

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 541.64 532.135:536.6

**ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В СМЕСЯХ ЖЕЛЕЗА С ПОЛИМЕРАМИ
И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ
ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ
ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

© 2020 г. В. А. Жорин^{1,*}, М. Р. Киселев², В. А. Котенев²

¹Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

²Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vzhorin@mail.ru

Поступила в редакцию 25.10.2019 г.

После доработки 06.01.2020 г.

Принята к публикации 13.01.2020 г.

Для металл-полимерного композита, полученного методом интенсивного пластического деформирования смесей железный порошок–полимер, исследовались пассивирующие свойства различных полимерных матриц, а также процессы их термического разложения в присутствии наполнителя – активных частиц железа, а также процессы последующей депассивации и окисления железа. Для этого исходные смеси железа с 10 мас. % различных компонентов подвергали пластическому деформированию под давлениями 1.5 и 2.5 ГПа на наковальнях Бриджмена, а затем исследовали термогравиметрическим методом в температурном диапазоне 20–800°C в воздушной среде. При нагревании деформированных смесей в калориметре в Т-диапазоне 30–400°C регистрировали уменьшение массы связанное с разложением органических соединений, а в Т-диапазоне 400–800°C увеличение массы связанное с окислением железа. Изменения массы в обоих Т-диапазонах сопровождалась экзотермическими эффектами.

DOI: 10.31857/S0044185620040282

ВВЕДЕНИЕ

Полимер-матричные композиционные материалы с органическими и неорганическими наполнителями широко используется в самых разных областях науки и техники [1, 2]. Помимо широко распространенных конструкционных материалов, такие композиты также используются в качестве функциональных наноматериалов и нанослоев. Особый интерес в последнее время вызывает использование в качестве неорганической подсистемы металл-полимерного композита активных металлических наночастиц, что позволяет получать композиционные материалы с выраженными свойствами активных металлических и металл-оксидных наночастиц [2], в комбинации с контролируруемыми защитными и/или активирующими свойствами контактирующей с наночастицами полимерной матрицы [2].

В качестве матрицы широко используются различные органические соединения и полимерные связующие, промышленный ассортимент которых дает возможность использовать их для различных технологических применений и в жизнедеятельности человека благодаря экологической безопасности и эксплуатационным характеристикам [3–5]. Введение наполнителей различного назна-

чения в композиционные материалы с участием различных полимерных связующих позволяет придать им требуемые эксплуатационные характеристики (прочность, твердость и модуль упругости) и решить прикладные задачи коррозионной стойкости, износостойкости и т.п. [3–6].

Важным аспектом при выборе металлических наполнителей и полимерной матрицы является долговечность, а также термо- и механическая стойкость получаемого композиционного материала. В условиях действия атмосферных факторов она зависит от напряженного состояния на границе “полимер–металл” [1–5]. Наиболее дефектным является поверхностный слой, в котором могут образовываться трещины, направление которых соответствует линиям усадочных напряжений¹. Для

¹ Высокоэластичные свойства полимерного материала могут нивелировать напряженное состояние при введении металлического наполнителя. Компенсацию напряжений в металл-полимерных системах можно осуществить также применением эластичных подслоев, которые снижают значительную разницу термических коэффициентов расширения между ними. В качестве таких подслоев в композициях железо-латексный полимер могут быть использованы водорастворимые органосилоксаны, которые зарекомендовали себя также как ингибиторы коррозии металла [6, 7].

устранения этого эффекта требуется упрочнение поверхностных слоев, повышение адгезии на границе полимер-металл, что можно достичь предварительным удалением поверхностного оксидного слоя с поверхности частиц металла (активирование металла) для дальнейшего прямого контакта и химического взаимодействия полимер-металл.

Эффективным методом активирования полимерных смесей [8] а также порошкообразных металлов (с формированием свежевскрытых поверхностей на частицах порошков, свободных от поверхностных оксидных фаз) [9, 10], является метод интенсивного пластического деформирования (ИПД) на аппарате высокого давления типа наковален Бриджмена [8–10]. При деформировании в таких условиях различных смесей полимер-металл происходит уменьшение размеров индивидуальных частиц металла с образованием свежевскрытых поверхностей, а также дальнейшее формирование развитой межфазной границы полимер-металл с повышенной адгезией. Пассивации свежевскрытой поверхности частиц порошкообразного железа может происходить при этом непосредственно на границе полимер-металл, в результате чего формируется плотный межфазный контакт².

Очевидно, можно ожидать, что полученный металл-полимерный композит будет изолировать железо от окружающей атмосферы. Однако при превышении температуры выше предельной температуры плавления/деградации полимерной фазы, железо будет окисляться с достаточно высокой эффективностью экзотермических процессов, что, например, ранее наблюдалось при исследованиях термоинициируемых процессов в металлополимерных смесях на основе алюминия после пластического деформирования под высоким давлением [10].

