

УДК 541.64

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОМОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

*Малков И.В., д.т.н. проф., Бондарь Л.П., к.х.н., с.н.с., Сыровой Г.В., н.с.
Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля, г. Луганск*

91034 г. Луганск, кв. Молодежный, 20-А

E-mail: i.v.malkov@snu.edu.ua

Наведений аналіз сучасних моделей впливу наномодифікаторів на структуру та властивості полімерів і наданий механізм взаємодії полімерної матриці з нановуглецевими модифікаторами на молекулярному рівні.

Ключевые слова: наномодификатор, матрица, фуллерены, графит, шунгит, π -сопряжение.

This article gives the analysis of the contemporary models of the influence of nano-modifiers on the structure and the properties of polymers and the mechanism of interaction of polymeric matrix with the nano-carbonic modifiers at the molecular level is proposed.

Key words: nano-modifier, matrix, [fullereny], graphite, shungite, π -joining.

Введение. Последние десятилетия характеризуются повышенным научным и практическим интересом к полимерным конструкционным материалам (ПКМ), модифицированным наномодификаторами, особенно на основе углерода. Введение их в количествах от 1 до 30% значительно улучшает физико-механические свойства ПКМ. Однако выбрать оптимальные условия технологических процессов получения ПКМ с нужными характеристиками возможно только определив механизм взаимодействия различных модификаторов с полимерной матрицей.

Анализ предыдущих исследований. В литературные данные нами включены материалы, касающиеся самих углеродных наномодификаторов и полимеров на их основе.

В 1996 г. американские ученые синтезировали и подробно изучили углеродные соединения, структурными единицами которых были «узлы» из нанодисперсных частиц углерода. В зависимости от внешнего вида (структуры) они получили название астраленов, фуллеренов и нано-трубок [1]. Особенность этого материала заключается в очень развитой поверхности, высокой электропроводности и устойчивости. Авторы вводили от 20 до 40% модификатора в эпоксидную смолу с целью получения улучшенных физико-механических характеристик материала. Приведены результаты, но модель взаимодействия нано-углерода с эпоксидной матрицей не рассматривалась.

В странах постсоветского пространства существует ряд правительственных Программ, в которые привлечены не только технологические и конструкторские институты и объединения, но и медицинские академии, а также институт философии.

По нашей тематике наиболее значительные результаты опубликованы сотрудниками Астрин-Холдинг (С.-Петербург) и ФГУП ВИАМ (Москва).

Авторы [2] осуществляли синтез нанокремнезема различными методами, ими отработан технологический процесс введения нано-углерода в матрицу,

изучены физико-химические свойства и указаны перспективные области применения нанокремнезема.

В работе [3] предложен механизм структурного катализа, однако по их мнению, из-за высокой стабильности фуллеренов не может образовываться прочная связь на границах фуллерен-матрица.

Украинские ученые [4] проводили сравнительные испытания нано-углерода и терморасширенного графита, их поведение в матрице – эпоксидной смоле. Они указали на улучшение электропроводности модифицированного материала и объяснили этот эффект наличием «цепочек» и «ежиков» из углеродного материала, но механизм взаимодействия не выяснен.

В большинстве работ говорится о механическом вмешательстве частиц модификатора как центре кристаллизации полимерной матрицы [5].

Поскольку получение фуллероидных материалов очень дорого, ученые предложили использовать углерод, имеющий подобную структуру, природного (шунгит) или технического происхождения. Шунгитовый углерод обладает признаками фуллеренов - имеет трехмерную замкнутую оболочку и гибкие слои [6].

Введение шунгитового модификатора в матрицу приводит к увеличению электропроводности, и авторы объясняют этот эффект улучшением контакта между слоями, не рассматривая молекулярное взаимодействие.

Цель работы. Изучить взаимодействие нанодисперсного углерода с эпоксидной матрицей на молекулярном уровне и предложить механизм этого взаимодействия, что послужит основой для оптимизации технологических процессов получения ПКМ с улучшенными характеристиками.

Материал и результаты исследований. Для решения поставленной задачи была рассмотрена электронная структура графита и эпоксидной смолы, что дает возможность объяснить механизм взаимодействия.

