

УДК 541.183

А. П. Возняковский, докт. хим. наук

*Федеральное унитарное государственное предприятие «НИИ синтетического каучука
им. акад. С. В. Лебедева». г. Санкт-Петербург, Россия*

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ И НАНОУГЛЕРОДОВ

It was shown, that the modification of polyurethane resin with nanocarbons result in a growth of strain – stress parameters that not predicted by the classical reinforcement theory.

В настоящее время задача получения полимерных материалов с новыми свойствами решается, как правило, не путем синтеза, а созданием композиций из уже промышленно выпускаемых компонентов (наполнителя и матрицы). В результате наполнения получают материалы, основные физические и механические свойства которых существенно отличаются от свойств матрицы [1]. Классическая теория усиления предполагает, что причиной этому служат межфазные и поверхностные явления на границе раздела фаз. Можно утверждать, что межфазная граница в значительной степени обуславливает проявление (зачастую трудно интуитивно предсказуемого и практически неподдающегося теоретическим расчетам) нового комплекса свойств наполненного полимера по сравнению с исходным полимером. Таким образом, не только протяженность границы раздела фаз в композитах, но также ее поверхностная активность являются факторами, определяющими свойства композита. Многофакторность влияния наполнителя на свойства полимера-матрицы делает затруднительным прямой прогноз его влияния на конечные свойства покрытия. В данном случае немаловажна интуиция исследователя.

Химическая и физико-химическая природа наиболее широко используемых в качестве наполнителя высокодисперсных марок технического углерода и силикатов была тщательно изучена в течение последних десятилетий. Однако большинство попыток связать усиление с химической активностью поверхности или поверхностной прививкой функциональных групп не дали какого-либо значительного результата, а имели лишь вторичный эффект. Следующим логическим шагом были попытки повысить дисперсность наполнителя с целью повышения общей поверхности раздела и увеличения доли граничных слоев. Так, в работе [2] теоретически было показано, что снижение размера дисперсных частиц с $1 \cdot 10^{-6}$ м до $(1-5) \cdot 10^{-8}$ м (при условии обес-печения полного смачивания эластомером частиц наполнителя) может обеспечить необходимый для усиления эластомеров уровень граничных слоев полимера при низких концентрациях на-полнителя. Таким образом, была определена задача по созданию промышленности синтеза ультрадисперсных (или согласно современной терминологии нанодисперсных) веществ.

В конце 70-х – начале 80-х годов уже прошлого XX века был сделан переворот в промышленности получения синтетических высокодисперсных (ультрадисперсных) алмазов – УДА. Отказавшись от получения УДА при ударном обжиге конденсированных углеводородов, группа российских ученых разработала синтез УДА при детонационном разложении мощных взрывчатых веществ (ДНА – в современной нотации). Технология синтеза ДНА была настолько удачной, что оказалось возможным получать вещество в ультрадисперсном состоянии в количестве, необходимом для реального промышленного производства. Естественно, это обстоятельство привело к резкому всплеску как научных публикаций, так и технических решений по использованию нового вида материала. Однако в процессе исследований оказалось, что широкое практическое использование ДНА невозможно без предварительного глубокого изучения комплекса их физико-химических свойств. В связи с этим реальная потребность промышленности в производстве ДНА оказалась незначительной, и большинство установок по их производству было законсервировано. Этот период совпал с общим тяжелым положением российской науки, когда полномасштабные теоретические работы стали практически нереальными.

Накопленный потенциал был вновь востребован в результате бурного развития нанотехнологий и интереса к наноматериалам. Существующие на территории России установки позволяют в кратчайшие сроки выйти на тоннажный объем производства, что выгодно отличает ДНА от других типов наноуглерода (фуллеренов, нанотрубок).

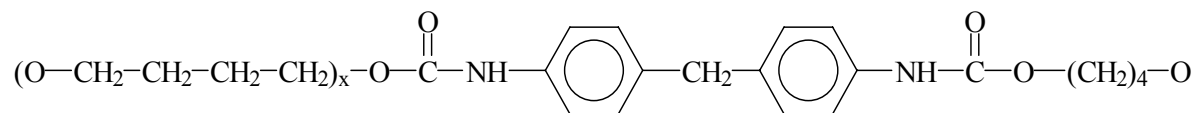
Технология получения наноалмазов включает две стадии. На первой стадии проводят собственно детонационный синтез, продуктом которого является так называемая алмазосодержащая шихта (АШ). Последняя представляет собой сложную смесь наноуглеродов с содержанием алмазной аллотропии до 50 %. На второй стадии происходит собственно выделение наноалмазов. С этой целью аморфную компоненту наноуглерода окисляют и переводят, таким образом, в растворимую форму. В общем случае следует учитывать, что поверхностные свойства ДНА зависят от конкретного способа выделения наноалмазов [3].

