция < 1 мкм). В качестве ПКМ взяты реактопласты на основе полибензимидазолов (ПАБИ) [4-6].

Композиции ПКМ с сажой готовили сухим перемешиванием компонентов в механическом диспергаторе, прессовали на гидравлическом прессе при температурах свыше 100°C и удельном давлении 25 МПа с последующим отверждением.

Пленочные материалы получали методом полива из 10%-ных растворов полимеров, толщиной 100-120 мкм на стеклянной подложке.

Изготовленные пресс-материалы экспонировали в климатической камере при перепаде температур от -50°C до +50°C и воздействием УФ-радиацией.

Были подобраны составы ПКМ и изучены их свойства в широком диапазоне температур и агрессивных сред при воздействии внешних факторов.

Установлено, что термостойкость ПКМ возрастает с добавками сажи на 20-30° при оптимальном содержании наполнителя 1 масс.% и обладают высокой твердостью до 500 МПа. При этом определено, что разрушающее напряжение при изгибе без добавок сажи снижается на 30% после 500 ч температурного выдерживания, а введение добавок позволяет сохранить до 90% исходных механических показателей. Образцы по сравнению с промышленными полиамидными полимерами [7-8] имеют более высокую термостойкость, что значительно расширяет области их применения, обладают высокими значениями молекулярной массы, хорошо размягчаются, можно вытягивать хорошего качества пленки.

Для определения пожарной безопасности ПКМ проведены эксперименты по ГОСТу 12.1.044-89 [9]. Испытания показали, что образцы относятся к самозатухающим, что позволяет отнести к трудногорючим. Согласно результатам испытаний горючести ПКМ практически не уступают промышленным, но в отличие от большинства промышленных материалов продукты разложения не являются токсичными. При горении они не выделяют токсичных продуктов горения, быстро коксуются, что обеспечивает им пониженную горючесть или полную негорючесть.

Известно, что полибензимидазолы обладают хорошей адгезией к различным поверхностям. Была оценена адгезия в системе металл-ПКМ-металл, где большое значение имеет толщина полимерного слоя, которую в данном случае сохраняли одинаковой. Растворы ПКМ с добавкой сажи наносились на металл при комнатной температуре после зачистки и дополнительной обработки поверхности металла. Адгезию определяли по показателю разрушающего напряжения при сдвиге. Адгезионная

прочность к дюралюминию Д-16 и стали Ст-3 лежит в пределах 15 МПа, что сопоставимо с промышленными полиамидами. При увеличении температуры показатели разрушающего напряжения ПКМ ненамного падают (до 15%), но при экспозиции и возвращению к прежней температуре адгезия даже увеличивается. Исследовалась адгезия материалов при экспонировании в условиях отрицательных температур. Если после температурной выдержки склеенных пластин значение разрушающего напряжения снижается незначительно, а при экспонировании в камере в условиях холодного климата увеличивается, что, очевидно, связано с дополнительным структурированием полимерной матрицы. Промышленные марки полиамидов после месяца экспозиции при отрицательных температурах растрескались. Такое свойство позволяет использовать ПКМ в качестве различных клеев для конструкционных слоистых пластиков, термостойких материалов в условиях холодного климата и перепада температур.

Водопоглощение ПКМ рассматривали нанесением на алюминиевую и стальную подложку при 24 ч выдержки. Испытания показали, что покрытия на основе ПКМ обладают защитными свойствами, обеспечивающими их длительную сохранность в различных условиях эксплуатации. Они значительно менее подвержены гидролизу, чем промышленные полиамиды, превосходят по устойчивости к действию агрессивных сред в широком диапазоне температур, более устойчивы к действию щелочей, а также к разбавленным кислотам. Химическую стойкость пленок определяли по изменению массы в различных агрессивных средах. Эксперименты показали, что вес пленок не изменяется при действии концентрированных оснований и органических растворителей. Изменение происходит при обработке кислотами концентрацией более 10%, при этом масса пленок увеличивается за первые сутки, оставаясь на этом уровне при дальнейшем воздействии реагентов. Нагревание образцов в растворе едкого натрия приводит лишь к незначительному снижению приведенной вязкости без существенного изменения массы. Показатель разрушающего напряжения при растяжении пленок также незначительно меняется (< 5%). Прочность пленок практически не изменяется, за исключением тех случаев, когда на пленку воздействуют вещества, которые являются растворителями для исходного полимера. Пленки с добавками сажи значительно менее подвержены гидролизу.