В данной работе для активированного металл-органического композита, полученного методом интенсивного пластического деформирования смесей железный порошок-полимер, исследовались пассивирующие свойства различных полимеров и низкомолекулярных органических соединений, процессы их термического разложения, а также процессы последующей депассивации и окисления железа, когда полимерная фаза уже разложилась.

² Действительно, ранее в [9] было показано, что скорость приращения массы исходного недеформированного порошка железа выше, чем деформированного (спрессованного на наковальне Бриджмена) (особенно в высокотемпературной области). Было показано, что существенное замедление процесса окисления в ИПД-деформированных образцах связано с компактированием порошкообразного железа, resultирующим ростом диффузионных ограничений и сокращением доступной кислороду поверхности частиц порошка железа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования было выбрано порошкообразное карбонильное железо с размером частиц 5–10 мкм. В качестве компонентов смесей были выбраны низкомолекулярные органические соединения: пентаэритрит, аспарагиновая кислота, адамантан, конго красный, фенолфталеин и антрацен; полимеры: полиэтилен высокой плотности, полипропилен, микрокристаллическая целлюлоза; слоистые соединения: нитрид бора (BN) и дисульфид молибдена (MoS_2). Исходные смеси железа с 10 мас. % различных компонентов готовили в ступке. Обработку под давлением 1.5 и 2.5 ГПа проводили на наковальных из твердого сплава ВК6 с диаметром рабочих поверхностей 15 мм. Для анализа выбирали материал из краевой зоны 10–15 мм. Обработанные под давлением смеси анализировали на микрокалориметре Q600 TA INSTRUMENTS в температурном диапазоне 20–800°C в воздушной среде при скорости нагрева 10 град/мин; одновременно регистрировали тепловые эффекты и изменения массы образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При нагревании исходного порошкообразного железа при $T = 200^\circ\text{C}$ начинается увеличение массы образца, связанное с окислением и азотированием железа. Приращение массы (+м) при 600°C составило 33.4% (рис. 1). В T-диапазоне 600–800°C процесс увеличения массы замедляется и при 800°C общее увеличение массы достигает 37.8%. Деформирование под давлением 1.5 ГПа приводило к компактированию порошкообразного железа; в этом случае образец представлял собой кусочки металла размером 2–5 мм. Нагревание такого образца до 800°C сопровождалось увеличением массы на 10.5% (снижение +м в результате деформирования составило 3.5 раза).

Для сравнения исследовали железо армоко с размером частиц 0.1–0.2 мм. В исходном образце значение +м при 800°C достигало 24.2%, а после обработки под давлением 1.5 ГПа значение +м составило 8.6% (снижение +м в результате деформирования составило 2.8 раза) (рис. 1).

Увеличение массы образца сопровождается выделением тепла; этот процесс на термограмме исходного карбонильного железа описывается экзотермическим пиком, максимум которого лежит в T-диапазоне наиболее сильного изменения массы образца – при 485°C (рис. 2). Энтальпия этого экзопроцесса составляет $\Delta H = 5353 \text{ Дж г}^{-1}$ при расчете на полную массу образца (энтальпия образования оксида железа составляет 20000 Дж г^{-1}). Для корректного сравнения энергетических характеристик исследуемых образцов удобно использовать “приведенную” энтальпию $\Delta H_{\text{прив}} =$

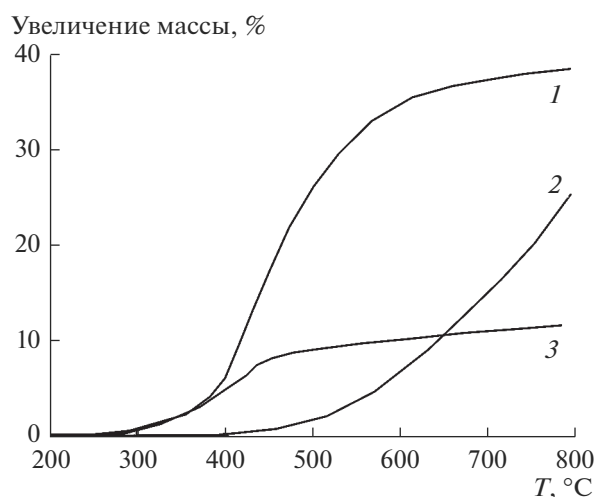


Рис. 1. Увеличение массы при нагревании: исходное карбонильное железо (1), исходное армко железо (2); после деформирования под давлением 1.5 ГПа: карбонильное железо (3), армко железо (4).

