

Научная статья

УДК 541.64.539.199

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-64-82

ВЛИЯНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА НА СТРУКТУРУ НАНООРГАНИЗАЦИИ ДВОЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Л.В. Соколова¹, А.В. Лосев², Е.Д. Политова³

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, Россия; mirea@mirea.ru

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия; icp@chph.ras.ru

Аннотация. Формирование нескольких видов нанообразований размером 4–80 нм во фторкаучуках в зависимости от предварительного температурного воздействия обнаружено с помощью рентгеноструктурного анализа. На процесс изменения структуры их наноорганизации при фазовых переходах оказывает влияние и химическое строение развязок в макромолекулах, что определяет, в частности, сложный и неодинаковый характер изменения их динамической вязкости. Диоксид титана облегчает не только формирование новых видов нанообразований во фторкаучуках, но и полиморфный переход винилиденфторидных звеньев из конформации транс-гош-транс-гош в конформацию «зигзаг».

Ключевые слова: наноорганизация, диоксид титана, фторкаучуки, композит

Для цитирования: Соколова Л.В., Лосев А.В., Политова Е.Д. Влияние диоксида титана на структуру наноорганизации двойных сополимеров // Труды ВИАМ. 2024. № 4 (134). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-64-82.

Scientific article

INFLUENCE OF TITANIUM DIOXIDE ON STRUCTURE NANOORGANIZATIONS OF BINARY COPOLYMERS

L.V. Sokolova¹, A.V. Losev², E.D. Politova³

¹Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «MIREA – Russian Technological University», Moscow, Russia; mirea@mirea.ru

²Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

³N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, Moscow, Russia; icp@chph.ras.ru

Abstract. The formation of several types of nanoformations with a size of 4–80 nm in fluorine rubbers, depending on the history, was detected using XRD. The process of changing the structure of their nanoorganization with the manifestation of phase transitions is also influenced by the chemical structure of junctions in macromolecules, which determines, in particular, the complex and unequal nature of changes in their dynamic viscosity. Titanium dioxide not only facilitates the formation of new types of nano-formations in fluoro-rubbers, but also the polymorphic transition of vinylidene fluoride links from the trans-gosh-trans-gosh conformation to the «flat zigzag» conformation.

Keywords: nanoorganization, titanium dioxide, fluorine rubber, composite

For citation: Sokolova L.V., Losev A.V., Politova E.D. Influence of titanium dioxide on the structure nano-organization of binary copolymers. *Trudy VIAM*, 2024, no. 4 (134), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-64-82.

Введение

Важным направлением работы НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ является улучшение эксплуатационных характеристик полимерных композиций и разработка новых функциональных материалов [1, 2]. Материалы на основе синтетических каучуков применяются в авиастроении в первую очередь в качестве уплотнительных и герметизирующих.

Фторкаучуки обладают высокой химической стойкостью, термостойкостью и отличными диэлектрическими характеристиками, что обуславливает их активное применение в авиастроении при создании герметизирующих [3], резинотехнических [4], лакокрасочных [5] и других материалов как в качестве модифицирующих добавок [6, 7], так и в качестве композитов на их основе [8]. При получении высокоэффективных полимерных материалов необходимо учитывать особенности изменения nanoорганизации полимеров в процессе их наполнения, а также условия их температурной обработки (продолжительность, давление и т. д.).

При анализе поведения полимеров различного химического строения принято обращаться к модели Флори [9–11]. Тем не менее в ряде случаев (в частности, при деформации полимеров [12] или при сдвиговом течении [13]) допускается формирование упорядоченных образований исключительно флуктуационной природы как проявление самоорганизации полимеров. Nanoорганизация полимеров – это упорядоченное фазовое состояние, которое перестраивается с четкой периодичностью при множественных фазовых переходах ρ' выше температуры размягчения полимеров (T_c) независимо от химического строения их макромолекул [14–17]. Температурный интервал nanoорганизации полимеров определяется в первую очередь кинетической гибкостью их макромолекул и молекулярной массой.

Цель работы – установить особенности влияния наноразмерного наполнителя на структуру nanoорганизации двойных сополимеров.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования выбраны фторкаучуки СКФ-26 (сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена) и СКФ-32 (сополимер винилиденфторида и трифторхлорэтилена) с молекулярной массой $\sim 3 \cdot 10^5$. Образцы каучуков наполняли диоксидом титана марки Hombifine N (ДТН) фирмы Evonik Ind. с размером частиц 12 [18, 19] и 10 нм (по данным работы [20], только частицы размером 10 нм полностью состоят из анатазной модификации). Наполнитель вводили многократно малыми дозами при тщательном перемешивании смеси на лабораторных микровальцах. Термообработку образцов проводили в свободном (ненагруженном) состоянии в термошкафу и в гидравлическом прессе (при давлении 20 МПа).

Рентгеновская съемка образцов фторкаучуков и их смесей с наполнителем проведена в режиме отражения на порошковом дифрактометре. Диапазон съемки углов 2θ составлял 3–60 градусов. Средние размеры (D) упорядоченных образований (в первом приближении) рассчитаны по формуле Шеррера:

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta,$$

где длина волны $\lambda = 0,15418$ нм; β – ширина рефлекса на полувысоте; θ – угол дифракции; коэффициент формы nanoобразований $K = 0,9$.

Средние межплоскостные расстояния (d) в нанообразованиях фторсополимеров рассчитаны по уравнению Вульфа–Брэгга [21]. Точность измерения углов отражения составляла 0,02 градуса.

Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) каучуков измеряли на автоматическом дифрактометре АМУР-К [22] с однокоординатным позиционно-чувствительным детектором ОДЗМ (Cu K_{α} -излучение, $\lambda = 0,1542$ нм, монохроматор из пиролитического графита) и коллимационной системой Кратки. Обработку и анализ данных МУРР проводили с помощью программного обеспечения, входящего в пакет ATASAS [23, 24]. Инфракрасные спектры нарушенного полного внутреннего отражения каучука СКФ-26 регистрировали в интервале длин волн $400\text{--}3150\text{ см}^{-1}$ при температуре $\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра.

Методом парамагнитного зонда на автоматизированном радиоспектрометре ЭПР-В исследовали изменение молекулярной динамики фторкаучуков, которую характеризовали временем корреляции вращательной подвижности (τ_c) стабильного нитроксильного радикала – 2.2.6.6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО) – в интервале температур $18\text{--}118\text{ }^{\circ}\text{C}$. Радикал вводили во фторкаучуки из газовой фазы при температуре $\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [25–27]. Температуру образца в радиоспектрометре повышали ступенчато по $5\text{--}7\text{ }^{\circ}\text{C}$ и во время измерения параметра τ_c радикала поддерживали с точностью $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Динамическую вязкость каучуков и их смесей с наполнителем регистрировали на частотах $0,3\text{--}25$ Гц при амплитудах деформации 0,2; 0,5 и 6,95 градуса и давлении 0,42 МПа с помощью безроторного реометра. Образец термостатировали при заданной температуре в течение 35 мин в приборе и регистрировали его динамическую вязкость при амплитуде деформации 0,5 градуса, а через 15 мин – при 6,95 градуса. Дифрактограмму рентгеноструктурного анализа (РСА) этого образца регистрировали через 24 ч. Температуру во время измерения динамической вязкости поддерживали с точностью $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Погрешность метода определения динамической вязкости составляла 10 %.

Результаты и обсуждение

Макромолекулы фторкаучука СКФ-26 содержат блоки двух или трех винилиденфторидных (ВДФ) звеньев, которые разделены изолированными гексафторпропиленовыми (ГФП) звеньями $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$, т. е. развязками. Первые звенья соединены преимущественно регулярно – «голова к хвосту». Число расположенных подряд ВДФ-звеньев может меняться, но наличие стоящих рядом двух звеньев ГФП маловероятно, так как этот мономер практически не образует гомополимеров.

Главная структурная единица макромолекул фторкаучука СКФ-32 триада $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$, т. е. звено $-\text{CFCl}-\text{CF}_2-$ является развязкой, которая в этом случае – преимущественно изолированная. Из-за столь сложного строения макромолекул фторкаучуки не кристаллизуются [28–30]. Содержание фтора в каучуках СКФ-26 и СКФ-32 составляет соответственно 67 и 56 % (по массе).