В полимерном материаловедении вопрос о технологии выделения ДНА так остро не стоит. Это связано с тем, что самостоятельную нишу использования нашел продукт собственно детонационного синтеза, получивший в полимерном материаловедении название технического алмазосодержащего углерода – ТАУ [4].

Полиуретаны находят широкое применение в инструментальной технике как матрица для режущего инструмента. Таким образом, улучшения комплекса упруго-прочностных параметров полиуретанов имеет не только научный, но и явный практический интерес.

Экспериментальная часть

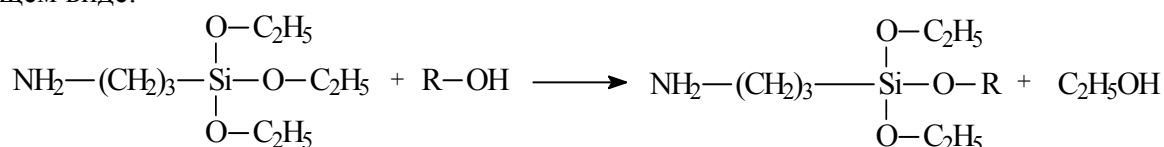
Полимеры. В качестве полимерной матрицы использовали полиуретан марки CARBOTHANE (производство США), а также синтезированный нами в качестве модели полиуретан, отвечающий формуле



Предварительная подготовка поверхности наноалмазов. Как и всякое вещество в нанодисперсном состоянии, наноалмазы обладают высокой адсорбционной активностью. Состав адсорбционного слоя, в основном, определяется химическим составом окружающей среды, имеющейся на момент формирования кластеров ДНА, т. е. продуктами взрыва. Весьма вероятно также наличие в составе адсорбционного слоя веществ из среды, окружающей частицы при хранении. Таким образом, важным этапом приготовления ДНА является очистка их поверхности от адсорбированных веществ.

С целью обеспечения стандартной степени подготовки поверхности сухие порошки наноалмазов подвергали воздействию высокого вакуума и повышенных температур (250 °С) в течение 2,5 ч.

Равномерности распределения сверхмалых добавок наноалмазов в матрице полиуретана добивались модификацией их поверхности аминогруппами. Для того, чтобы получить поверхность наноалмазов с аминными функциональными группами, в качестве активного реагента был использован триэтоксиаминопропилсилан. Реакцию можно представить в следующем виде:



В ходе реакции к суспензии 1 г наноалмазов в 20 мл этилацетата при интенсивном перемешивании добавляли 0,4 г триэтоксиаминопропилсилана, 0,05 г H₂O и 5 мкл водного NH₃. Реакционную смесь выдерживали при температуре кипения дисперсионной среды ~ 5 ч. Полученная суспензия выдерживалась ~ 5 ч при температуре кипения жидкой фазы. Из суспензии отгонялся растворитель; твердый остаток окончательно досушивался до постоянного веса в вакууме при 250 °С. Об эффективности силилирования судили по достижению устойчивости суспензий гидрофобизированных частиц в неполярных средах (не менее 4 ч).

Приготовление образцов для исследования

Изготовление пленок полимеров методом полива. На первом этапе приготавливается раствор полимера в органическом растворителе, в случае с полиуретанами – это тетрагидрофуран. Растворение производится при перемешивании в закрытой колбе при температуре 45–50 °С. Количество растворяемого полимера составляет 10–18 % от массы растворителя. Модифицирующие добавки вводятся в раствор в сухом виде (ТАУ) или в виде раствора (60 фуллерен) с последующим перемешиванием в течение 3–5 мин без нагрева. Далее раствор выливается на предварительно выставленную по горизонтальному уровню фторопластовую подложку или натянутую целлофановую пленку и высушивается в течение суток без нагрева. После холодной сушки пленки отделяются от подложки, укладываются на лист фильтровальной бумаги. Для удаления остатков растворителя образцы выдерживаются в течение 5–10 ч при нагреве ИК-лампой или в термошкафу при температуре 40–50 °С. После данной операции пленка считается готовой для определения физико-механических характеристик.

Модификация на стадии синтеза. Ввод наномодификаторов в раствор полимера не всегда возможен. Для рассмотрения альтернативных способов модификации полиуретанов нами был синтезирован модельный сополимер, обозначенный как СКУ-60мд. Структурная формула приведена выше. Синтез полимера проведен таким образом, чтобы по свойствам он соответствовал типичному термопласту. Модификацию полимера проводили на стадии форполимера. Модифицированный форполимер далее передавали на синтез. Этот способ весьма удобен для получения нанокомпозитов даже из малорастворимых полиуретанов с высокими температурами плавления.

