

УДК 541.6

Профессор Г.В. Попов

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра управления качеством и машиностроительные технологии

доцент Т.И. Игуменова, аспирант А.М. Шульга

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров. тел. (473) 253-26-30

E-mail: igymti8@rambler.ru

Professor G.V. Popov

(Voronezh state university of engineering technologies) Department of quality management and engineering technology

associate Professor T.I. Igumenova., graduate A.M. Shul'ga

(Voronezh state university of engineering technologies) Department of chemistry and chemical technology of organic compounds and polymer processing. phone (473) 253-26-30

E-mail: igymti8@rambler.ru

Исследование изменения поверхности полимеров при модификации наноматериалами

Study of surface modified polymers in the modification of nanomaterials

Реферат. В работе проведены сравнительные исследования изменения величины поверхностного натяжения растворов ряда товарных каучуков до и после теплового старения методом Дю-Нуи, проанализированы особенности изменения величины поверхностного натяжения растворов различных каучуков в присутствии смеси фуллеренов. Выполнены расчеты энергии Гиббса и анализ полученных данных для прогнозирования поведения полимерных систем при модификации смесью фуллеренов в широком интервале концентраций. При сопоставлении результатов изменения поверхностного натяжения и энергии Гиббса в растворах каучуков показано, что упомянутые показатели выше в растворах состаренных эластомеров, чем у контрольных. Этот факт подтверждает первоначальную гипотезу о физико-химических взаимодействиях молекул фуллеренов по сегментам Куна и концевым группам полимерных цепей, т.к. известно, что при термоокислительной деградации каучуков соответственно увеличивается количество сегментов Куна и разветвленных свободных концов макромолекул, которые свободно реагируют с фуллеренами в растворах, не испытывая пространственных затруднений. Сравнительный анализ взаимодействия каучуков с различной непредельностью по химическому составу показал, что легче всего реагирует и обладает минимальной энергией взаимодействия полибутадиен, что связано с отсутствием разветвлений и каких-либо радикалов в его структуре и в основной цепи. Максимальной энергией взаимодействия с фуллеренами обладает бутадиенстирольный каучук, т.к. имеет крупные стирольные блоки в основной полимерной цепи, что вызывает пространственные затруднения для непосредственного контакта с молекулами фуллеренов, при этом можно предположить, что во взаимодействие вступает лишь низкомолекулярная фракция смеси фуллеренов, обладающая необходимыми размерами. В результате исследования показано, что применение метода отрыва кольца (Дю-Нуи) позволяет спрогнозировать изменение свойств каучуков при модификации наноматериалами с минимальной трудоемкостью.

Summary. The comparative study of change of surface tension of solutions of some commercial rubbers before and after thermal ageing technique du-Nui, analyzed the features of change of surface tension of solutions of various rubbers in the presence of a mixture of fullerenes. Calculations of the Gibbs energy and the analysis of the obtained data to predict the behavior of polymer systems when changes are made to mix of fullerenes in a wide concentration range. When comparing the results of changes in Gibbs energy and the surface tension in fluids rubbers shown that mentioned above in solutions of elastomers aged, than the control. This fact confirms the initial chapeau of physic-chemical interactions of molecules fullerenes by segments of the Kuna and end groups of the polymer chains, as it is known that when thermal-oxidative degradation of rubbers, respectively the number of segments of the Kuna and branched loose ends of macromolecules that are free to react with fullerenes in solution, free from spatial constraints. A comparative analysis of the interaction of rubbers with different chemical composition with double branches has shown that it is easier to just react and has minimum energy polibutadien interaction that has to do with lack of branching and no radicals in its structure and in the backbone chain. The maximum energy of interaction with Fullerenes have SBS rubber because it has large styrene blocks in the main polymer chain that causes the spatial constraints to direct contact with fullerene molecules, you can assume that the interaction is only low-molecular fraction of Fullerenes mixture, possessing the necessary dimensions. As a result of the study shows that the application of the method of separation ring (Du-Nui) allows you to predict the properties of rubber with modified nanomaterial's with minimal labor costs.

Ключевые слова: полимеры, фуллерены, наноматериалы, поверхность, растворы.

Keywords: polymers, fullerenes, nanomaterials, surface, solutions.

© Попов Г.В., Игуменова Т.И., Шульга А.М., 2014

Актуальным современным направлением исследований является процесс изучения взаимодействия углеродных фуллеренов с полимерами различного рода. В результате рассматриваются задачи целесообразности наполнения и модификации высокомолекулярных соединений нанокуглеродом, а также дальнейшее практическое применение композитов с наночастицами. [1]. Также ранее доказана возможность управления качественными показателями резин, определяющими срок службы изделия, за счет модификации смесью фуллеренов фракции C_{50} - C_{92} [2]. При этом практическое внедрение нового метода модификации резин углеродными фуллеренами способствует стабилизации качества изделий из полимеров и позволяет прогнозировать снижение количества несоответствий готовой продукции нормативным показателям с 27,3 % до уровня не более 8 % [3].