Дифрактограммы фторкаучуков СКФ-26 и СКФ-32 наряду с аморфным гало содержат интенсивные рефлексы с максимумами при углах 2θ , равных 16,41 и 17,51 градуса, которые обусловлены нанообразованиями размером 4 и 5 нм (далее по тексту – основные рефлексы) (рис. 1, кривая 1). Средние межмолекулярные расстояния во фторкаучуках имеют небольшие значения, что объясняется их высокой энергией когезии [28–30] и высоким содержанием упорядоченных образований, недоступных для радикала ТЕМПО, особенно в каучуке СКФ-26.

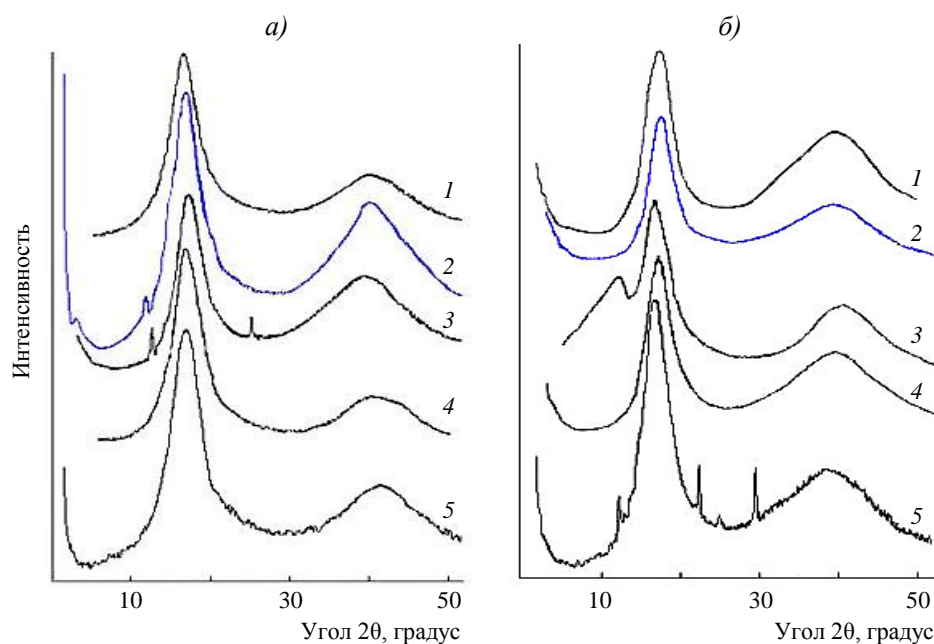


Рис. 1. Дифрактограммы фторкаучуков СКФ-26 (а) и СКФ-32 (б) в исходном состоянии (1), после термообработки при температурах 90 (2, 3) и 100 °С (4) в течение 30 мин в прессе (2, 4) и в термошкафу (1, 3, 5), а также с 0,1 % (по массе) диоксида титана марки Nombifine N (5)

При синтезе и последующем хранении во фторкаучуках формируются два вида нанобразований с отличающимися параметрами структуры, согласно данным МУРР (рис. 2, кривые 1 и 2). Упорядоченные образования в каучуке СКФ-26 имеют преимущественно размеры 41 и 62 нм, а в каучуке СКФ-32: 33 и 55 нм. Объемное содержание больших по размеру нанобразований выше во фторкаучуке СКФ-26 (рис. 2, кривая 1).

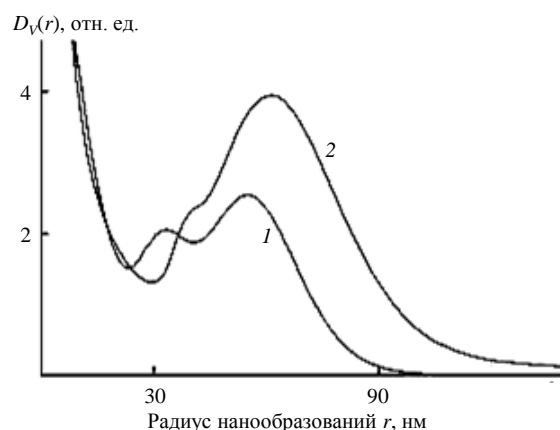


Рис. 2. Объемное распределение нанобразований по размерам для фторкаучуков СКФ-32 (1) и СКФ-26 (2)

Обнаруженные во фторкаучуках с помощью электронной микроскопии [29, 31] неоднородности размером 30–150 нм предположительно связаны с образованием глобул, содержащих микрогель каучука [29].

С увеличением температуры во фторкаучуках обнаружены фазовые переходы выше температуры T_c , что характерно и для других полимеров [14, 32]. Так, фазовый

переход ρ'_2 при 35 °С в каучуке СКФ-32 и при 40 °С в каучуке СКФ-26, а также фазовый переход ρ'_3 при 85 °С в каучуке СКФ-32 обнаружены с помощью ЭПР-спектроскопии. Эффективная энергия активации вращательной подвижности ($E_{\text{эфф}}$) радикала ТЕМПО в каучуке СКФ-26 увеличилась при переходе ρ'_2 , а в случае каучука СКФ-32, наоборот, уменьшилась. Обозначение фазовых переходов ρ'_i , ответственных за особенности движения основной цепи полимера и обуславливающих изменение структуры его nanoорганизации выше температуры T_c , введено в работах [14, 33].

Фазовые переходы ρ'_2 и ρ'_3 обнаружены и на температурных зависимостях динамической вязкости фторкаучуков при температурах 40 и 85 °С, а фазовый переход ρ'_4 – при температуре 130 °С в каучуке СКФ-26 при амплитуде деформации 0,5 градуса (рис. 3, кривые 1 и 2). Температура фазовых переходов сопряжена с температурой T_c фторкаучуков (255 К – для СКФ-26 и 253 К – для СКФ-32 [28–30]) уравнением:

$$T'_i = \{[(1,2 + 0,2(i - 2)) \pm 0,2] T_c,$$

где $i \geq 2$ – порядковый номер перехода ρ'_i ; температуры T'_i и T_c измеряются в кельвинах, как и в случае для других полимеров [14, 32].

Температурные зависимости динамической вязкости фторкаучуков претерпели изменение с увеличением амплитуды деформации до 6,95 градуса (рис. 3, кривые 3 и 4) – особенно благодаря переходу каучука СКФ-26 в вязкотекучее состояние в области температур ~ 110 °С (T_T), который спровоцирован фазовым переходом ρ'_3 (в отличие от каучука СКФ-32). Это означает, что межмолекулярные упорядоченные образования, которые сформировали единую сетку в каучуке СКФ-26, препятствующую его течению, менее прочные и, соответственно, меньшего размера, чем в каучуке СКФ-32 [32]. О перестроении и частичном распаде упорядоченных образований при росте температуры свидетельствуют также и тепловые эффекты на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для фторкаучуков и других полимеров [16, 33–35].

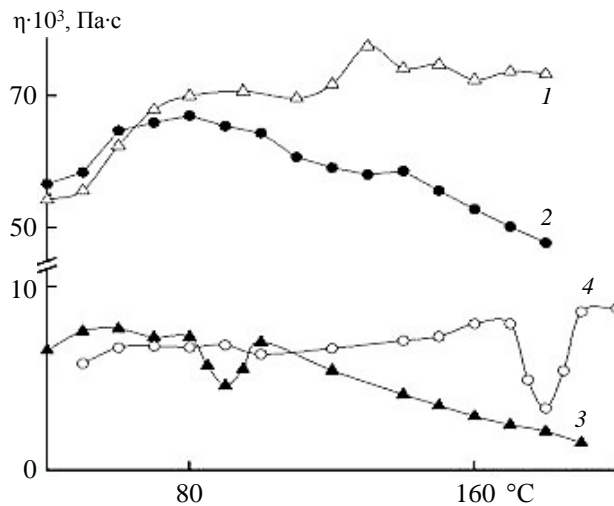


Рис. 3. Зависимости динамической вязкости от температуры для каучуков СКФ-26 (1, 3) и СКФ-32 (2, 4) при угле деформации 0,2 (1, 2) и 6,95 градуса (3, 4) на частоте 0,8 Гц

Переходы обнаружены и на кривой термомеханического анализа для каучука СКФ-32 при температурах –28, 57, 166, 226, 275 и 304 °С, которые авторы работы [36]

связали с температурой T_c , плавлением трех его кристаллических модификаций и с температурой T_T соответственно. Однако отношения температур этих переходов к температуре T_c фторкаучука составляют 1,35; 1,79; 2,04; 2,24 и 2,36 и удовлетворительно соотносятся с уравнением, приведенным ранее.