$= \Delta H / a^+_{\text{м}}$ — где ΔH — энтальпия экзотермического процесса, полученная в эксперименте, а $a^+_{\text{м}}$ — увеличение массы образца в этом температурном диапазоне за счет присоединения кислорода. Для исходного порошкообразного железа использованного в наших экспериментах значение $\Delta H_{\text{прив}}$ составит 144 (в случае окисления эталонного железа $\Delta H_{\text{прив}}$ составит 200). В оксиде железа соотношение компонентов составляет Fe—O = 70—30%. Если принять содержание железа в образце за 100%, тогда приращение массы в нашем эксперименте за счет присоединения кислорода должно составить 43%, а имеем 37.1%. Эта разница может быть связана с неполным окислением железа при нагревании до 800°C, а также с присутствием на поверхности металлических частиц молекул оксида. Следует также отметить, что при нагревании в воздушной среде может протекать процесс азотирования, энтальпия которого составляет 194 Дж/г.

На термограмме исходного образца железа при температуре 600°C присутствует слабое плечо, свидетельствующее о протекании в образце наряду с основным экзопроцессом с максимумом при 485°C еще одного (рис. 2).

В смесях железа, как с низкомолекулярными органическими соединениями, так и с полимерами в T-диапазоне 200—800°C протекают химические процессы с выделением энергии, которые на термограммах описываются суперпозицией экзотермических пиков. Тепловым эффектам в разных смесях соответствовали разные приращения массы. Поэтому для сравнения эффективности тепловых процессов в различных смесях целесообразно сравнивать “приведенные” энтальпии.

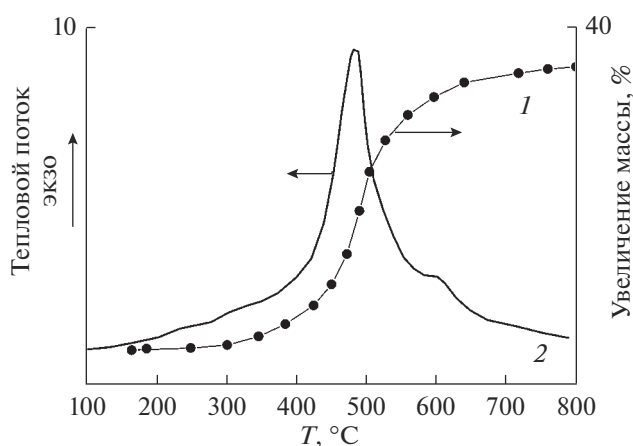


Рис. 2. Увеличение массы (1) и тепловой эффект (2) при нагревании исходного карбонильного железа.

Деформированные смеси с низкомолекулярными соединениями можно разделить на две группы. В первую группу следует отнести смеси, в которых в T-диапазоне 150—300°C происходит снижение массы на 5% (адамантан, аспарагиновая кислота) и на 8% (пентаэритрит). Такие изменения связаны с термическим разложением органических компонентов. Тот факт, что снижение массы меньше содержащегося в смеси органического компонента, может быть связан с тем, что химическое взаимодействие между компонентами смеси протекает как при деформировании смеси, так и при взаимодействии продуктов разложения органического компонента с железом при нагревании смеси. Таким образом, и при деформировании под давлением, и при нагревании смесей в результате взаимодействия органики и железа может происходить образование термостойких продуктов, например, карбидов железа.

В исходном адамантане полное разложение вещества происходит при 180—200°C. В исходном железе увеличение массы на 1% регистрировали при 300°C. Таким образом, T-диапазоны тепловых процессов в компонентах смеси не перекрываются. Суммарный экзoeffект в деформированной смеси составил 5640 Дж г⁻¹, а приращение массы 26.7%. В таком случае $\Delta H_{\text{прив}}$ для процесса окисления железа будет 211 (рис. 3).

На термограмме смеси с пентаэритритом присутствуют два перекрывающихся экзопика с максимумами при 280 и 507°C, суммарная энтальпия которых составила 5620 Дж г⁻¹. Низкотемпературный пик лежит в температурном диапазоне разложения пентаэритрита, который полностью разлагается при 280—300°C. Графическое разделение дает для низкотемпературного пика энтальпию 1500 Дж г⁻¹, а для процесса окисления