Результаты и их обсуждения

Композиты и нанокомпозиты на основе детонационных наноалмазов. Для получения наиболее полной информации о комплексе упруго-деформационных параметров был получен расширенный массив данных в рамках исследования деформация – напряжение. Данные по нанокомпозитам с использованием наноалмазов сведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-механические свойства нанокомпозитов полиуретанов

Показатели	Carbothane				
	1	2	3	4	5
НАДС, % (по массе)	0	0,025	0,05	0,1	0,2
σ_{50} , МПа	2,0	1,6	1,1	2,1	2,9
σ_{100} , МПа	–	–	–	–	7
σ_{200} , МПа	4,5	5,5	3,2	5,9	-
σ_{300} , МПа	10,0	10,0	5,4	8,9	12,3
σ , МПа	19,5	42,8	28	23,9	59,6
L , %	400	450	410	410	625
l , %	10	10	15	10	29

Данные табл. 1 демонстрируют, что даже минимальные модифицирующие добавки наноалмазов обеспечивают значительный эффект усиления, который тем значительней, чем больше деформация. Следует также отметить, что эффект усиления является нелинейной функцией от величины модифицирующей добавки (рис. 1).

Максимальный эффект, полученный в этой серии экспериментов, отмечается при величине модифицирующей добавки 0,2 % (по массе) Следует отметить, что, несмотря на значительное увеличение значения условной прочности (практически в 3 раза), эластичность полимера также значительно увеличилась (значение L изменились от 400 до 600 %). Такой характер усиления характерен для нанокомпозитов.

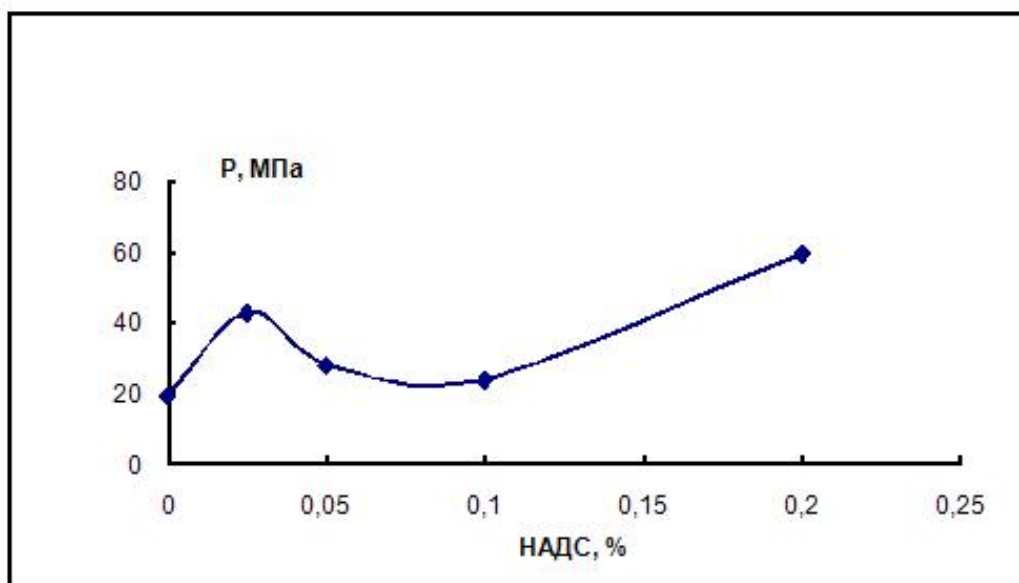


Рис. 1. Зависимость прочности (P) Carbotane от содержания модифицирующей добавки нанодiamondов.

Деформационная кривая для этого вида нанокompозитов (рис. 2) имеет типичный вид кривой с ориентационным эффектом. Ориентационный эффект отражает особенности супрамолекулярной организации нанокompозитов на основе полиуретанов.