При пластикации фторкаучуков также наблюдаются различия в структуре их наноорганизации. Так, для вальцованного образца каучука СКФ-26 вязкость по Муни резко уменьшается, но практически не изменяется для каучука СКФ-32 [29]. Это следствие уменьшения количества нанообразований величиной 4 нм в каучуке СКФ-26 (рис. 4, а, кривая 1). Средние значения параметра d в оставшихся нанообразованиях размером 4 нм для каучука СКФ-26 уменьшились до 0,52 нм, а средние межмолекулярные расстояния – до 0,22 нм (по сравнению с непластицированным образцом). Это подтверждается сдвигом максимумов основного рефлекса и аморфного гало в область дальних углов 2θ – до 17,03 и 40,88 градуса. Из этого следует, что степень упорядочения наноорганизации каучука СКФ-26, наоборот, возросла при пластикации благодаря увеличению содержания упорядоченных образований небольшого размера, входящих в область диффузного рассеяния – $2\theta = 30\text{--}50$ градусов. Часть нанообразований размером 4 нм, которые распались при пластикации каучука СКФ-26, относятся к упорядоченным межмолекулярным образованиям, формирующим единую сетку, препятствующую его течению [32].

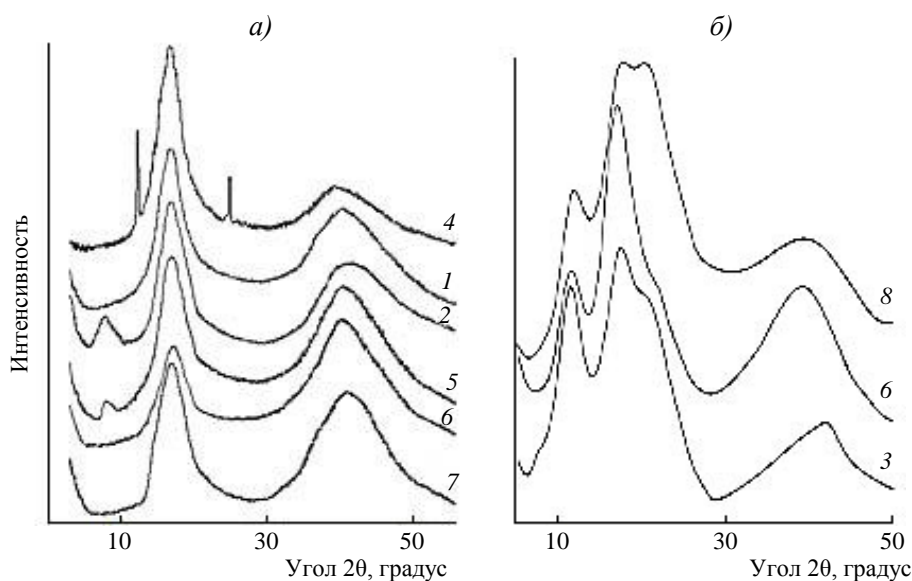


Рис. 4. Дифрактограммы каучуков СКФ-26 после вальцевания (1) (а) и СКФ-32 (б), с 0,1 % (по массе) диоксида титана марки Nombifine N, после определения динамической вязкости смесей при температурах 40 (2), 60 (3), 65 (4), 90 (5), 110 (6), 130 (7) и 190 °С (8)

Нанообразования размером 5 нм в каучуке СКФ-32 не распались за то же время пластикации, что свидетельствует об их большей прочности по сравнению с нанообразованиями размером 4 нм для каучука СКФ-26. В результате динамическая вязкость каучука СКФ-32 и в жестких условиях изменяется иначе, чем у каучука СКФ-26 (рис. 3, кривые 3 и 4). При этом в каучуке СКФ-32 обнаружены фазовые переходы ρ'_2 при температуре 40 °С и ρ'_5 при температуре 180 °С.

Таким образом, большее количество упорядоченных образований в каучуке СКФ-26, чем каучуке СКФ-32, бóльшая заторможенность вращательной подвижности

радикала ТЕМПО во втором каучуке, более широкая область высокоэластического состояния второго каучука являются следствием неодинакового химического строения развязок в их макромолекулах при почти идентичном содержании ВДФ-звеньев (~70 % (по массе)), молекулярной массе и незначительно отличающихся температурах T_c .

Таблица 1

Основные структурные параметры дифрактограмм фторкаучуков

Температура термообработки образца, °С	Угол 2θ , градус	d , нм	D , нм	Угол 2θ , градус	d , нм	D , нм
	для каучука СКФ-26			для каучука СКФ-32		
Без термообработки	16,41	0,54	4	17,51	0,51	5
	39,94	0,23	–	39,52	0,23	–
90 (в прессе)	16,95	0,52	4	17,40	0,51	5
	11,90	0,74	43	–	–	–
	3,30	2,68	34	–	–	–
	39,92	0,23	–	39,43	0,23	–
90 (в термошкафу)	17,28	0,51	4	16,87	0,53	5
	12,53	0,71	80	12,05	0,73	6
	25,49	0,35	60	–	–	–
	39,47	0,23	–	40,85	0,22	–
100 (в прессе)	16,47	0,54	4	16,76	0,53	5
	40,28	0,22	–	39,33	0,23	–

Сложный характер кривых динамической вязкости для фторкаучуков при не-большой амплитуде деформации объясняется изменением структуры их наноорганизации при переходах ρ'_3 и ρ'_4 при температурах 85 и 130 °С соответственно. Так, вследствие термообработки образцов каучука СКФ-26 путем прессования при температуре 90 °С средние значения параметра d в нанообразованиях размером 4 нм уменьшились и проявились рефлексы от нанообразований двух новых видов (табл. 1; рис. 1, *a*, кривая 2). Незначительно отличающийся размер нанообразований по данным РСА (43 нм) и МУРР (41 нм) позволяет допустить, что при фазовом переходе ρ'_3 содержание их увеличилось настолько существенно, что на дифрактограмме РСА этого образца каучука СКФ-26 проявился рефлекс при угле $2\theta = 11,90$ градуса небольшой интенсивности (табл. 1).

Наноорганизация каучука СКФ-26 значительно изменяется в процессе вторичной термообработки при температуре 90 °С в термошкафу (рис. 1, *a*, кривая 3). Величина параметра d в нанообразованиях размером 4 нм уменьшилась, распались нанообразования размером 34 нм и при этом сформировался новый вид нанообразований.

Наноорганизация каучука СКФ-32 изменяется в меньшей степени при термообработке в прессе по сравнению со структурой каучука СКФ-26 (рис. 1, *b*). Более сложная структура наноорганизации каучука обнаружена только после вторичной обработки при температуре 90 °С в термошкафу (табл. 1, рис. 1, *b*, кривая 3). Появились нанообразования второго типа, а количество образований размером 5 нм возросло. При этом доля упорядоченных образований небольшого размера, входящих в диффузное рассеяние, возросла при одновременном уменьшении средних межмолекулярных расстояний в каучуке.

Структура наноорганизации фторкаучуков после прессования в течение 30 мин при температуре 100 °С несколько изменилась: количество нанообразований размером 4 и 5 нм и средние межмолекулярные расстояния в них увеличились (рис. 1, кривая 4),

т. е. превышение температуры фазового перехода ρ'_3 на ~ 20 °С сделало невозможным формирование нанообразований большого размера во фторкаучуках, кроме нанообразований, ответственных за основной рефлекс.