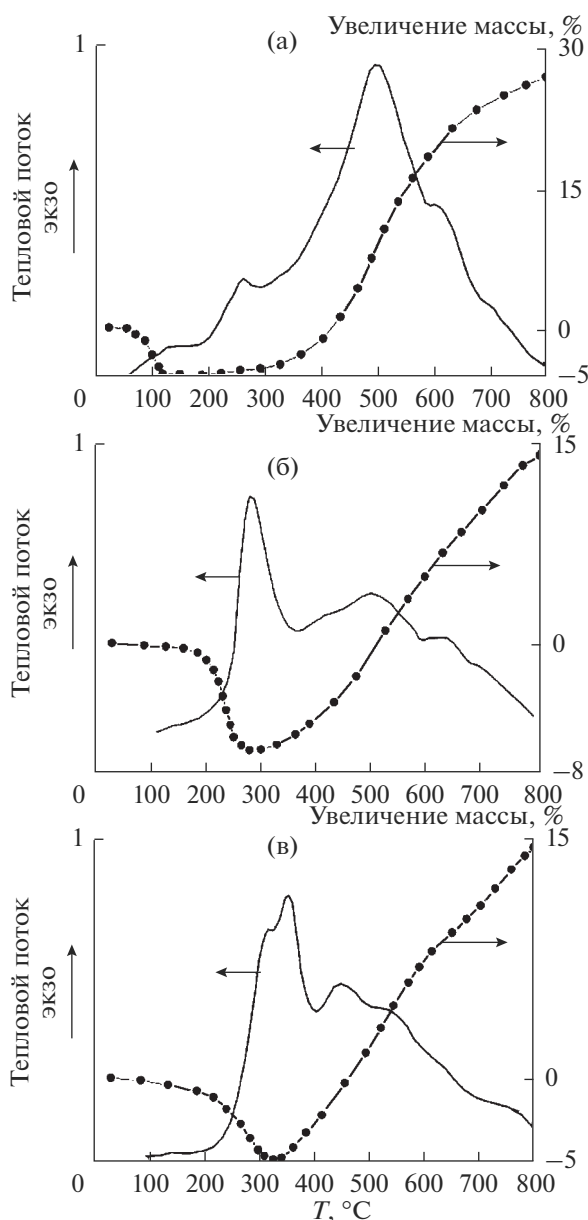


Рис. 3. Увеличение массы при нагревании смесей железа с адмантаном (1), пентаэритритом (2) и аспарагиновой кислотой (3); термограммы смесей с адмантаном (4), пентаэритритом (5) и аспарагиновой кислотой (6).

железа — 4120 Дж г^{-1} . В этом случае “приведенная энтальпия” составит 186.

В деформированной смеси Fe + 10 мас. % аспарагиновой кислоты снижение массы при 350°C составило 5.2%. На термограмме деформированной смеси присутствуют перекрывающиеся экзотермические пики, суммарная энтальпия которых составила 4450 Дж г^{-1} . Графическое разделение пиков дает для экзотермического процесса в T-диапазоне разложения органического компонента энталь-

пию 950 Дж г^{-1} , а для процесса окисления железа — 3540 Дж г^{-1} ; в таком случае для процесса окисления $\Delta H_{\text{прив}} = 183$.

Во вторую группу можно отнести смеси с конго красным, антраценом и фенолфталеином, в которых снижение массы в T-диапазоне разложения органики не превышало 1% — это может означать, что вся органика прореагировала с железом при деформировании под давлением.

На термограммах всех деформированных смесей экзотермические процессы начинались при 200°C и описывались суперпозицией нескольких пиков, разделить которые не представляется возможным (рис. 4). Основное тепловыделение в смеси с конго красным происходило в T-диапазоне $400\text{--}700^\circ\text{C}$ с максимумом при 550°C . В смеси с фенолфталеином экзотермические процессы заканчивались при 750°C , а на термограмме присутствовали пики с максимумами при 270 и 360°C . В смеси с антраценом экзотермические процессы проходили в T-диапазоне $200\text{--}600^\circ\text{C}$ и описывались тремя экзотермическими пиками с максимумами при $311\text{--}380\text{--}465^\circ\text{C}$. Численные значения энтальпий экзотермических процессов и приращения массы в смесях приведены в табл. 1. На основе этих данных рассчитаны значения $\Delta H_{\text{прив}}$, которые варьировались в широких пределах: 188 — в смеси с конго красным, 398 — в смеси с антраценом и 707 — в смеси с фенолфталеином (табл. 1).

На термограммах смесей с ПЭСВМ и ПП доминировали экзотермические пики в T-диапазоне, в котором заканчивалось снижение массы, связанное с разложением полимера, и начиналось увеличение массы, связанное с окислением железа. На термограмме смеси с МКЦ двойной экзотермический пик с максимумами при 292 и 322°C находится именно в T-диапазоне разложения полимера. Термическое разложение исходных полимеров сопровождается экзотермическими эффектами, суммарные энтальпии которых в ряду ПЭСВМ-ПП-МКЦ, составляют $5200\text{--}4700\text{--}3000 \text{ Дж г}^{-1}$, соответственно.