В ряде публикаций подробно рассмотрены вопросы влияния фуллеренов на тепловое старение каучуков [4], динамическую выносливость [5] и др., однако изучение взаимодействия полимеров в области концентраций фуллеренов, превышающих порог перколяции и соответственно оптимума, затруднено вследствие высокой трудоемкости и больших затрат сырья и материалов, не говоря уже о достаточно дорогостоящих собственно фуллеренах.

Таким образом, целью настоящего исследования был поиск возможности применить наиболее простой и информативный метод для оценки и прогнозирования свойств модифицированных полимеров в области высоких концентраций смеси фуллеренов, что позволит уточнить теоретические представления о взаимодействии полимер-фуллерены.

В качестве объектов исследования были выбраны: углеродный наноматериал – смесь фуллеренов фракции C_{50} – C_{92} , состава: 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 %) и синтетические каучуки различной структуры, а именно: товарный полибутадиен СКД следующего состава – содержание цис- 1,4 звеньев 93 %, содержание транс 1,4 звеньев 5 %, 1,2 звеньев 2 %; натуральный каучук (НК) RSS (ГОСТ ИСО 1795-96), с содержанием 1,4 цис-звеньев, 98 %; синтетический бутадиен-стирольный каучук (ГОСТ 15628-79) с содержанием транс -1,4 звеньев 71,8 %, цис-1,4- 10,3 %, 1,2-звеньев – 15,8 % и этиленпропилендиеновый каучук СКЭПТ- 40 (ТУ 2294-022-05766801-2002) с третьим сомономером ЭНБ.

Модификация полимеров фуллереновой смесью указанного состава проводилась путем внесения необходимой концентрации раствора смеси фуллеренов в толуоле в 0,1 % также в толуольный раствор анализируемых каучуков.

Ранее нами были получены данные об изменении морфологии [1] и «выглаживании» поверхности пленок полимеров, модифицированных смесью фуллеренов как при нормальных условиях, так и после теплового старения, поэтому для оценки поверхностных свойств растворов полимеров выбрали метод Дю-Нуи – определение величины поверхностного натяжения. Метод основан на измерении максимального усилия (F , Дж), необходимого для отрыва кольца с известной геометрией, выполненного из хорошо смачиваемого материала (платины). При подъеме кольца из пленки жидкость стремится стечь с него, что приводит к постепенному утончению плёнки жидкости и отрыву кольца.

Испытания проводили при варьировании концентрации смеси фуллеренов для 0,1 % растворов указанных полимеров до старения и при растворении предварительно состаренных полимеров при температуре 100°C в течение 72 часов. Для сравнительной оценки «силы» взаимодействия того или иного каучука с фуллеренами до старения и без, были проведены расчеты энергии Гиббса по известной формуле.

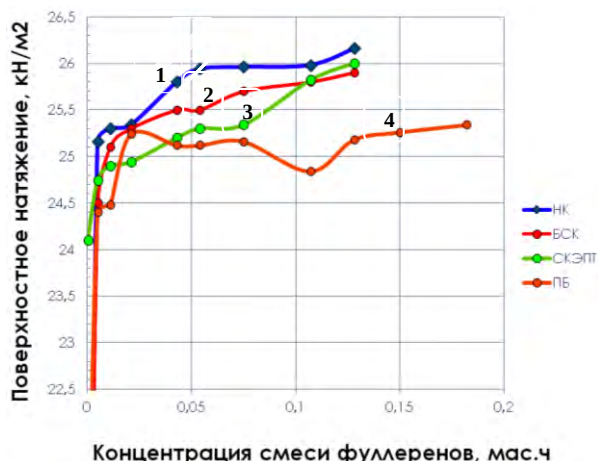
Полученные экспериментальные данные представлены на рисунках 1 и 2 и в таблицах 1 и 2.



Рисунок 1 Зависимость величины поверхностного натяжения от концентрации смеси фуллеренов для исходных НК(1), БСК (2), СКЭПТ (3), ПБ (4)

Т а б л и ц а 1
Зависимость изменения энергии Гиббса растворов исходных каучуков от количества смеси фуллеренов

Концентрация, м. ч.	НК	БСК	СКЭПТ	ПБ
	Энергия Гиббса, кДж			
0,00025	-159	-244	-507	-148
0,005	-257	-412	-553	-211
0,011	-283	-610	-634	-298
0,043	-312	-574	-686	-353
0,075	-354	-661	-729	-201
0,107	-409	-663	-724	-323
0,128	-	-	-	-325



Концентрация смеси фуллеренов, мас.ч

Рисунок 2. Зависимость величины поверхностного натяжения от концентрации смеси фуллеренов для состаренных НК(1), БСК (2), СКЭПТ (3), ПБ (4).