Существенные изменения дифрактограмм РСА фторкаучуков (особенно каучука СКФ-26), а также независимость температур переходов $\rho'_3 - \rho'_5$ от частоты методов их определения подтверждают их фазовую природу и высказанное ранее положение о сложности этого процесса [14, 15], что отразилось на инфракрасных спектрах (рис. 5). Для каучука СКФ-26 характерны две полосы поглощения при длинах волн 2990 и 3032 см^{-1} от симметричных и асимметричных валентных колебаний связи С–Н группы СН_2 ВДФ-звеньев соответственно [37]. После термообработки каучука СКФ-26 при температуре 90 °С проявились две новые полосы поглощения: 2850 и 2930 см^{-1} (рис. 5, кривые 1–3). Вторая полоса поглощения ответственна за валентные колебания связи С–Н группы СН_2 микроблоков ВДФ-звеньев с конформацией «зигзаг» [37–39]. Полоса поглощения при длине волны 2850 см^{-1} обусловлена иной конформацией микроблоков ВДФ-звеньев, но ее природа в настоящее время непонятна. Следует отметить, что интенсивность полос поглощения 2850 см^{-1} изменяется экстремально с увеличением продолжительности термообработки и зависит от температуры перехода: наибольшая – для перехода ρ'_3 , а наименьшая – для перехода ρ'_5 . Это дополнительно подтверждает фазовую природу рассмотренных переходов, как и для каучука *цис*-1,4-полиизопрена [16]. Получить аналогичные данные для каучука СКФ-32 не представляется возможным из-за более сложного химического строения его развязок – звеньев трифторхлорэтилена.

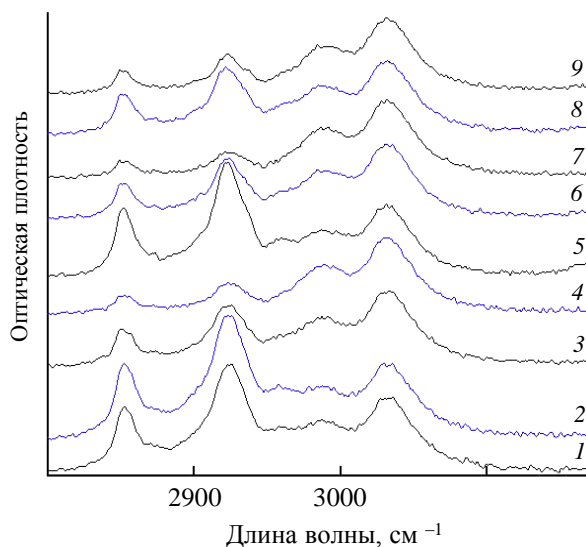


Рис. 5. Инфракрасные спектры каучука СКФ-26 после термообработки при температурах 90 (1–3), 140 (4–6) и 190 °С (7–9) в течение 20 (1, 4, 7), 45 (2, 5, 8) и 90 мин (3, 6, 9) в прессе

Разное температурное поведение фторкаучуков и слабая способность структуры nanoорганизации каучука СКФ-32 изменяться при термообработке, как и ее отличие от структуры nanoорганизации каучука СКФ-26, объясняется присутствием атома С1 с большим ковалентным радиусом в его развязках, который негативно влияет на величину потенциального барьера, ограничивающего вращение вокруг связей –С–С– в этих звеньях, создавая определенные стерические затруднения при ее формировании. Именно химическому строению этих развязок обязаны особенности изменения параметра $E_{эфф}$ радикала ТЕМПО во фторкаучуках, более высокая температура T_T для каучука

СКФ-32 и формирование нанообразований размером 5 нм с большей прочностью, чем у образований размером 4 нм в каучуке СКФ-26.

Отличия в структуре нанорганizations фторкаучуков проявляются даже при введении небольших концентраций наполнителя (0,1 % (по массе) ДТН), что отражается на характере температурных зависимостей динамической вязкости композитов на их основе (рис. 6).

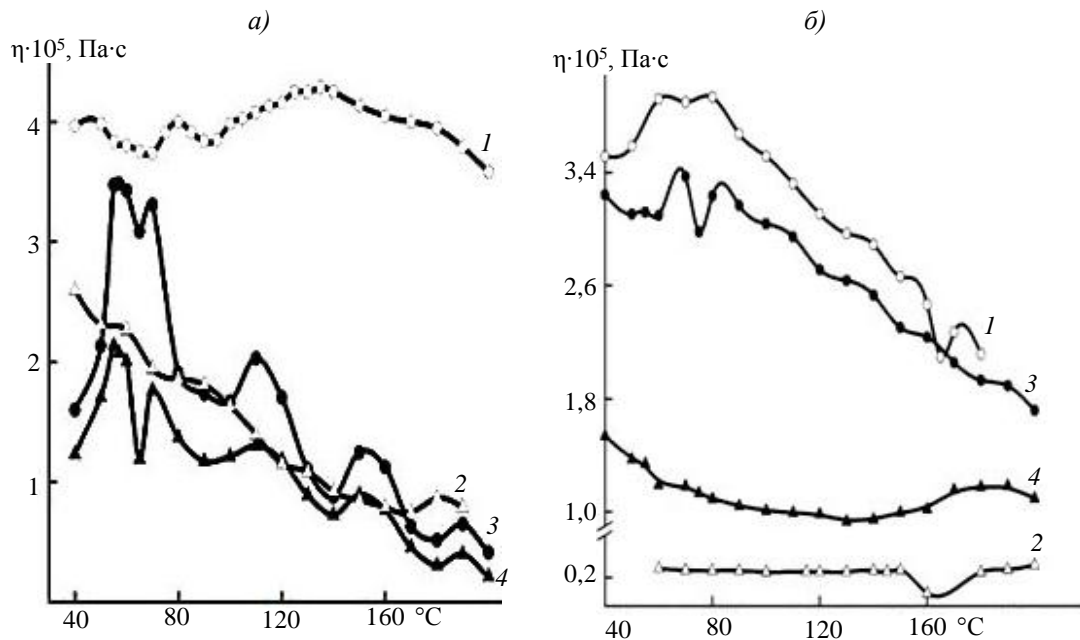


Рис. 6. Температурные зависимости динамической вязкости каучуков СКФ-26 (а) и СКФ-32 (б) с 0,1 % (по массе) диоксида титана марки Nombifine N при угле деформации 0,5 (1, 3) и 6,95 градуса (2, 4) на частоте 0,3 Гц

На дифрактограмме ДТН присутствует брэгговский дифракционный пик при угле $2\theta = 25$ градусов и несколько пиков небольшой интенсивности [19, 20]. На дифрактограммах его механических смесей с фторкаучуками рефлекс на этом угле не всегда наблюдается из-за небольшой концентрации наполнителя (рис. 1). Следует отметить, что интенсивность рефлекса при угле $2\theta = 25$ градусов неявно отражает степень упорядочения композита, поскольку наполнитель не проникает в пространство упорядоченных образований полимеров из-за большого размера его частиц, аналогично радикалу ТЕМПО. Следовательно, чем выше степень упорядочения нанорганizations композита, тем больше в ее неупорядоченной части содержится наполнителя и тем больше на дифрактограмме интенсивность этого рефлекса.

Интенсивность рефлекса при угле $2\theta = 16,77$ градуса для каучука СКФ-26 заметно возрастает после введения 0,1 % (по массе) ДТН (рис. 1, а, кривая 5). В нанообразованиях размером 4 нм значения параметра d возросли до 0,53 нм, а средние межмолекулярные расстояния (такие же как в пластицированном каучуке) – до 0,22 нм, что демонстрирует увеличение степени упорядочения смеси.

Введение ДТН в смеси сильнее повлияло на структуру нанорганizations каучука СКФ-32, чем каучука СКФ-26 (рис. 1, кривая 5). Помимо нанообразований размером 5 нм с параметром $d = 0,52$ нм, в композите сформировались нанообразования трех новых видов размером 47; 55 и 100 нм с параметром d соответственно 0,70; 0,40 и 0,30 нм,

что подтверждают рефлексы разной интенсивности при угле 2θ , равном 16,96; 12,45; 22,4 и 29,54 градуса соответственно. Средние межмолекулярные расстояния в его полимерной матрице (0,23 нм) совпадают с теми, что и в ненаполненном каучуке СКФ-32, т. е. степень упорядочения композита в значительной степени возрастает благодаря формированию нанообразований большего размера трех новых видов.