Необычная электронная структура фуллеренов объясняется наличием большого количества слабо-связанных и делокализованных валентных электронов. В работе [7] приведены данные об электронной структуре фуллеренов - над поверхностью фуллеренов происходит перекрытие pz орбиталей атомов углерода с образованием π -полос, регистрируемых рентгеновской эмиссионной спектроскопией. Электронная структура графита известна, она такая же - в слоях Sp^2 гибридизация атомов углерода и pz орбиталями образуют над слоями π -сопряженные связи (боковое перекрытие pz орбиталей).

Рассмотрение электронной структуры молекулы эпоксидной смолы показывает, что эпокси-группа и группа OH после введения отвердителя не являются активными. В электронном взаимодействии могут участвовать лишь неспаренные электроны азота отвердителя.

Количественно соотношение смола: отвердитель:модификатор было оценено по результатам эксперимента. По известным методикам в эпоксидную смолу ЭД-20 вводили различные модификаторы: алмазный порошок (А), шунгит (Ш), графит (Г) в количестве 2-10 вес. %.

Идентификацию модификаторов проводили методом рентгеноструктурного анализа. Содержание графита в А - 25%, Ш - 30%, Г - эталонный образец. Дисперсность, вычисленная по уширению линий, составляла 5-50 нм.

Отвердителем служил гексаметилендиамин (ГМДА).

Расчет количества ГМДА проводят по формуле:

$$g = \frac{M_0}{M_1 \cdot n} \cdot k,$$

где M_0 - М.в. ГМДА - 116; M_1 - М.в. эпокси-группы - 43; k - число эпоксигрупп - 20; n - количество активных атомов водорода в отвердителе - 4.

Две аминные группы ГМДА дают в общую электронную структуру молекул по 2 неспаренных электрона. Соотношение атомов азота в ГМДА 30%, т.е. соотношение ЭД:ГМДА:Модификатор составляет 100:13:4.

При таком соотношении «работают» неспаренные электроны азота, образуя сопряжение π -электронов азота с π -электронами углерода.

Эксперимент показал изменение электропроводности ПКМ на 3 порядка без изменения структуры полимера, если количество наномодификатора в пересчете на углерод не превышало 4%.

Дальнейшее увеличение вводимого модификатора приводит к снижению электропроводности.

Вероятно, это ухудшает π -сопряжение активных групп, что подтверждается и изменением структуры полимера.

Выводы. 1. Показано, что в настоящее время нет единого подхода к описанию механизма взаимодействия наномодификаторов с полимерной матрицей.

2. На основании литературных и экспериментальных данных предложен механизм взаимодействия углеродных нано-модификаторов с полимерной матрицей на молекулярном уровне, а именно - образование систем π -сопряжения Pz электронов углерода в модификаторе с неподеленной парой атомов азота в матрице.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Bogdanovich et al. Fabrication and Mechanical characterization of Carbon Nanotube Yarn, 3-D Braids and Their Composites//. SAMPE Journal - V-2007. - vol. 43, № 43. - p.6-19.
2. Пономарев А.Н., Никитин В.А., Шахматов Б.А. и др. Астралены - углеродные наномодификаторы фуллероидного типа // Труды 4-й Московской международной конференции «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов». - М.: Знание, 2006. - С. 147-154.
3. Абузин Ю.А., Каблов Е.Н., Щетанов Б.В. Квазикристаллические особенности структуры фуллеренов // Труды 4-й Московской международной конференции «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов». - М.: Знание, 2006. - С. 194-196.
4. Белошенко В.А., Варюхин В.Н. Эффект памяти форм в полимерах и его применение. - К.: Наукова думка, 2005. - 191 с.
5. Лиоло В.А., Никитин Д.А. и др. Физическая модель структуры полимерных нанокомпози- тов // Материалы 23-й ежегодной Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности». - Ялта, 2003. - С. 68-69.
6. Гуняев Г.М., Начинина Г.В., Ковалевский И.А. Использование природных шунгитов для упрочнения и придания проводящих свойств конструкционным углепластикам // Труды 4-й Московской международной конференции «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов». - М.: Знание, 2006. - С. 102-106.

Стаття надійшла 30.09.2008 р.

Рекомендовано до друку д.ф.-м.н., проф. Слізаровим О.І.