Т а б л и ц а 2

Зависимость изменения энергии Гиббса растворов состаренных каучуков от количества смеси фуллеренов

Концентрация, м.ч.	НК	БСК	СКЭПТ	ПБ
	Энергия Гиббса, кДж			
0,00025	-1014	-809	-823	-293
0,005	-1028	-867	-887	-301
0,011	-1032	-890	-903	-376
0,021	-1076	-904	-907	-365
0,043	-1089	-906	-932	-365
0,054	-1091	-925	-942	-368
0,075	-1095	-931	-946	-337
0,107	-1010	-940	-992	-370
0,128	-	-	-	-378

На основании данных, полученных в ходе проведённых испытаний, можно выделить следующее:

1. При сопоставлении результатов изменения поверхностного натяжения и энергии Гиббса в растворах каучуков показано, что упомянутые показатели выше в растворах состаренных эластомеров, чем у контрольных. Этот факт подтверждает первоначальную гипотезу о физико-химических взаимодействиях молекул фуллеренов с сегментами Куна полимерных цепей, т.к. известно, что при термо-

окислительной деструкции каучуков соответственно увеличивается количество сегментов Куна и разветвленных свободных концов макромолекул, которые свободно реагируют с фуллеренами в растворах, не испытывая пространственных затруднений.

2. Показано наличие полимодального вида взаимодействия фуллеренов с макромолекулами каучуков. Особенно четко выражен этот процесс для полибутадиенового полимера, что подтверждает ранее полученные результаты по молекулярно-массовому распределению ПБ, свидетельствующие об образовании второй фазы при модификации ПБ фуллеренами с соответствующим увеличением полидисперсности системы. Образование первой модели находится в интервале концентраций от 0,001 до 0,008 мас.ч, а второй – в интервале от 0,01 до 0,2 мас.ч., и подтверждается данными по изменению физико-механических показателей полибутадиена.

3. Сравнительный анализ взаимодействия каучуков с различной неопределенностью по химическому составу показал, что легче всего реагирует и обладает наименьшей энергетикой взаимодействия полибутадиен (значение по модулю), это связано и с отсутствием разветвлений и каких-либо радикалов в основной цепи.

4. Наибольшей энергетикой взаимодействия с фуллеренами обладает БСК, т.к. имеет крупные стирольные блоки в основной полимерной цепи, что вызывает затруднения для непосредственного контакта с молекулами фуллеренов; отсюда можно предположить, что во взаимодействие с БСК вступает лишь низкомолекулярная фракция смеси фуллеренов, обладающая необходимыми размерами.

5. В результате исследования показано, что применение метода отрыва кольца (Дю-Нуи) позволяет в кратчайшие сроки оценить вид взаимодействия для системы «полимер-фуллерены», выбрать необходимый интервал «рабочих» концентраций и, таким образом, спрогнозировать поведение смесей каучуков при модификации наноматериалами, не применяя иных трудоёмких методик.

ЛИТЕРАТУРА:

1 Игуменова Т.И. Синергетика формирования свойств полимеров при взаимодействии с фуллеренами // Сборник материалов XVII Российской научно-технической конференции с международным участием «Материалы и упрочняющие технологии - 2010». Курск: КГТУ, 2010. С.66-69.

2 Попов Г.В., Игуменова Т.И., Гудков М.А. Управление качеством и формирование комплекса свойств полимерных композитов путём модификации углеродными наноматериалами // Вестник ВГУИТ. 2012. № 3. С. 111-114.

3 Попов Г.В., Клейменова Н.Л., Игуменова Т.И., Акатов Е.С. Управление качеством резинотехнической продукции с использованием нанотехнологий // Вестник ВГУИТ. 2012. № 3. С. 144-147.

4 Чичварин А.В., Игуменова Т.И., Гудков М.А. Тепловое старение стирольного каучука, модифицированного смесью фуллеренов // Современные проблемы науки и образования. 2011. № 4.

5 Игуменова Т.И., Гудков М.А., Попов Г.В. Особенности усталостной устойчивости резин на основе комбинации минеральных наполнителей и фуллеренсодержащего технического углерода // Промышленное производство и использование эластомеров. 2012. № 1. С. 25-27.

REFERENCES

1 Igumenova T.I. Synergetics form of polymer properties for work with buckyballs. Sbornik materielov XVII Rossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem "Materialy i uprochniaiushchie tekhnologii- 2010" [Proceedings of the XVII Russian scientific and technical conference with international participation the participation "Materials and technology -2010"]. Kursk, KGTU, 2010, pp. 66-69. (In Russ.).

2 Popov G.V., Igumenova T.I., Gudkov M.A. Quality management and formation of complex properties of polymer composites by means of modification of carbon nanomaterials. *Vestnik VGUIT*. [Bulletin of VSUET], 2012, no. 3, pp. 111-114. (In Russ.).

3 Popov G.V., Kleimenova N.L., Igumenova T.I., Akatov E.S. Quality management, rubber products using nanotechnology. *Vestnik VGUIT*. [Bulletin of VSUET], 2012, no. 3, pp. 144-147. (In Russ.).

4 Chichvarin A.V., Igumenova T.I., Gudkov M.A. Thermal aging of high-sterol rubber, fullerenes mixture modified. *Sovremennye problem nauki i obrazovaniia*. [Contemporary problems of science and education], 2011, no. 4. (In Russ.).

5 Igumenova T.I., Gudkov M.A., Popov G.V. Especially fatigue resistance of rubber on the basis of a combination of mineral fillers and fullerenes carbon. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovaniie elastomerov*. [Industrial production and use of elastomers], 2012, no. 1, pp. 25-27. (In Russ.).