Вид температурных зависимостей динамической вязкости фторкаучуков также претерпел кардинальное и неодинаковое изменение с введением 0,1 % (по массе) ДТН (рис. 6). Так, в случае композита на основе каучука СКФ-26 проявились переходы $\rho'_2 - \rho'_5$ при температурах 60, 100, 140 и 180 °С соответственно, а его динамическая вязкость увеличилась в $\sim 1,5$ раза в интервале температур 50–80 °С при де ρ'_2 (рис. 6, а, кривая 3). Переход композита в вязкотекучее состояние ($T_T \approx 90$ °С при амплитуде 0,5 градуса) спровоцирован фазовым переходом ρ'_3 , как и в ненаполненном каучуке СКФ-26.

При добавлении 0,1 % (по массе) ДТН на температурной зависимости динамической вязкости каучука СКФ-32 проявился переход ρ'_2 при температуре 60 °С (рис. 6, б, кривая 3). Увеличение амплитуды деформации до 6,95 градуса обусловило резкое уменьшение динамической вязкости композита в интервале температур 40–180 °С в отличие от температурного поведения композита на основе каучука СКФ-26. Проявился переход ρ'_5 при температуре 170 °С (рис. 6, б, кривая 4). Однако переход этого композита в вязкотекучее состояние не наблюдается даже при большой деформации в отличие от композита на основе каучука СКФ-26, т. е. размер нанообразований межмолекулярного типа, сформировавших единую сетку в композите, не меньше, чем в ненаполненном каучуке СКФ-32.

Рассмотрим подробно оказываемое воздействие ДТН на каучук СКФ-26, степень упорядочения которого выше, чем у каучука СКФ-32 (табл. 2). Доля нанообразований размером 4 нм несколько увеличилась, а средние межплоскостные расстояния уменьшились после термообработки в течение 35 мин при температуре 40 °С, т. е. за время измерения динамической вязкости (рис. 4, а, кривая 2). Сформировалось и небольшое количество нанообразований второго вида, средние межмолекулярные расстояния в композите меньше, чем в пластицированном и ненаполненном каучуке СКФ-32. Другими словами, полимерная матрица композита заметно уплотнилась при наличии наполнителя.

Таблица 2

**Энергия активации вращательной подвижности радикала ТЕМПО
во фторкаучуках**

Каучук	Время корреляции $\tau \cdot 10^{10}$, с		$E_{эфф}$, кДж/моль		Предэкспоненциальный множитель, с		ϕ , % (по массе)	Температура перехода ρ'_2 T'_2 , °С
	τ_1	τ_2	E_1	E_2	τ_0^1	τ_0^2		
СКФ-32	186	199	33,1	27,8	$2,9 \cdot 10^{-14}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$	90	35
СКФ-26	263	297	32,9	43,0	$3,7 \cdot 10^{-14}$	$5,4 \cdot 10^{-16}$	98	40

Примечание. τ_1 и τ_2 – в более и менее плотных областях соответственно; ϕ – содержание упорядоченных образований при температуре 22 °С определено по методике, представленной в работах [26, 27].

Однако после термообработки этого композита в течение 35 мин при температуре 90 °С размер нанообразований второго вида и количество нанообразований

размером 4 и 5 нм, наоборот, несколько уменьшилось, средние межплоскостные расстояния в них увеличились, т. е. его полимерная матрица и при температуре 90 °С более плотно упакована, чем каучук (рис. 4, а, кривая 5). Обнаруженное уменьшение содержания больших нанобразований обоих типов при температуре 90 °С вызвано началом перехода композита в состояние вязкого течения (рис. 6).

Переход этого композита из высокоэластического состояния в вязкотекучее при температуре ~90 °С сопровождается резким уменьшением интенсивности его основного рефлекса после термообработки при температуре 110 °С (рис. 4, а, кривая б). Очевидно, часть нанобразований размером 4 нм участвует в формировании единой сетки, препятствующей течению композита. В оставшихся нанобразованиях размером 4 нм резко уменьшились средние межплоскостные расстояния по сравнению с таковыми при более низкой температуре (табл. 3). Средние межмолекулярные расстояния в композите меньше, чем в каучуке, т. е. степень упорядочения его полимерной матрицы не уменьшилась, а, наоборот, возросла благодаря увеличению содержания упорядоченных образований меньшего размера, вносящих вклад в диффузное рассеяние. Другими словами, последние создают небольшие стерические препятствия переходу композита в вязкотекучее состояние.

Количество образований размером 4 нм в этом композите обнаружило тенденцию к увеличению при температуре 130 °С, как и параметр d в них (рис. 4, а, кривая 7). Средние межмолекулярные расстояния в композите оказались существенно меньше, чем в каучуке СКФ-26. Впервые обнаруженная особенность температурного изменения количества нанобразований размером 4 нм подтверждает тот факт, что часть последних относится к нанобразованиям межмолекулярного типа, которые формируют единую сетку, разрушающуюся при температуре ~90 °С (T_1).

Таблица 3

Основные структурные параметры дифрактограмм каучука СКФ-26, содержащего наполнитель ДТН

Температура термообработки*, °С	Угол 2 θ , градус	d , нм	D , нм	Температура/время нагрева, °С/мин	Угол 2 θ , градус	d , нм	D , нм
40	17,22	0,51	4	60/20	17,30	0,52	4
	8,14	1,07	8		12,74	0,70	44
	41,50	0,22	–		8,68	1,02	13
65	17,44	0,51	4	60/40	41,20	0,22	–
	12,15	1,06	70		17,10	0,52	4
	40,18	0,22	–		12,55	0,71	30
90	17,10	0,52	4	60/60	16,90	0,53	4
	8,35	1,06	5		12,45	0,71	44
	40,86	0,22	–	70/20	17,05	0,52	4
110	17,59	0,50	4	70/40	12,70	0,70	19
	41,71	0,22	–		16,66	0,53	4
130	17,24	0,52	4	70/60	12,40	0,71	48
	41,12	0,22	–		17,10	0,52	4
					13,50	0,66	12

* Время термообработки до записи дифрактограммы 35 мин.

Дифрактограмма композита СКФ-26 с 0,1 % (по массе) ДТН после термообработки при температуре 65 °С (рис. 4, а, кривая 4) отражает увеличение доли нанобразований размером 4 нм и формирование нанобразований второго типа (табл. 3).

Содержание этих нанообразований в композите существенно выше, чем в каучуке после термообработки при температуре 90 °С (рис. 1, *a*, кривые 2 и 3). Степень упорядочения композита существенно выше, чем при остальных температурах регистрации его динамической вязкости, поскольку на дифрактограмме обнаружен достаточно интенсивный рефлекс при угле $2\theta = 25$ градусов от наполнителя ДТН (рис. 1 и 4). Другими словами, увеличение динамической вязкости композита в интервале температур 50–80 °С обусловлено не только резким увеличением содержания нанообразований обоих типов, но и особенно – размера нанообразований второго вида. Это свидетельствует о том, что формирование таких нанообразований протекает легче и с большей эффективностью благодаря локальному снижению гибкости проходных цепей, адсорбированных на поверхности активного наполнителя, а точнее – направленному изменению их конформационного набора.

Таким образом, полимерная матрица композита на основе каучука СКФ-26 после термообработки в интервале температур 40–140 °С и даже при 110 °С (при переходе его в вязкотекучее состояние) заметно уплотняется при наличии ДТН, в основном благодаря увеличению количества упорядоченных образований небольшого размера, которые находятся в диапазоне углов отражения аморфного гало.

Степень упорядочения каучука СКФ-32, содержащего 0,1 % (по массе) ДТН, существенно возросла после определения его динамической вязкости при температуре 60 °С (рис. 4, *б*, кривая 3). Содержание нанообразований размером 5 нм, ответственных за основной рефлекс с максимумом при угле $2\theta = 17,33$ градуса, и параметр d в них (до 0,51 нм) увеличились. При этом возросло и содержание нанообразований двух других видов, их структурные параметры существенно изменились по сравнению с исходным композитом. Размер их составил 5 и ~3 нм, а параметр d равен 0,77 и 0,42 нм соответственно. Средние межмолекулярные расстояния в композите уменьшились до 0,21 нм. На это указывает угловое положение рефлексов разной интенсивности и аморфного гало с максимумами при угле 2θ , равном 11,43; 20,93 и 41,93 градуса соответственно. Это означает, что степень упорядочения его полимерной матрицы существенно увеличилась.

