

Доцент Т.И. Игуменова, аспирант Е.С. Акатов,
аспирант М.А. Гудков, профессор Г.В. Попов
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра управления качеством и
машиностроительных технологий, тел. (473) 253-26-30

Взаимодействие фуллеренов с полимерами

Изучено влияние смеси фуллеренов ряда C_{50} - C_{92} на физико-химические показатели полимеров. Исследована возможность применения смеси фуллеренов в качестве модификаторов свойств полимерных композитов.

Studying of influence of a fullerenes mix some C_{50} - C_{92} on physical and chemical indicators of polymers. Research of possibility of application of a fullerenes mix as a modifier of properties of polymeric composites.

Ключевые слова: полимеры, удельная поверхность, фуллерены, полимерные композиты.

Новые свойства многокомпонентных материалов и систем, возникающие при переходе ингредиентов к наноразмерам, составляют фундаментальную основу для развития современного химического материаловедения.

При создании полимерных композиций различного назначения для усиления и разбавления полимеров используется целый ряд наполнителей различной дисперсности и химической природы. Для достижения максимальной степени усиления полимера следует выбирать наполнитель с «гладкой» структурой и меньшей дисперсностью, а также гибкоцепной полимер (эластомеры), при этом основным механизмом, определяющим эффективность усиления, является геометрия поверхности частиц [1]. На основании результатов проведенных исследований показано, что смесь фуллеренов C_{50} - C_{92} обладает очень низким концентрационным порогом перколяции порядка 0,0005 %, что, вероятно, обусловлено поверхностной и химической активностью каждого фуллерена как молекулы и «гладкой» частицы одновременно. Расчет параметров фрактальной структуры фуллеренов ряда C_{50} - C_{92} показал, что молекулы фуллеренов будут восприниматься высокомолекулярной матрицей как гладкие частицы (фрактальный параметр структуры составляет величину от 1,8 до 2,0) с развитой геометрической поверхностью (600-700 м²/г). Ранее также [1] показано, что усиление полимерной матрицы наноразмерными частицами различной химической природы зависит как от размера частицы и их распределения по размерам, так и от величины

удельной поверхности м²/г. Как показали измерения, проведенные для фуллеренсодержащего технического углерода (ФТУ), полученного методом электродугового синтеза и содержащего порядка 10 % смеси фуллеренов фракций 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 %), его удельная поверхность по БЭТ составляет 350 м²/г, йодное число практически не определяется. Соответствующая величина для самых высокоструктурных типов наноразмерного технического углерода класса 100 находится в интервале 110-115 м²/г [2]. В связи с этим фуллереновую сажу, на наш взгляд, необходимо рассматривать как материал, сочетающий свойства ультраусиливающего наполнителя и наномодификатора структуры полимерной матрицы.

С целью разработки методологических подходов к созданию полимерных композитов на основе сочетания наполнителей различной дисперсности выполнена оптимизация состава композиций на основе планирования эксперимента. Показано, что оптимум свойств большинства полимерных композиций находится в интервале 0,01-0,2 м.ч. ФТУ на 100 м.ч. полимерной матрицы, при этом при работе с чистой смесью фуллеренов, выделенной из соответствующего фуллеренсодержащего материала, необходимо вносить поправку на концентрацию в смеси фуллеренов фракции C_{60} – C_{70} по хроматограмме.

Для объективной оценки состава смеси углеродных наноматериалов необходимо проводить полный анализ состава различными методами. Разработанная комплексная

методика исследования состава продуктов основана на сверочном анализе спектров поглощения растворов фуллеренов на спектрофотометре (типа Shimadzu UV-1700), последующем хроматографическом анализе на приборе Shimadzu LC-20AD, а также масс-спектров на приборе MX-1320.

При исследовании изменений реологических показателей полимеров от концентрации смеси фуллеренов, температуры и способа переработки показано, что исследуемая добавка аллотропной формы углерода вызывает частичное упорядочение аморфной фазы полимера, что подтверждают экспериментальные данные по снижению хладотекучести полибутадиена. Формирование «шейки» полибутади-

ена в виде характерного утонения рабочей зоны при нагружении образцов полимера с постоянной скоростью свидетельствует об образовании под воздействием фуллеренов упорядоченных зон в аморфной фазе каучука и, как следствие, наличие явления частичной кристаллизации при деформации растяжения. С целью выяснить механизм изменения структуры полибутадиена с фуллеренами в оптимальных концентрациях образцы тестировали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC 204 F1 в потоке аргона (рисунок).