При испытании новых полимерных композитов существенное внимание уделяется механо-прочностным характеристикам. Для определения физико-механических показателей использовали применяемые для данной группы материалов ГОСТы 14236-81 [10-11]. Прочность материалов при растяжении и показатель модуля упругости при комнатной температуре для ПКМ с добавками сажи намного выше, чем у промышленного полиамида. После термообработки при 150°C в течение 4 ч разрушающее напряжение при растяжении для ПКМ к возрастает. Образцы промышленных полиамидов не выдерживают испытаний при данной температуре.

Полимерные материалы разрушаются гораздо интенсивнее при резких перепадах температур, чем в стационарных условиях. Климатическую устойчивость ПКМ оценивали по изменению механических свойств с помощью универсальной разрывной машины "Instron" 1195.

Ускоренное экспонирование проведено в климатической камере в условиях холодного климата. Экспонирование образцов ПКМ с добавками сажи показало, что за время воздействия отрицательных температур их внешний вид не изменился, в то время как у промышленных образцов полиамидов на поверхности появляются трещины. Были отслежены: молекулярная масса, разрушающее напряжение при растяжении, относительное удлинение при разрыве, снимались термические показатели. Данные характеристики у образцов ПКМ не изменились, а у промышленного полимера при экспонировании появились изменения в данных показателях. Композиции с наличием сажи имеют более стабильные показатели прочностных свойств композиций. Величина разрушающего напряжения ПКМ с добавками частиц сажи не изменялась за время эксперимента. У таких композиций только после первого года показатели начинают падать и через три года изменяются не более чем на 15%. У промышленных полимеров происходит снижение величины разрушающего напряжения через два года на 40%, после трех лет на 70%. Показатели относительного удлинения при разрыве начинают стабильно изменяться в сторону уменьшения сразу же после начала экспонирования. Введение в композиции до 2% сажи положительно сказалось на прочностных характеристиках образцов. Присутствие сажи, способствует повышению химической и механо-прочностной устойчивости ПКМ. Для промышленного образца коэффициент сохранения свойств в течение года снижается почти на половину и в дальнейшем остается на том же уровне, что позволяет говорить о разрушении полимера. Установлено, что добавки сажи являются эффективными стабилизаторами при ультрафиолетовом воздействии в сравнении с промышленными, которые оказались мало пригодными при совмещении с полимерными композитами. Материалы без добавок через неделю экспонирования в условиях повышенной ультрафиолетовой радиации и отрицательных температурах покоробились, на них появились явные

признаки старения – белые пятна. Проверку пленок проводили на растяжение с определенной скоростью деформирования, на прочность при растяжении по максимальному напряжению, которое выдерживал образец без разрушения и на относительное удлинение при разрыве по способности пленки менять первоначальную длину при растяжении вплоть до разрыва. Модуль упругости определяли отношением напряжения к соответствующему относительному удлинению свободной пленки. При комнатной температуре прочность пленок при растяжении и показатель модуля упругости у ПКМ с добавками сажи, выше, чем у промышленных образцов. После термообработки разрушающее напряжение при растяжении и модуль упругости пленок ПКМ возрастает, а величина относительного удлинения при разрыве уменьшается. Промышленные пленки не выдерживают испытаний при температуре 150°C.