С повышением температуры регистрации динамической вязкости этого композита до 110 °С обнаружено опережающее увеличение содержания нанообразований размером 5 нм с параметром $d = 0,52$ нм по сравнению с нанообразованиями размером 7 и ~3 нм с параметром d , равным 0,74 и 0,44 нм соответственно (рис. 4, *б*, кривая 6). Средние межмолекулярные расстояния в композите составляют 0,23 нм. Об этом свидетельствуют рефлексы разной интенсивности и аморфное гало с максимумами при угле 2θ , равном 17,14; 11,92; 20,31 и 38,61 градуса соответственно.

Важно, что и при температуре 190 °С, т. е. на ~210 °С выше температуры T_c для этого композита, не только сохранились все три вида нанообразований большого размера, но и существенно возросло содержание нанообразований размером 8 нм, и особенно ~3 нм, а также первых нанообразований размером до 7 нм (рис. 4, *б*, кривая 8). Средние межплоскостные расстояния в них увеличились до 0,51; 0,75 и 0,43 нм. Средние межмолекулярные расстояния в композите не изменились (0,23 нм). На это указывают рефлексы разной интенсивности и аморфное гало с максимумами при угле 2θ , равном 17,23; 11,78; 20,61 и 38,97 градуса соответственно (рис. 4, *б*, кривая 8).

Благодаря высокому содержанию больших нанообразований в композите на основе каучука СКФ-32 свободный объем в неупорядоченной части композита больше, чем в композите на основе каучука СКФ-26, поскольку на его дифрактограммах не проявился рефлекс от наполнителя.

Эта особенность структуры наноорганизации композита на основе каучука СКФ-32 обусловила, в частности, резкое уменьшение его динамической вязкости при большой деформации (рис. 6, б, кривая 4). Однако принято считать, что вязкость у композитов с активным наполнителем, наоборот, выше, чем у полимеров [40, 41].

Структура наноорганизации каучука СКФ-26 с 0,1 % (по массе) ДТН изменяется медленно даже при ограниченном свободном объеме (табл. 3, рис. 7). Так, после термообработки в течение 20 мин при температуре 60 °С в прессе, кроме образований размером 4 нм в небольшом количестве сформировались и нанообразования двух новых типов (рис. 7, кривая 1). Степень упорядочения композита увеличилась, так как средние межмолекулярные расстояния в нем меньше, чем в чистом образце каучука.

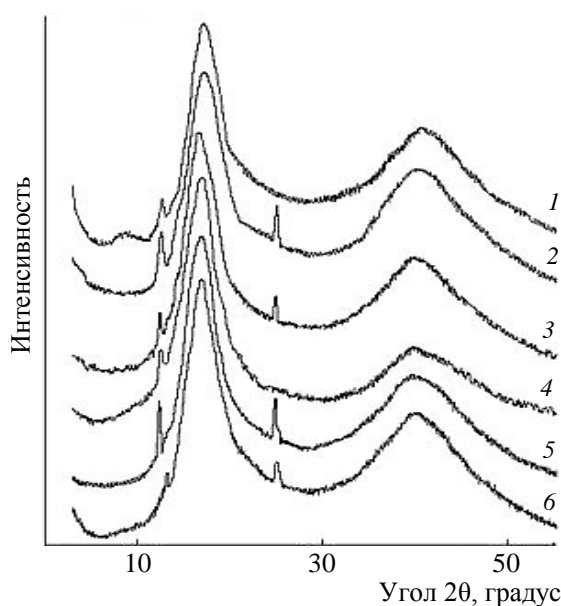


Рис. 7. Дифрактограммы смесей каучука СКФ-26 с 0,1 % (по массе) диоксида титана марки Nombifine N после выдерживания при температурах 60 (1–3) и 70 °С (4–6) в течение 20 (1, 4), 40 (2, 5) и 60 мин (3, 6) в прессе

Нанообразования размером 13 нм (табл. 3) распались после термообработки этого композита в течение 40 мин при температуре 60 °С в прессе (рис. 7, кривая 2). Количество нанообразований размером 4 нм и другого вида, а также параметры d в них возросли, при этом размер последних нанообразований уменьшился. Средние межмолекулярные расстояния в композите не изменились (0,22 нм). На увеличение степени упорядочения композита указывает и проявившийся на его дифрактограмме рефлекс с максимумом при угле $2\theta = 25$ градусов от наполнителя ДТН.

Увеличение продолжительности термообработки композита до 60 мин при температуре 60 °С обусловило увеличение содержания нанообразований размером 4 нм и параметра d в них, однако снизилось количество нанообразований второго вида (рис. 7, кривая 3) – их размер и параметр d в них увеличились, что сопровождалось уменьшением степени упорядочения композита.

Повышение температуры термообработки до температуры 70 °С привело к невозможности формирования нанообразований, ответственных за рефлекс при угле $2\theta = 8,68$ градуса (рис. 7, кривые 4–6). В первые 20 мин сформировалось небольшое

количество нанообразований второго вида и возросло содержание нанообразований размером 4 нм по сравнению с композитом, выдержанным при температуре 60 °С (рис. 7, кривая 4). Средние межмолекулярные расстояния в композите не изменились (0,22 нм).

Количество и размер нанообразований второго типа существенно увеличились в композите после термообработки в течение 40 мин при температуре 70 °С (рис. 7, кривая 5). В нанообразованиях обоих видов параметры d увеличились и возросла степень его упорядочения, поскольку средние межмолекулярные расстояния в нем остались на прежнем уровне (0,22 нм), а также проявился интенсивный рефлекс при угле $2\theta = 25$ градусов от диоксида титана.

С увеличением продолжительности термообработки этого композита до 1 ч при температуре 70 °С снизилось количество и размер нанообразований второго вида и параметр d в них (рис. 7, кривая 6).

Таким образом, особенности изменения дифрактограмм каучука СКФ-26 и композита на его основе указывают на то, что нанообразования размером 4 нм являются термодинамически наиболее устойчивыми в их структурной организации – по крайней мере до температуры ~200 °С. Интенсивность рефлекса с максимумом при угле $2\theta \approx 12$ градусов и интенсивность рефлекса от наполнителя изменяются при этом экстремально при продолжительности нагревания ~40 мин. Интенсивность этого рефлекса на дифрактограмме композита на основе каучука СКФ-26 больше, чем для фторкаучука с аналогичным предварительным температурным воздействием. Выявлено, что и интенсивность двух новых инфракрасных полос поглощения (особенно при частоте колебаний 2930 см^{-1}) для каучука СКФ-26 также экстремально увеличивается к ~45 мин выдерживания, и особенно при температурах 90 и 140 °С, т. е. при переходах ρ'_3 и ρ'_4 . Другими словами, полиморфный переход конформации *транс-гош-транс-гош* ВДФ-звеньев в конформацию «зигзаг» (*транс-транс-транс-транс*) происходит легче и более эффективно в присутствии активного наполнителя. Все это позволяет связать рефлекс с максимумом при угле $2\theta \approx 12$ градусов с нанообразованиями, сформированными последовательностями ВДФ-звеньев с конформацией «плоского зигзага».

Заключения

В связи с высокой термостабильностью и повышенной устойчивостью фторкаучуков к действию кислорода и озона воздуха изучили изменения в структуре их наноорганизации в интервале температур 20–200 °С. Обнаруженное существенное увеличение содержания нанообразований размером 4 и 5 нм в каучуках СКФ-26 и СКФ-32 соответственно при росте температуры указывает на то, что процесс их формирования не завершается полностью при их синтезе, а активно продолжается даже в вязкотекучем состоянии. Разница в размере этих нанообразований – следствие неодинакового химического строения развязок в их макромолекулах, что определяет и различие в их температурном поведении.

Рассмотренные переходы $\rho'_3 - \rho'_5$ относятся к фазовым переходам первого рода и обуславливают сложный характер изменения структуры наноорганизации фторкаучуков и их композитов, включающий увеличение размера упорядоченных образований, изменение конформации фрагментов цепей в них параллельно с уменьшением их количества, а также изменение свободного объема. Процесс достаточно продолжительный и требует ~60 мин, как и для иных полимеров [15, 16].