На термограмме деформированной смеси с ПЭСВМ доминирует узкий экзотермический пик с максимумом при 505°C , которому соответствует интенсивное возрастание массы связанное с окислением железа. С низкотемпературной стороны присутствуют три сильно перекрывающихся экзотермических пика, которые можно отнести к разложению полимера; в этом же T-диапазоне регистрировали снижение массы. Суммарная энтальпия экзотермических процессов в такой смеси составила 5040 Дж г^{-1} . Методом графического разделения энтальпию экзотермического процесса, связанного с разложением полимера можно оценить в 1800 Дж г^{-1} , а энтальпию окисления железа — в 3240 Дж г^{-1} ; в этом случае $\Delta H_{\text{прив}} = 150$, то есть как в исходном железе.

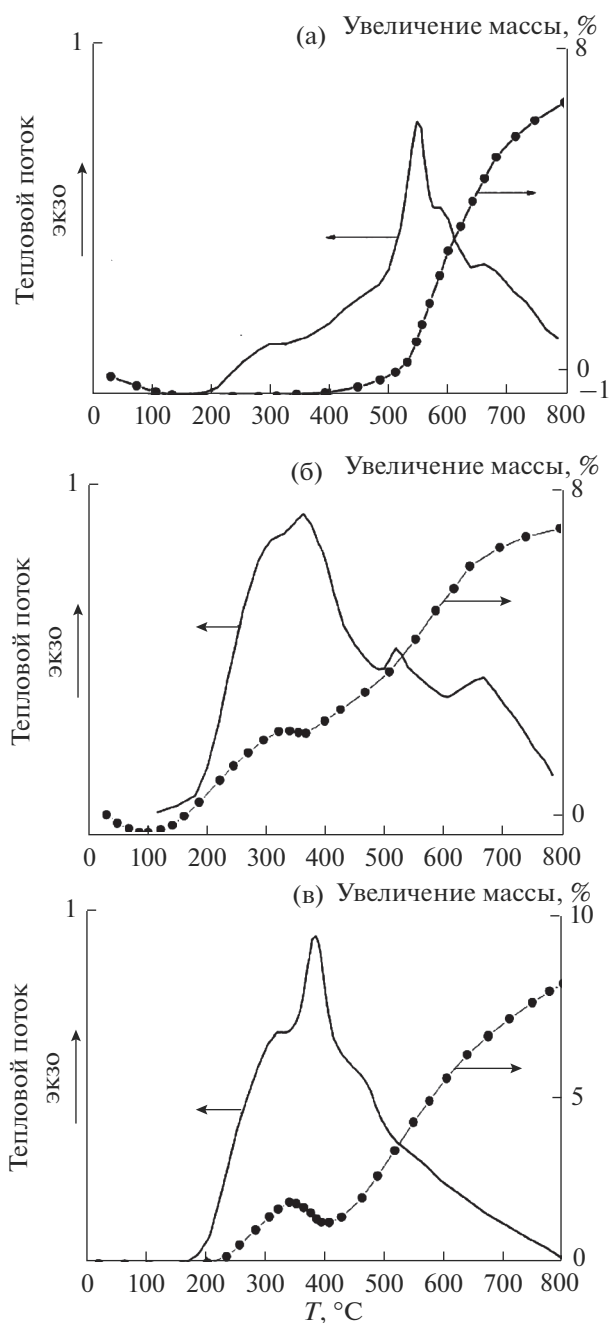


Рис. 4. Увеличение массы при нагревании смесей железа с конго красным (1), фенолфталеином (2) и антраценом (3); термограммы смесей с конго красным (4), фенолфталеином (5) и антраценом (6).

На термограмме деформированной смеси с ПП присутствовали два экзопика с максимумами при 451 и 530°C. Пик с максимумом при 451°C можно частично отнести к процессу разложения полимера, а частично к окислению железа; пик с максимумом при 530°C полностью относится к окислению железа. Суммарная энтальпия экзопроцессов в деформированной смеси составила