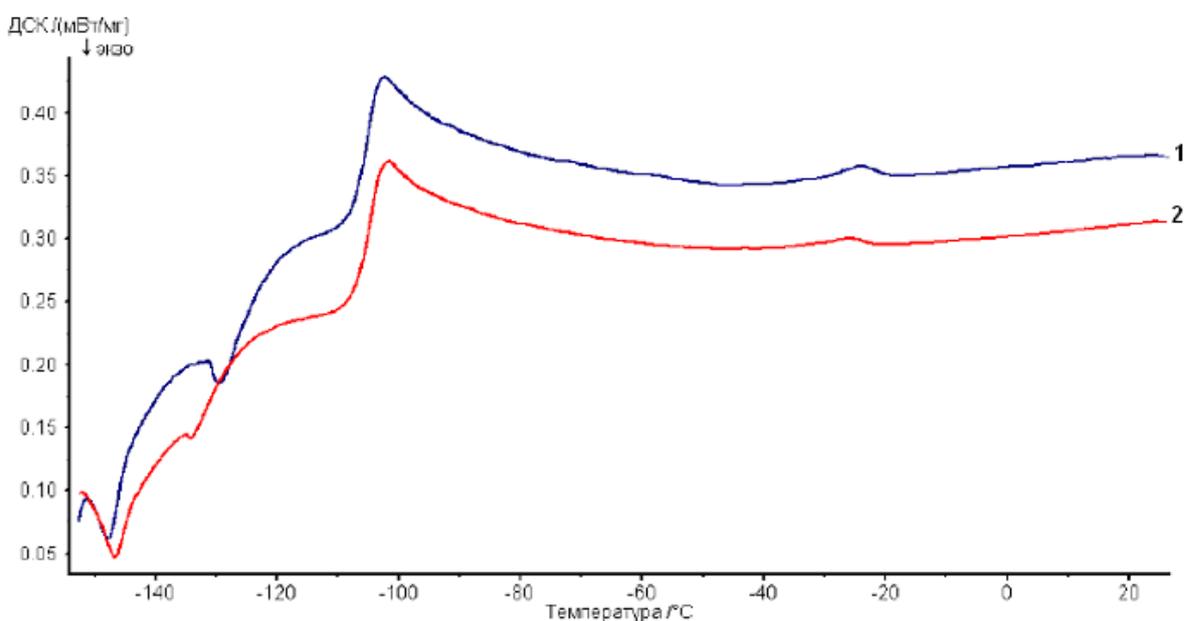


Рисунок. Сравнительные кривые ДСК для полибутадиена с фуллеренами (2) и без фуллеренов (1)

При анализе кривых ДСК выявлен эффект воздействия фуллерена C_{60} как структурного модификатора полимерной матрицы. Это подтверждается понижением температуры стеклования на $4,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ модифицированного образца по сравнению с контрольным. Следует отметить наличие для обоих образцов характерных пиков релаксационных процессов в интервале температур от -101 до $-102\text{ }^{\circ}\text{C}$ с различной теплотой перехода. В области температур выше $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ аномалии практически не наблюдаются, в связи с этим невозможно сделать вывод о наличии реальных физических процессов в этом температурном интервале.

Проведены расширенные исследования влияния фуллеренов на свойства полимерных

композиций с различными видами наполнителей (белая сажа, волластонит, бентонит, технический углерод различной структуры). Фуллеренсодержащий технический углерод был использован в дозировке оптимума, рассчитанной индивидуально для каждого типа резин по результатам планирования эксперимента. Для всех вулканизированных резин (независимо от химической природы наполнителя) было отмечено полутора-двухкратное увеличение в сравнении с контрольным условного напряжения при малых удлинениях (от 20 до 200 %). Изменение «больших» модулей обоих резин происходит плавно и находится в пределах контрольного образца; уровень прочности и твердости сохраняется, для резин с белой

сажей увеличивается эластичность по отскоку, что отражает особенности взаимодействия фуллеренов с кремнекислотным наполнителем. В таблице представлены сравнительные

результаты физико-механических испытаний двух типов резин с наполнением активным техническим углеродом и белой сажей.

Т а б л и ц а

Физико-механические показатели резин

Показатели	Вид наполнения полимерной матрицы			
	Активный техуглерод		Белая сажа, волластонит	
	Без ФТУ	С ФТУ	Без ФТУ	С ФТУ
Условное напряжение при удлинении, %:				
5	0.25	0.36	0.22	0.25
10	0.39	0.57	0.35	0.47
20	0.67	0.87	0.37	0.63
30	0.77	1.08	0.74	0.86
50	0.99	1.35	0.99	1.09
100	1.80	2.00	1.50	1.60
Условная прочность при растяжении, МПа	15.5	17.2	8.9	8.6
Относительное удлинение при разрыве, %	576	612	500	472
Твердость по Шору, при 20 °С, у.е.	57	57	51	51
Эластичность по отскоку, при 20 °С, %	42	42	52	63
Сопrotивление многократному растяжению, тыс. цикл. при растяжении рабочей зоны на 100 %	48.54	69.75	18.4	41.3
Относительный гистерезис К/Е, °С:				
при 20	0.42	0.41	0.32	0.32
при 100	0.34	0.31	0.33	0.33

Наблюдается увеличение выносливости при многократном растяжении обоих резин, а также некоторое снижение гистерезисных потерь для резин с активным техуглеродом при повышенных температурах.

В результате исследований показана целесообразность применения фуллеренсодержащих наноматериалов для улучшения эксплуатационных свойств полимерных композиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козлов, Г.В. Структурный выбор наполнителей для нанокомпозитов с полимерной матрицей [Электронный ресурс] / Г.В.

Козлов Г.Б. Шустов, Ю.Г. Яновский. Электронный научный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ», 1220,

<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articlars/2005/129.pdf>

2. Титова, Т.В. Создание нового отечественного наноструктурированного углеродного наполнителя серии 100 для протекторных резин ЦМК шин с повышенной износостойкостью [Текст] / Т.В. Титова, А.Е. Золкина, А.М. Пичугин, [и др.] // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии. - 2009. - С. 24-26.