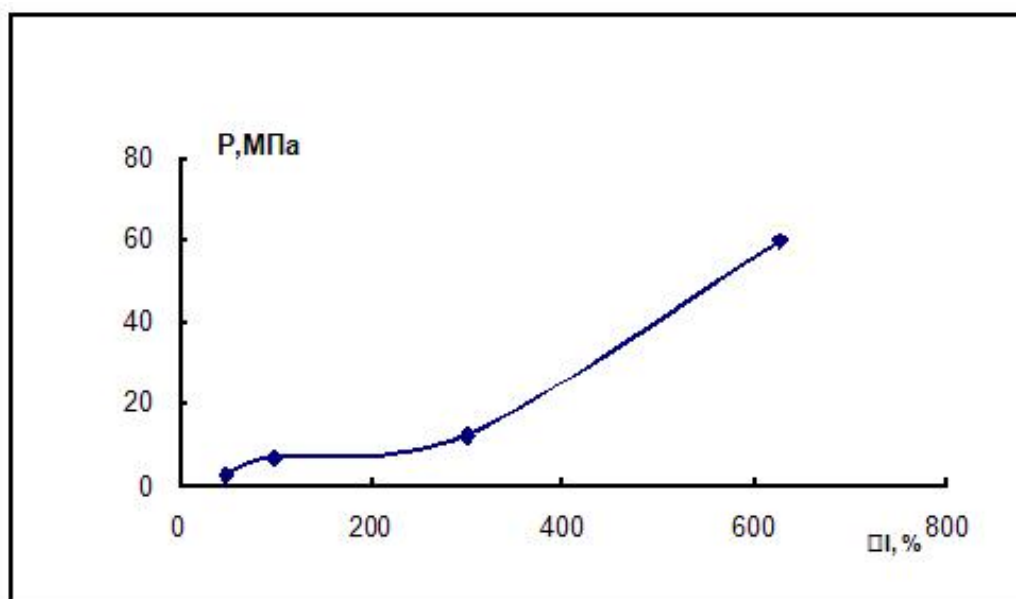


Рис. 2. Деформационная кривая для нанокompозита Carbotane.

Данные по комплексу упруго-прочностных параметров приведены в табл. 2.

Аналогично ранее приведенным данным можно констатировать достижение значительного эффекта усиления при введении модифицирующих добавок нанодiamondов. Таким образом, вариант ввода модифицирующих добавок наноструктурированных веществ на стадии форполимера показал перспективность его использования для получения нанокompозитов.

Таблица 2. Физико-механические свойства нанокompозитов синтезированного полиуретана СКУ-60мд

Показатели	СКУ-60мд				
	1	3	4	7	8
НАДС, % (по массе)	–	0,025	0,05	0,1	1
σ_{50} , МПа	0,9	0,7	0,9	0,7	1,3
σ_{100} , МПа	1,1	1,2	1,3	1,5	1,8
σ_{200} , МПа	1,4	1,5	1,6	2	2,1
σ_{300} , МПа	1,7	2	1,9	3,1	3,3
σ , МПа	6,4	10,5	6,1	15,6	16
L, %	610	560	540	430	520
l, %	14	10	11	7	6
Твердость по Шору, А, усл.ед.	58	60	61	58	57
Эластичность, %	10	10	10	10	9

Деформационная кривая нанокompозита приведена на рис. 3 и является, как уже можно говорить, типичной для рассматриваемой серии нанокompозитов.

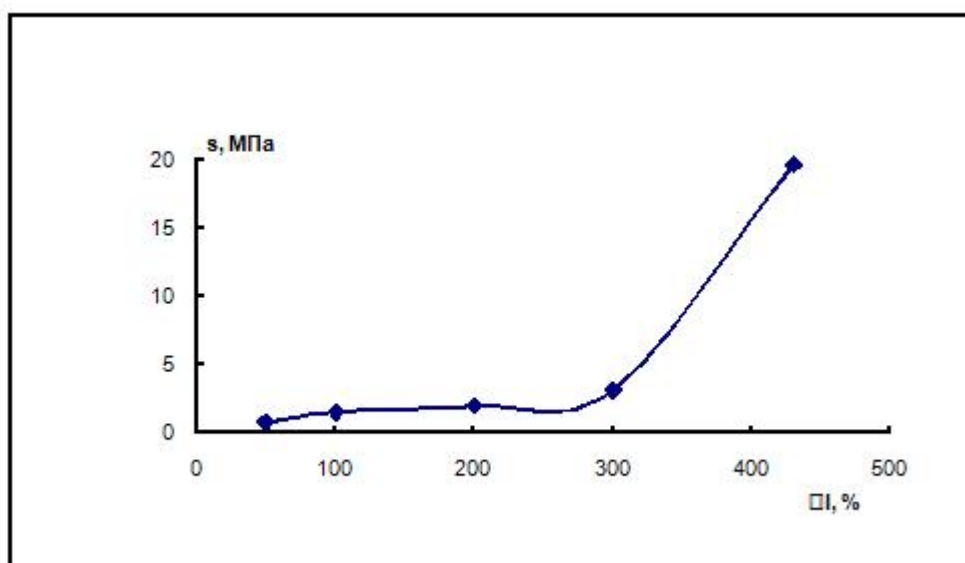


Рис. 3. Деформационная кривая для нанокompозита СКУ-60мд.