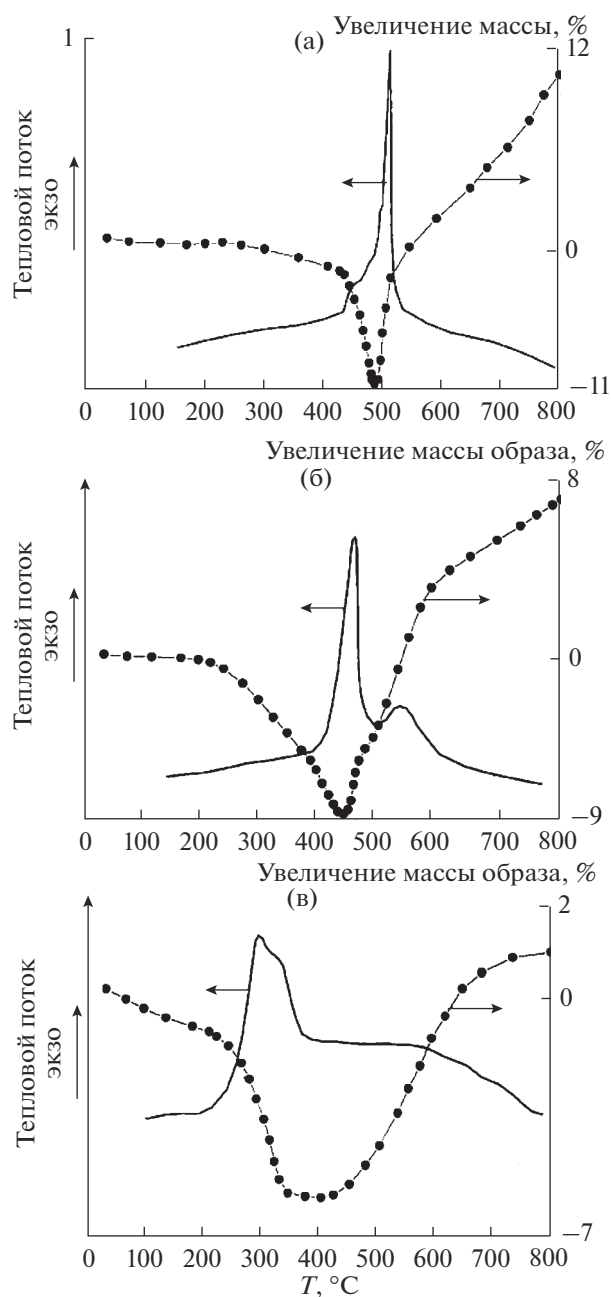


Рис. 5. Увеличение массы при нагревании смесей железа с ПЭСВМ (1), ПП (2) и МКЦ (3); термограммы смесей с ПЭСВМ (4), ПП (5) и МКЦ (6).

5260 Дж г⁻¹. При графическом разделении пиков энтальпию разложения полимера можно оценить 1700 в Дж г⁻¹ при снижении массы на 8.7% (при пересчете на 10% это будет 1950 Дж г⁻¹). В T-диапазоне окисления железа энтальпия составила 3560 Дж г⁻¹ и тогда $\Delta H_{\text{прив}} = 208$.

При графическом разделении экзопиков в деформированной смеси с МКЦ энтальпия двойного пика соответствующего разложению полимера при

Таблица 1

Добавка, 10%	$P = 1.5$ ГПа			$P = 2.5$ ГПа		
	ΔH , Дж/г	+м, %	ΔH привед	ΔH , Дж/г	+м, %	ΔH привед
Железо	5350	37.0	144	–	–	–
адамтан	5640	26.7	211	5860	33.0	177
пентаэритрит	4120	22.1	186	5300	22.4	237
аспарагинов. к-та	3540	19.3	183	5280	10.1	523
красный конго	2540	13.5	188	1370	13.5	102
антрацен	6540	16.4	398	5420	14.5	374
фенофталеин	4600	6.5	707	3180	1.9	1673
ПЭСВМ	3240	21.6	150	5446	23.4	233
ПП	3560	17.1	208	4970	19.1	260
МКЦ	1920	7.8	246	4100	9.5	431
BN	1800	14.3	128	–	–	–
MoS ₂	590	14.3	54	590	6.7	88

Таблица 2

Полимер	Расчетные энтальпии, Дж/г			Экспериментальные энтальпии, Дж/г		
	разложение полимера	окисление железа	суммарная	разложение полимера	окисление железа	суммарная
ПЭСВМ	520	4820	5340	1800	3240	5040
ПП	470	4820	5290	1950	3560	5510
МКЦ	300	4820	5120	2840	1920	4760

снижении массы на 6.4% составила 1820 Дж г⁻¹ (при пересчете на 10% это будет 2850 Дж г⁻¹). Энтальпия окисления железа в такой смеси составит 1920 Дж г⁻¹, а $\Delta H_{\text{прив}} = 246$.

На основе данных об энтальпиях разложения исходных полимеров и энтальпии окисления исходного железа можно рассчитать возможные суммарные энтальпии экзопроцессов в исходных смесях Fe–10 мас. % полимер. Из данных, приведенных в табл. 2 видно, что суммарные энтальпии в различных смесях различаются мало. В деформированных смесях суммарные энтальпии различаются не более, чем на 16%.

