

УДК 678.028

**В. Н. Носкова**, аспирант (ВГУИТ);  
**Г. В. Попов**, доктор технических наук, профессор (ВГУИТ);  
**Т. И. Игуменова**, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);  
**Н. Л. Клейменова**, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);  
**К. В. Вишневский**, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ)

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Исследована возможность идентификации микроколичеств наноматериалов в полимерах методом дифрактометрии. В качестве эластомерных матриц использовались образцы бутадиенстирольного (БСК), натурального изопренового (НК), этиленпропилендиенового (ЭПДК) каучуков. Проведена обработка результатов дифрактометрического анализа с выделением главной компоненты влияния на отражательную способность поверхности композитов. Изменение микроконцентрации смеси углеродных фуллеренов фракции  $C_{50}-C_{92}$  составляло от 0,005 до 1,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Получена зависимость изменения размеров агломератов с максимальной интенсивностью отражения.

The possibility of identification of trace amounts of nanomaterials in polymers by diffractometry was investigated. As elastomeric matrices used samples based on styrene-butadiene (SBR), natural isoprene (NC), ethylene propylene diene (EPDM) rubbers. Processing of the results of diffractometric analysis with the release of the main components, which affects the reflectivity of the surface of the composites was carried out. Containing of carbon fullerenes  $C_{50}-C_{92}$  fraction ranged from 0.005 to 1.0 phr. The dependence of the change in the agglomerate size with a maximum intensity of reflection was obtained.

**Введение.** Проблема идентификации компонентов в сложных смесях различного назначения приобретает особую актуальность в связи с развитием отрасли производства наноматериалов и разработкой новых технологий с их применением [1]. Как правило, модификаторы наноразмерного ряда от 1 до 100 нм применяются в микродозировках (менее 0,1%) и обнаружить их присутствие можно только по резкому изменению физико-механических или химических свойств продуктов, используя методы разрушающего анализа. Применение общепринятых методических приемов, используемых для анализа полимеров, не позволяет осуществить оценку не только влияния, но собственно и наличия наноразмерных частиц в полимерных смесях, поэтому необходима разработка специальных методов исследования объектов, относящихся к высокомолекулярным соединениям.

Следует отметить, что традиционно применяемые в материаловедении методы не позволяют в полной мере оценить специфические особенности структуры, морфологии и размеров, самоорганизующихся супрамолекулярных структур в силу конструктивных или методических ограничений приборной базы. Дифрактометрия является одним из методов, редко применяющихся для анализа свойств полимерных систем. Это связано, прежде всего, с трудностями интерпретации полученных результатов из-за сложной структуры высокомолекулярных со-

единений и наличия ряда факторов, прямо или косвенно влияющих на результат испытаний.

Таким образом, идентификация состава полимерного материала является сложной многоуровневой комплексной задачей, требующей длительного времени на проведение испытаний и базируется на глубоком знании основ материаловедения, требует использования современного оборудования и программного обеспечения.

**Основная часть.** В качестве объектов исследования были выбраны бутадиенстирольный (БСК), изопреновый (НК), этиленпропилендиеновый (ЭПДК) каучуки и смесь углеродных фуллеренов фракции  $C_{50}-C_{92}$  со следующим соотношением компонентов в смеси:  $C_{50}-C_{58}$  (14,69%),  $C_{60}$  (63,12%),  $C_{62}-C_{68}$  (5,88%),  $C_{70}$  (13,25%),  $C_{72}-C_{92}$  (3,06%) как модифицирующая добавка. Смеси полимеров и модификатора в различных концентрациях были приготовлены в лабораторных условиях смешением на вальцах при температуре 50–55°C, микроконцентрации фуллеренов вводились в полимеры посредством смешения необходимого количества и пленок соответствующего каучука после высыхания толуольных растворов смеси фуллеренов на их поверхности. Проводилась оценка влияния на отражательную способность поверхности каучуков варьирования микроконцентрации смеси углеродных фуллеренов фракции  $C_{50}-C_{92}$  в интервале от 0 до 1,0 мас. ч. смеси фуллеренов на 100 мас. ч. соответствующего каучука.

Рентгеноструктурные исследования смесей полимеров и фуллеренов проводились на дифрактометре общего назначения ДРОН-2,0, который предназначен для выполнения широкого круга рентгеноструктурных исследований упорядоченных структур различных материалов. Применение специальных приставок делает возможным проведение исследований с широким охватом области углов отражения; в температурных интервалах от +20 до +2000°С и от +20 до -180°С. Принцип работы дифрактометра основан на создании мягкого рентгеновского излучения в трубке БСВ-2 и фокусировке пучка с помощью системы щелей на вертикальном зажиме с образцом. При взаимодействии рентгеновского излучения с кристаллической решеткой или структурным образованием вещества лучи дифрагируют и концентрируются в сцинтилляционном датчике. Посредством фотопреобразователей и усилителей кванты рентгеновского излучения преобразуются в сигналы электрического тока, фиксируемые электронно-вычислительным устройством и регистрируемые вторичным прибором.

Расчеты проведены согласно известному закону Вульфа – Брэгга, получены зависимости размера агломератов «каучук – фуллерены» от концен-

трации смеси фуллеренов. Выборка представлена по пяти испытаниям для каждого образца и упорядочена для удобства расчетов. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице.