Обнаруженный впервые сложный характер температурных зависимостей динамической вязкости фторкаучуков и композитов на их основе в интервале температур 40–200 °С обусловлен особенностями структуры их наноорганизации, т. е. механизм их вязкого течения включает две составляющие: энергетическую и энтропийную.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технология*. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
3. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Рубцова Е.В., Петрова А.П. Исследование эпоксидно-полисульфоновых полимерных систем как основы высокопрочных клеев авиационного назначения // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2017. № 3. С. 7–12.
4. Чайкун А.М., Боброва И.И., Герасимов Д.М., Сергеев А.В. Эластомеры для герметизирующих жгутовых материалов: свойства, методы получения и особенности изготовления // *Труды ВИАМ*. 2023. № 7 (125). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-56-68.
5. Лосев А.В. Свойства и особенности получения защитных покрытий на основе поливинилиденфторида и его сополимеров (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2023. № 4 (122). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-81-89.
6. Петрова Г.Н., Перфилова Д.Н., Старостина И.В., Сапего Ю.А. Исследование путей совмещения полиуретановых термопластов с фторполимерами // *Труды ВИАМ*. 2019. № 7 (79). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-12-25.
7. Кузнецова В.А. Влияние эластомерного модификатора на механические и вязкоупругие свойства эпоксидно-каучуковых композиций для эрозионностойких покрытий // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 2 (59). С. 56–62. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-56-62.
8. Иванов М.С., Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А., Донских И.Н. Новый отечественный тканеплочный материал для гибких трубопроводов системы кондиционирования воздуха летательных аппаратов // *Труды ВИАМ*. 2019. № 4 (76). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-57-66.
9. Аржаков М.С. Релаксационные явления в полимерах. Montreal: Accent Graphics Communication. 2018. 136 с.
10. Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State. Leiden: Brill Academic Publishers, 2004. 465 p.
11. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983. 391 с.
12. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 232 с.
13. Малкин А.Я., Семаков А.В., Куличихин В.Г. Структурообразование при течении полимерных и коллоидных систем (обзор) // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*. 2010. Т. 52. С. 1879–1902.
14. Соколова Л.В. Особенности высокотемпературных переходов в полимерах // *Пластические массы*. 2006. №5 . С. 13–25.
15. Соколова Л.В. Гибкость макромолекул и структурообразование в аморфных полимерах // *Высокомолекулярные соединения. А*. 2017. Т. 59. № 4. С. 318–330. DOI: 10.7868/S2308112017040113.

16. Соколова Л.В. Изучение структуры природного и синтетического *цис*-1,4-полиизопренов методом ИК-спектроскопии // *Высокомолекулярные соединения*. В. 1994. Т. 36. № 10. С. 1737–1748.
17. Соколова Л.В., Лосев А.В., Пронин Д.С., Политова Е.Д. Влияние наноразмерных модификаций диоксида титана на nanoорганизацию эластомеров // *Кристаллография*. 2022. Т. 67. № 2. С. 479–487.
18. Кузьмичева Г.М. Наноразмерные системы с оксидами титана (IV). Получение. Характеризация. Свойства // *Тонкие химические технологии*. 2015. Т. 10. № 6. С. 5–36.
19. Кузьмичева Г.М., Юловская В.Д., Доморошина Е.Н. и др. Влияние наноразмерных модификаций диоксида титана со структурами анатаза и η -TiO₂ на структурные характеристики и свойства нанокомпозитов на основе 1,2-полибутадиена // *Каучук и резина*. 2013. № 5. С. 6–11.
20. Матюшенко Д.В. Исследование стимулированных нагревом и ударным сжатием структурных превращений в нанопорошках диоксида титана: автореф. дис. ... к.ф.-м.н. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2011. 23 с.
21. Уманский Я., Скаков Ю., Иванов А. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
22. Manalastas-Cantos K., Konarev P.V., Hajizadeh N.R., Kikhney A.G., Petoukhov M.V. ATLAS 3.0: expanded functionality and new tools for small-angle scattering data analysis // *Journal of Applied Crystallography*. 2021. Vol. 54. No. 2. P. 343. DOI: 10.1107/S1600576720013412.
23. Svergun D.I., Konarev P.V., Volkov V.V., Koch M.H.J., Sager W.F.C., Smeets J., Blokhuis E.M. A small angle x-ray scattering study of the droplet-cylinder transition in oil-rich sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate microemulsions // *The Journal Chemical Physics* 2000. Vol. 113. No. 11. P. 1651–1665. DOI: 10.1063/1.481954.
24. Dennis J.E., Gay D.M., Welsh R.E. An adaptive nonlinear least-squares algorithm // *ACM Transactions on Mathematical Software*. 1981. Vol. 7. No. 3. P. 369. DOI: 10.1145/355958.355966.
25. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986. 244 с.
26. Budil D.E., Lee S., Saxena S., Freed J.H. Nonlinear-least-squares analysis of slow-motion EPR spectra in one and two dimensions using a modified Levenberg–Marquardt algorithm // *Journal of Magnetic Resonance, Series A*. 1996. Vol. 120. P. 155. DOI: /10.1006/jmra.1996.0113.
27. Тимофеев В.П., Мишарин А.Ю., Ткачев Я.В. Моделирование спектров ЭПР радикала ТЕМПО в водно-липидных системах в различных частотных диапазонах // *Биофизика*. 2011. Т. 56. № 3. С. 420.
28. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: ООО ПИФ РИАС. 2007. 384 с.
29. Новицкая С.П., Нудельман З.Н., Донцов А.А. Фторэластомеры. М.: Химия. 1988. 240 с.
30. Moore A.L. Fluoroelastomers Handbook: The definitive user's guide and databook. Norwich, NY.: William Andrew. 2005. 366 p.
31. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия. 1967. 231 с.
32. Соколова Л.В., Евреинов Ю.В. Влияние высокотемпературных переходов на деформируемость ряда гибкоцепных полимеров // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*. 1993. Т. 35. № 5. С. 244.
33. Галил-Оглы Ф.А., Новиков А.С., Нудельман З.Н. Фторкаучуки и резины на их основе. М.: Химия, 1966. 235 с.
34. Крахт Л.Н., Игуменова Т.И., Чичварин А.В. О механизме взаимодействия смеси фуллеренов с макромолекулами полимеров различной структуры // *Современные проблемы науки и образования*. 2012. № 6. С. 179–185.
35. Boyer R.F. Order in the Amorphous State of Polymers. Plenum Press, New York. 1987. P. 477.
36. Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Никольский В.Г. Исследование гамма-облученного сополимера винилиденфторида и хлортрифторэтилена методами радиотермолюминисценции и термомеханической спектроскопии // *Химия высоких энергий*. 2016. Т. 50. № 3. С. 177–183.

37. Кочервинский В.В. Влияние радиационного излучения на сегнетоэлектрические характеристики поливинилиденфторида // Высокомолекулярные соединения. А. 1993. Т. 35. № 12. С. 1978.
38. Hussein A.D., Sabry R.S., Dakhil O.A.A. Fabrication of stretchable PVDF piezoelectric Nano-Generator // Journal of College of Education. 2019. Vol. 1. No. 1. P. 17.
39. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR // RSC Advances. 2017. Vol. 7. No. 25. P. 15382. DOI: 10.1039/c7ra01267e.
40. Полимерные нанокompозиты / под ред. Ю-Винг Май, Жон-Жен Ю. М.: Техносфера, 2011. 687 с.
41. Гамлицкий Ю.А. Наномеханика явления усиления наполненных эластомеров // Каучук и резина. 2017. Т. 76. № 5. С. 308–317.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. New generation materials are the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intellekt i tekhnologiya*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.
3. Kablov E.N., Chursova L.V., Lukina N.F., Kutsevich K.E., Rubtsova E.V., Petrova A.P. Study of epoxy-polysulfone polymer systems as the basis for high-strength aviation adhesives. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2017, no. 3, pp. 7–12.
4. Chaykun A.M., Bobrova I.I., Gerasimov D.M., Sergeev A.V. Elastomers for sealing harness materials: properties, methods of receiving and feature of manufacturing. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 12, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-56-68.
5. Losev A.V. Properties and features of protective coatings based on polyvinylidene fluoride and its copolymers (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 4 (122), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 12, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-81-89.
6. Petrova G.N., Perfilova D.N., Starostina I.V., Sapego Yu.A. Research of ways of combination polyurethane thermoplastics with fluoropolymers. *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 12, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-12-25.
7. Kuznetsova V.A. Influence of the elastomeric modifier on mechanical and viscoelastic properties of epoxy and rubber compositions for erosion resistant coatings. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 56–62. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-56-62.
8. Ivanov M.S., Veshkin E.A., Satdinov R.A., Donskikh I.N. New domestic coated textile material for flexible air conditioning ducts of flight vehicles. *Trudy VIAM*, 2019, no. 4 (76), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 12, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-57-66.
9. Arzhakov M.S. *Relaxation phenomena in polymers*. Montreal: Accent Graphics Communication, 2018, 136 p.
10. Kozlov G.V., Zaikov G.E. *Structure of the Polymer Amorphous State*. Leiden: Brill Academic Publishers, 2004, 465 p.
11. Bartenev G.M., Zelenev Yu.V. *Physics and mechanics of polymers*. Moscow: Vysshaya shkola, 1983, 391 p.
12. Volynsky A.L., Bakeev N.F. *Structural self-organization of amorphous polymers*. Moscow: FIZMATLIT, 2005, 232 p.
13. Malkin A.Ya., Semakov A.V., Kulichikhin V.G. Structure formation during the flow of polymer and colloidal systems (review). *Vysokomolekulyarnye soyedineniya, Ser.: A*, 2010, vol. 52, pp. 1879–1902.