Из данных табл. 2 видно, что энтальпии разложения полимеров в деформированных смесях больше, чем в (расчетных) исходных: для ПЭСВМ – в 3.5 раза, для ПП – в 4.15 раза, а для МКЦ – в 9.5 раз.

Несмотря на снижение измеренной энтальпии окисления железа в деформированных смесях, $\Delta H_{\text{прив}}$ возрастает по сравнению с исходным железом.

Термическое разложение полимера и окисление железа – химические процессы, тепловые эффекты которых не зависят от пути протекания

реакции, а только от разницы энергий исходных и конечных продуктов. Для увеличения теплового эффекта химической реакции необходимо увеличить энергию исходных продуктов, то есть перевести их в преактивированное состояние. Повидимому, это происходит и с полимером и с железом при деформировании метало-полимерных смесей.

Увеличение давления деформирования до 2.5 ГПа приводило лишь к небольшому увеличению энтальпии разложения полимеров в ряду ПЭСВМ-ПП-МКЦ – 2100–2000–3100 Дж г⁻¹, соответственно. Величины $\Delta H_{\text{прив}}$ в смесях с ПЭСВМ и МКЦ практически не изменились с увеличением давления деформирования, а в смеси с ПП снизились от 208 до 178.

Известно, что при пластическом деформировании под давлением в смесях слоистых соединений с металлами образуются интеркаляционные комплексы [11]. В этой связи представляет интерес исследовать окисление железа в смесях с BN и MoS₂.

На термограмме смеси Fe–10 мас. % BN после обработки под давлением 1.5 ГПа в T-диапазоне 200–800°C присутствовало несколько перекры-

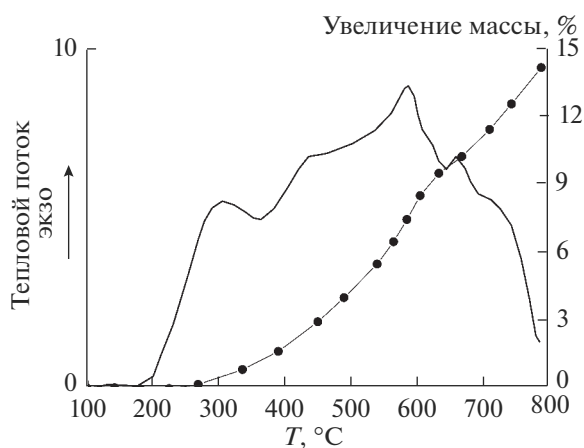


Рис. 6. Увеличение массы при нагревании (1) и термограмма смеси Fe–10 мас. % BN (2).

вающихся экзопиков с максимумами при 314, 445, 595 и 668 °C (рис. 6), суммарная энтальпия которых составила 1800 Дж г⁻¹, а приращение массы, начинавшееся при 200 °C, составило 14.3% (рис. 6). В этом случае $\Delta H_{\text{прив}} = 126$, то есть меньше, чем в исходном железе.

На термограмме смеси Fe–10 мас. % MoS₂ после деформирования под давлением 1.5 ГПа присутствовал широкий экзопик с энтальпией 590 Дж г⁻¹, которому сопутствовало увеличение массы $+m = 6.7\%$; в этом случае $\Delta H_{\text{прив}} = 88$. Увеличение давления обработки до 2.5 ГПа приводило к тому, что значение $\Delta H_{\text{прив}}$ снижалось до 54.

Таким образом, в смесях со слоистыми соединениями происходило снижение $\Delta H_{\text{прив}}$.

Обработке под давлением 1.5 ГПа подвергали смеси железа с Fe₂O₃. Оказалось, что увеличение содержания в смесях оксида приводило к увеличению температуры, при которой значение $+m$ достигало 4% (рис. 7). При увеличении содержания оксида в смесях регистрировали резкое снижение $+m$ (рис. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возрастание массы в деформированных образцах карбонильного железа, связанное с окислением, снижается в 3.6 раза – это связано, скорее всего, с компактированием порошкообразного металла.

В смесях с различными органическими компонентами изменения массы деформированных образцов происходит в двух T-диапазонах. В диапазоне 30–400 °C происходит снижение массы связанное с термическим разложением органического компонента смеси, а в диапазоне 400–800 °C происходит увеличение массы связанное с окислением железа.