Таким образом, проведенные исследования показали, что ПКМ с добавками сажи обладают повышенной термостойкостью и размягчением, что позволяет перерабатывать их в изделия традиционными промышленными методами. Образцы по своим физико-механическим показателям не уступают промышленным аналогам, относятся к трудногорючим, самозатухающим материалам средней воспламеняемости, соответствующим известным полимерным материалам, а продукты разложения не являются токсичными. Установлено, что пленки ПКМ с добавками сажи обладают хорошими механико-прочностными показателями в сочетании с химической стойкостью в разнообразных агрессивных средах, устойчивы к гидролизу. Водостойкость и адгезия образцов позволяет получать полимерные покрытия на металлических конструкциях, способные выдерживать длительную эксплуатацию при экстремальных температурах.

ПКМ с добавками сажи на основе полибензимидазолов являются перспективными материалами. Оптимизированы составы и условия получения композитов, изучены физико-механические свойства полученных материалов, разработаны технология получения устойчивых к действию агрессивных сред и перепадов температур материалов, оценена их эксплуатационная пригодность в условиях холодного климата, выявлены эффективность воздействия добавок при ультрафиолетовом воздействии на их свойства.

Литература

1. Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М. Ароматические углеводороды. Выделение, применение, рынок. – СПб.: Химиздат, 2000. – 544 с.
2. Макаров В.Г., Коптенармусов В.Б. Промышленные термопласты: Справочник. – М.: КолосС, 2003. – 208 с.
3. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов. – СПб.: Профессия, 2003. – 240 с.
4. Nikiteev V.V., Mogonov D.M., Doroshenko Yu.E., Khakhinov V.V. // Polymer Science. Ser.A. – 1998. – V. 40, № 2. – P. 110-116
5. Khakhinov V.V., Mazurevskaya Zh.P., Mogonov D.M., P'ina O.V. // Russ. J. Appl. Chem. – 2001. – T. 74, № 4. – P. 669-676.
6. Ilyina O.M., Khakhinov V.V. Thermal properties of polymeric materials on the basis of polybenzimidazoles // Stroitel'nye Materialy. 2004, № 7. P. 64
7. Генис А.В., Якушенков Г.Н., Коннова Н.Ф. Рынок полиамидов: смена приоритетов // Пластикс. 2009. №1-2 (71-72). С. 26-31.
8. Генис А.В., Усов В.В. Состояние и перспективы развития мирового и российского рынка полиамидов // Пластические массы. 2008. №7. С. 3-6.
9. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов // www.StandartGost.ru
10. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение // www.StandartGost.ru
11. Цой Б., Карташов Э.М., Шевелев В.В. Прочность и разрушение полимерных пленок и волокон. – М.: Химия, 1999. – 496 с.

УДК 543.38:543.9

doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-66-71

Изучение возможности применения углеродных нанотрубок в пьезокварцевых сенсорах

М. В. Попова¹, О. В. Фарафонова¹, Т. Н. Ермолаева¹

¹Липецкий государственный технический университет,
398042, Россия, г. Липецк, ул. Московская, 30, e-mail: akvarel.23@mail.ru

Аннотация

Методом пьезокварцевого микровзвешивания, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии изучены условия формирования наноструктурированного аффинного слоя на поверхности золотого электрода пьезокварцевого гравиметрического сенсора. Исследована возможность применения многостенных углеродных нанотрубок при формировании распознающего слоя пьезокварцевого сенсора. Установлена оптимальная концентрация раствора нанотрубок, соответствующая разбавлению 1:10 для УНТ (HF) и 1:7 для УНТ (HNO₃). Выявлен оптимальный способ активации, заключающийся в послойном нанесении смеси EDAC/NHS на поверхность с нанесенными нанотрубками.

Ключевые слова: нанотехнологии, углеродные нанотрубки, пьезокварцевый сенсор, биорецепторный слой, антитела, иммобилизация, аффинный комплекс.