Показано, что при повышении концентрации смеси фуллеренов пропорционально увеличиваются и средние размеры новых структур (агломератов), при этом также растет величина размаха данных при параллельных опытах. Это явление связано с тем, что отдельные фуллерены в смеси сольбилизируют подвижные концы (сегменты) макромолекул каучуков, образуя при этом узлы различной функциональности, при этом под функциональностью мы понимаем количество отдельных макромолекул, взаимодействующих одним сегментом с одной молекулой фуллерена. При этом нельзя исключить и тот момент, при котором одна макромолекула каучука взаимодействует с фуллереном более чем одним сегментом, образуя сложный узел и меняя свою структуру. Формирование структур с «узлами» сложной функциональности начинается при наличии фуллеренов в минимальной концентрации, при повышении концентрации процесс идет быстрее, меняются свойства полимеров, и увеличение размаха данных косвенно указывает на интенсивность этих физических процессов.

#### Зависимость размеров агломератов полимер – фуллерены от концентрации смеси фуллеренов

Номер испытания	Концентрация смеси фуллеренов, мас. ч.			
	0	0,005	0,50	1,00
Бутадиен-стирольный каучук, размер агломерата, нм				
1	173,21	173,36	173,65	208,32
2	173,28	173,43	173,80	249,85
3	173,28	173,50	185,99	249,91
4	173,36	173,58	202,99	270,44
5	173,36	203,36	224,96	271,02
Размах	0,15	30,00	51,30	62,70
Среднее	173,30	179,45	192,28	249,91
Натуральный полиизопрен, размер агломерата, нм				
1	173,58	216,51	219,78	226,50
2	156,77	208,76	222,55	237,65
3	156,77	215,55	232,23	244,31
4	186,60	218,58	237,30	267,66
5	198,47	239,27	249,27	270,44
Размах	24,90	22,80	29,49	43,90
Среднее	174,44	221,53	232,23	249,31
Этиленпропилендиеновый каучук, размер агломерата, нм				
1	173,28	220,95	226,72	198,39
2	173,36	229,49	236,35	242,41
3	173,50	243,28	242,61	250,30
4	183,94	243,32	243,21	252,71
5	191,61	232,55	264,23	277,15
Размах	18,30	11,60	37,50	78,80
Среднее	179,14	233,92	242,63	244,19

Выдвинутая гипотеза также подтверждается при общем анализе полученных цифровых данных, где выявлено наличие агломератов намного большего размера при любой концентрации смеси фуллеренов, интенсивность таких рефлексов невелика (ниже 90 ед.) и обработка данных вручную была затруднена из-за большого объема выборки.

Последующая обработка цифровых результатов дифрактометрического анализа образцов бутадиен-стирольного, изопренового, этиленпропилендиенового каучуков была проведена с помощью математического метода главных компонент [2], который является разновидностью мультикорреляционного анализа. В качестве главной определяющей компоненты для выбора данных регрессионного анализа был принят интервал интерференционной интенсивности (90–100 ед.) при отражении на малых углах ( $20^\circ$ ). При использовании метода главных компонент исходили из того, что несколько измеряемых переменных имеют сильную корреляционную связь. Это означает, что либо они взаимно определяют друг друга, либо связь между ними обуславливается третьей величиной, которую непосредственно измерить нельзя. Для расчетов выделили главные компоненты и определили уровень корреляции между факторами и переменными. Если коэффициент корреляции составляет 0,7 – группу считали выделенной, если не было достигнуто требуемого значения, то был осуществлен перебор данных с учетом других факторов до необходимого уровня корреляции. Целью проведенного факторного анализа [1] было извлечение из массивов экспериментальных данных скрытой информации о внутренних и внешних факторах, определяющих поведение системы, в данном случае образования структур полимер – фуллерены.

Основная методология выбранного метода факторного анализа состоит в том, чтобы на первом этапе провести сокращение числа переменных, взятых для анализа (редукцию данных), и определить структуру взаимосвязей между переменными. Факторы последовательно выделяются один за другим как независимые друг от

друга. Выделение очередного фактора понижает изменчивость данных, т. е. степень извлекаемой дисперсии постоянно падает [3].

В результате следует отметить, что для полиизопрена сначала характерна частичная перегруппировка кристаллитов при взаимодействии с фуллеренами и только потом формирование функциональных узлов, это же явление наблюдается и для этиленпропилендиенового каучука, характеризующегося наличием микроблочной структуры «этилен – пропилен». В целом для всех типов каучуков явление носит общий характер, и энергия сольубилизации составляет приблизительно одну величину в размере 2,6–3,2 кДж/моль.

**Заключение.** Получен ряд зависимостей изменения размеров агломератов полимеров с фуллеренами по интенсивности отражения, что позволяет обнаружить присутствие микроколичеств модифицирующих наноматериалов и оценить их концентрацию не разрушающим образцом методом. Метод использует очень небольшие количества материала для анализа и является неразрушающим.

Применение математического метода факторного анализа (главных компонент) для обработки данных дифрактометрии позволяет выделить главные взаимодействия в системе и провести статистически достоверный анализ образования новых структур полимера при его физико-химической модификации углеродными наноматериалами в концентрации перколяции.

### Литература

1. Игуменова Т. И., Чичварин А. В. Дискриминантный анализ спектральных характеристик переосажденных каучуков, модифицированных смесью фуллеренов группы  $C_{50}$ – $C_{92}$  // Вестник ВГУ. 2012. № 2: Химия. Биология. Фармация. С. 12–19.
2. Иберла К. Факторный анализ. М.: Статистика, 1980. 398 с.
3. Лоули Д., Максвелл А. Факторный анализ как статистический метод. М.: Мир, 1967. 144 с.

*Поступила 26.02.2014*