14. Sokolova L.V. Features of high-temperature transitions in polymers. *Plasticheskiye massy*, 2006, no. 5, pp. 13–25.
15. Sokolova L.V. Flexibility of macromolecules and structure formation in amorphous polymers. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya, Ser.: A*, 2017, vol. 59, no. 4, pp. 318–330. DOI: 10.7868/S2308112017040113.
16. Sokolova L.V. Study of the structure of natural and synthetic cis-1,4-polyisoprenes using IR spectroscopy. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya, Ser.: B*, 1994, vol. 36, no. 10, pp. 1737–1748.
17. Sokolova L.V., Losev A.V., Pronin D.S., Politova E.D. The influence of nanosized modifications of titanium dioxide on the nanoorganization of elastomers. *Kristallografiya*, 2022, vol. 67, no. 2, pp. 479–487.
18. Kuzmicheva G.M. Nanosized systems with titanium (IV) oxides. Receipt. Characterization. Properties. *Tonkie khimicheskiye tekhnologii*, 2015, vol. 10, no. 6, pp. 5–36.
19. Kuzmicheva G.M., Yulovskaya V.D., Domoroshchina E.N. et al. Influence of nanosized modifications of titanium dioxide with anatase and η -TiO₂ structures on the structural characteristics and properties of nanocomposites based on 1,2-polybutadiene. *Kauchuk i rezina*, 2013, no. 5, pp. 6–11.
20. Matyushenko D.V. *Study of structural transformations stimulated by heating and shock compression in titanium dioxide nanopowders*: thesis abstract, Cand. Sc. (Phys.&Math.). Chernogolovka: IPCP RAS, 2011, 23 p.
21. Umansky Ya., Skakov Yu., Ivanov A. *Crystallography, radiography and electron microscopy*. Moscow: Metallurgiya, 1982, 632 p.
22. Manalastas-Cantos K., Konarev P.V., Hajizadeh N.R., Kikhney A.G., Petoukhov M.V. AT SAS 3.0: expanded functionality and new tools for small-angle scattering data analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 2021, vol. 54, no. 2, p. 343. DOI: 10.1107/S1600576720013412.
23. Svergun D.I., Konarev P.V., Volkov V.V., Koch M.H.J., Sager W.F.C., Smeets J., Blokhuis E.M. A small angle x-ray scattering study of the droplet-cylinder transition in oil-rich sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate microemulsions. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, vol. 113, no. 11, pp. 1651–1665. DOI: 10.1063/1.481954.
24. Dennis J.E., Gay D.M., Welsh R.E. An adaptive nonlinear least-squares algorithm. *ACM Transactions on Mathematical Software*, 1981, vol. 7, no. 3, p. 369. DOI: 10.1145/355958.355966.
25. Wasserman A.M., Kovarsky A.L. *Spin labels and probes in the physical chemistry of polymers*. Moscow: Nauka, 1986, 244 p.
26. Budil D.E., Lee S., Saxena S., Freed J.H. Nonlinear-least-squares analysis of slow-motion EPR spectra in one and two dimensions using a modified Levenberg–Marquardt algorithm. *Journal of Magnetic Resonance, Ser.: A*, 1996, vol. 120, p. 155. DOI: /10.1006/jmra.1996.0113.
27. Timofeev V.P., Misharin A.Yu., Tkachev Ya.V. Modeling of ESR spectra of the TEMPO radical in water-lipid systems in different frequency ranges. *Biofizika*, 2011, vol. 56, no. 3, p. 420.
28. Nudelman Z.N. *Fluororubbers: basics, processing, application*. Moscow: PIF RIAS, 2007, 384 p.
29. Novitskaya S.P., Nudelman Z.N., Dontsov A.A. *Fluoroelastomers*. Moscow: Chemistry, 1988, 240 p.
30. Moore A.L. *Fluoroelastomers Handbook: The definitive user's guide and databook*. Norwich, NY: William Andrew, 2005, 366 p.
31. Kargin V.A., Slonimsky G.L. *Brief essays on the physical chemistry of polymers*. Moscow: Khimiya, 1967, 231 p.
32. Sokolova L.V., Evreinov Yu.V. The influence of high-temperature transitions on the deformability of a number of flexible-chain polymers. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya, Ser.: A*, 1993, vol. 35, no. 5, p. 244.
33. Galil-Ogly F.A., Novikov A.S., Nudelman Z.N. *Fluorine rubbers and rubbers based on them*. Moscow: Khimiya, 1966, 235 p.
34. Krakht L.N., Igumenova T.I., Chichvarin A.V. On the mechanism of interaction of a mixture of fullerenes with macromolecules of polymers of various structures. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*, 2012, no. 6, pp. 179–185.
35. Boyer R.F. *Order in the Amorphous State of Polymers*. Plenum Press, NY, 1987, p. 477.

36. Olkhov Yu.A., Allayarov S.R., Nikolsky V.G. Study of gamma-irradiated copolymer of vinylidene fluoride and chlorotrifluoroethylene using radiothermoluminescence and thermomechanical spectroscopy methods. *Khimiya vysokikh energii*, 2016, vol. 50, no. 3, pp. 177–183.
37. Kochervinsky V.V. The influence of radiation on the ferroelectric characteristics of polyvinylidene fluoride. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya, Ser.: A*, 1993, vol. 35, no. 12, p. 1978.
38. Hussein A.D., Sabry R.S., Dakhil O.A.A. Fabrication of stretchable PVDF piezoelectric Nano-Generator. *Journal of College of Education*, 2019, vol. 1, no. 1, p. 17.
39. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR. *RSC Advances*, 2017, vol. 7, no. 25, p. 15382. DOI: 10.1039/c7ra01267e.
40. *Polymer nanocomposites*. Eds. Yu-Wing Mai, Zhon-Zhen Yu. Moscow: Technosphere, 2011, 687 p.
41. Gamlitsky Yu.A. Nanomechanics of the phenomenon of strengthening of filled elastomers. *Kauchuk i rezina*, 2017, vol. 76, no. 5, pp. 308–317.

Информация об авторах

Соколова Людмила Витальевна, доцент,
к.х.н., РТУ МИРЭА, mirea@mirea.ru

Лосев Андрей Валерьевич, инженер, НИЦ
«Курчатовский институт» – ВИАМ,
admin@viam.ru

Политова Екатерина Дмитриевна, заведующая лабораторией, д.ф.-м.н., ФИЦ ХФ РАН,
icp@chph.ras.ru

Information about the authors

Liudmila V. Sokolova, Associate Professor, Candidate of Sciences (Chem.), MIREA – Russian Technological University, mirea@mirea.ru

Andrei V. Losev, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ekaterina D. Politova, Head of Laboratory, Doctor of Sciences (Phys. & Math.), FRCCP RAS, icp@chph.ras.ru

Статья поступила в редакцию 15.03.2024; получена после доработки 18.03.2024;
одобрена и принята к публикации после рецензирования 26.03.2024.
The article was submitted 15.03.2024; received in revised form 18.03.2024;
approved and accepted for publication after reviewing 26.03.2024