Фуллерены. Фуллерены, строго говоря, не относятся к наноструктурированным веществам. Однако особенности их молекулярной структуры делают их весьма перспективными для получения композиционных материалов нового поколения. В данной работе получен комплекс упруго-деформационных параметров для полиуретана марки Carbothane и фуллеренов С₆₀. Полученные данные сведены в табл. 3. Они также демонстрируют достижения значительного эффекта усиления уже при введении 0,01 % (по массе) модифицирующей добавки фуллеренов. Вероятно, это связано с тем, что при вводе молекул фуллерена в матрицу полимера происходит их агрегация с формированием наноразмерных агрегатов, обладающих свойствами наноструктур.

Таблица 3. Физико-механические свойства нанокompозитов полиуретанов.

Показатели	Carbothane		
	0	0,01	0,1
Фуллерены C ₆₀ , % (по массе)	0	0,01	0,1
σ_{50} , МПа	2	2,6	2
σ_{200} , МПа	4,5	5,7	5
σ_{300} , МПа	10	9,6	7,5
σ , МПа	19,5	68,8	60,0
L, %	400	610	600
l, %	10	18	20

В случае фуллеренов зависимость эффекта усиления от величины модифицирующей добавки более гладкая (рис. 4).

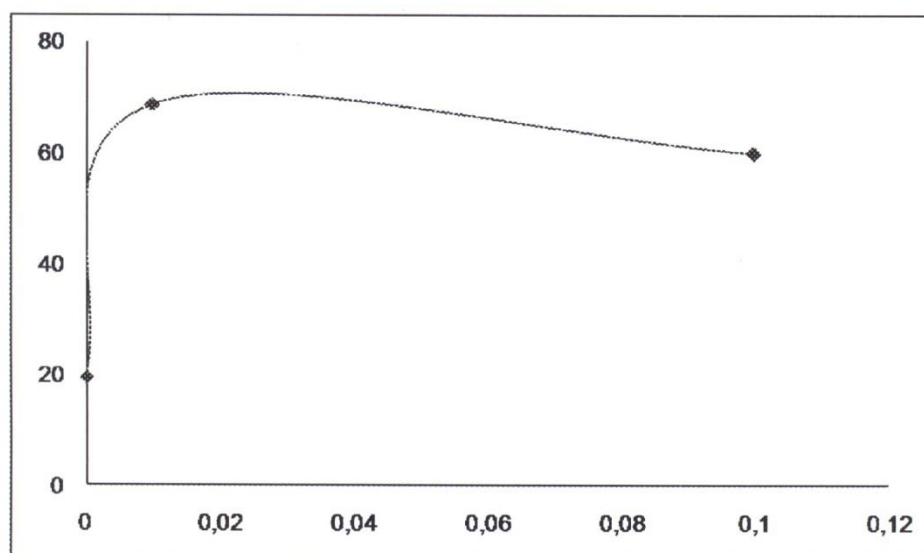


Рис. 4. Зависимость прочности нанокompозита от содержания модифицирующей добавки фуллеренов.

Анализ данных табл. 1–3 показывает, что значительный эффект усиления отмечается уже при модификации полимерной матрицы долями процента нанокуглерода. Эти экспериментальные наблюдения не могут быть адекватно объяснены классической теорией усиления наполненных полимеров. В настоящее время мы не можем предложить иной механизм усиления. В качестве первого приближения можно предположить, что введение наноразмерных веществ в матрицу полимера увеличивает информационную насыщенность системы. Иначе говоря, увеличивается упорядоченность системы за счет формирования новых супрамолекулярных структур при соответственном снижении общей энтропии системы.

Выводы.

Данная работа позволяет сделать вывод о несомненной перспективности использования наномодификаторов для улучшения потребительских свойств полиуретанов.

Классическая теория усиления наполненных полимеров не может адекватно описать свойства полимерных нанокомпозитов.

Можно предположить, что эффект усиления при введении модифицирующих добавок нанокремнезема обусловлен ростом упорядоченности системы за счет формирования новых супрамолекулярных структур при соответственном снижении общей энтропии системы.

Литература

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / Под ред. Рокко М. К., Уильямс Р. С., Аливисатос П. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
2. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
3. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. – С.-Пб: СПбГПУ, 2003. – 344 с.
4. Возняковский А. П. Самоорганизация в нанокомпозитах на основе наноналмазов детонационного синтеза // Физика твердого тела. – 2004. – № 4. – С. 629–632.

Поступила 19.07.07.