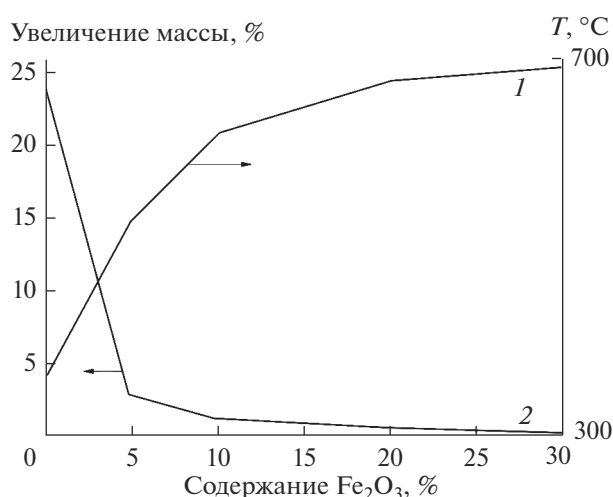


Рис. 7. Увеличение температуры начала процесса окисления железа (1) и приращение массы (2) в смесях Fe–Fe₂O₃ в зависимости от содержания оксида.

Уменьшение массы образцов было всегда меньше количества органического компонента в смеси. Это указывает на образование в образцах термостойких продуктов – скорее всего, карбидов железа. Результаты для смесей с конго красным, антраценом и фенолфталеином об отсутствии снижения массы свидетельствуют о том, что эти органические компоненты полностью прореагировали с железом во время деформирования под давлением. В других же смесях, в которых регистрировали снижение массы, образование термостойких продуктов могло происходить, как при деформировании, так и при взаимодействии продуктов термического разложения органического компонента с атомами железа на поверхности металлических частиц.

Во всех деформированных смесях возрастание массы, связанное с окислением железа, всегда было меньше, чем в исходном, но всегда больше, чем в деформированном железе. Исключение составили смеси с фенолфталеином и МКЦ, у которых значения $+m$ составили 6.5 и 7.8%.

Окисление железа сопровождается экзотермическим эффектом, энтальпия которого в нашем случае составила 5350 Дж г⁻¹. В деформированных смесях с органическими компонентами экзотермические эффекты проявлялись как при окислении железа, так и при разложении органики. Максимальная суммарная энтальпия экзопроцессов была зарегистрирована в смеси с антраценом и составила 6540 Дж г⁻¹, а минимальная в смеси с МКЦ и составила 1920 Дж г⁻¹.

При окислении железа в смесях с разными компонентами различались не только энтальпии, но и приращение массы. Для корректной оценки влияния органических компонентов на энерго-

выделение при окислении железа в деформированных смесях сравнивали “приведенные” энтальпии – тепловой процесс, отнесенный к увеличению массы образца на 1%. Оказалось, что в большинстве смесей $\Delta H_{\text{прив}}$ превышает аналогичную характеристику в исходном железе. В случае смеси с фенолфталеином значение $\Delta H_{\text{прив}}$ составило 707, то есть превышало “приведенную” энтальпию для исходного железа в 4.9 раза.

Результаты измерений массовых потерь в деформированных смесях, связанных с термическим разложением органических компонентов, свидетельствуют о том, что в смесях протекают процессы химического взаимодействия органики с металлом. Такое взаимодействие может протекать как при деформировании, так и при последующем нагревании смесей. При этом на поверхности металлических частиц образуется слой новых продуктов, который, по-видимому, и определяет протекание процесса окисления железа. Существенные различия величин $\Delta H_{\text{прив}}$ для разных смесей свидетельствует о сильном различии в свойствах образующихся веществ и формирующихся на поверхности металлических частиц слоев. Возможно, что именно это и определяет протекание процесса окисления железа в деформированных образцах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси / под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981.
2. Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology. Ed. Mehriani L. Springer Science + Business Media, LLC 2009.
3. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. СПб: Профессия, 2008.
4. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. Л., 1981.
5. Daniels E.S., Sudol E.D., El-Aasser M.S. Polymer Latexes: Preparation, Characterization, and Applications (ACS Symposium, № 492). N.Y.: Kluwer Academic Pub., 1998.
6. Асламазова Т.Р., Высоцкий В.В., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 620–625.
7. Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Гладких Н.А., Наркевич Е.Н., Юрасова Т.А., Рыбкин А.А., Терехова Е.В., Котенев В.А., Каблов Е.Н., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 5. С. 457–465.
8. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 3. С. 261–266.
9. Котенев В.А., Жорин В.А., Киселев М.Р., Высоцкий В.В., Аверин А.А., Ролдугин В.И., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5, С. 512–516.
10. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 4. С. 350–358.
11. Жорин В.А., Нефедьев А.В., Линский В.А., Новиков Ю.Н., Стукан Р.А., Вольпин М.Е., Гольданский В.И., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256. № 3. С. 598–600.