5идкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 3 (41). С. 45 – 50

УДК 678.743.22.620.3

А. О. Гаврилова*, В. Б. Кузнецов**, Д. М. Васильев**,
О. В. Потемкина, С. А. Кувшинова*, О. И. Койфман****

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМОДИФИКАТОРЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

MULTIFUNCTIONAL NANOMODIFIERS FOR POLYMER MATERIALS

* Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ Макрогетероциклических соединений, 153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7
** Ивановский научно-исследовательский институт искусственной кожи и пленочных материалов технического назначения, 153020 Иваново ул. 12-я Сосневская, д. 5
*** Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС РФ, 153040 Иваново, пр. Строителей, 33

В данной работе получены суспензии углеродных наноструктур в различных растворителях. Изготовлены пластифицированные поливинилхлоридные пленки, модифицированные многослойными углеродными нанотрубками и фуллеренами. Проведено светотепловое старение модифицированных пленочных образцов. Обсуждается влияние модификаторов на прочностные характеристики пленок.

***Ключевые слова**: углеродные нанотрубки, фуллерены, анизотропные вещества, поливинилхлорид, светотепловое старение, физико-механические свойства.*

Suspensions of carbon nanotubes (CN) in different solvents were prepared. The plasticized polyvinylchloride (PVC) films modified by using multi-walled carbon nanotubes (MWCN) and fullerenes were prepared. Light-thermo deterioration of the modified film samples was carried out. The influence of modifiers on mechanical properties of PVC films is discussed.

***Key words**: carbon nanotubes, fullerenes, anisotropic compounds, polyvinylchloride, light-thermo deterioration, physico-mechanical properties.*

Введение

Получение полимерных композиций с требуемым комплексом потребительских свойств является одной из главных проблем полимерной химии и технологии. Эта задача может быть решена как созданием новых высокомолекулярных соединений, так и модификацией хорошо известных многотоннажных полимеров добавками различной природы. Первый путь сопряжен с затратами сил, средств и времени, перестройкой промышленной базы в области синтеза мономеров и высокомолекулярных веществ. В связи с этим, второй подход, связанный с разработкой и внедрением добавок к полимерам (стабилизаторов, антиоксидантов, пластификаторов, пигментов, диспергаторов и др.) представляется более привлекательным, поскольку не требует значительных затрат и может быть реализован в гораздо более сжатые сроки.

© Гаврилова А. О., Кузнецов В. Б., Васильев Д. М., Потемкина О. В., Кувшинова С. А., Койфман О. И., 2012

Однако проблемы разработки эффективных модификаторов могут быть весьма серьезными. Дело в том, что не только экономические гиганты (Ciba, Union, Carbide, BASF и др.), но и представители среднего бизнеса, вложив огромные средства в инновации в области полимерной химии, к настоящему времени уже практически выработали ресурс традиционного молекулярного дизайна. В связи с этим, на наш взгляд, стратегический успех в области разработки модификаторов для полимерных материалов может быть достигнут лишь за счет реализации иных подходов, связанных с использованием разнообразных наноструктур.

ПВХ является одним из самых многотоннажных и применяемых полимеров [1]. Композиции на основе этого высокомолекулярного соединения многокомпонентны, они содержат пластификаторы, смазки, стабилизаторы, красители, пигменты и т. д. Каждое вещество по-своему влияет на свойства всей композиции в целом. Актуальность вопроса модификации ПВХ с целью улучшения потребительских свойств материалов на их основе является общепризнанной. В связи с этим представляется целесообразным провести исследования влияния наномодификаторов различной природы на устойчивость полимера к действию повышенных температур и света, а также оценить возможность улучшения иных физических свойств систем полимер-наномодификатор.

На протяжении последних десятилетий перспективными модификаторами полимерных материалов становятся новые аллотропные формы углерода – углеродные нанотрубки (УНТ) и фуллерены.

УНТ и фуллерены обладают рядом исключительных свойств, обусловленных упорядочной структурой их нанофрагментов, а именно хорошей электропроводностью, химической и термической стабильностью, большой прочностью в сочетании с высокими значениями упругой деформации [2], а также антиоксидантными свойствами, могут поглощать из фаз, в которых они присутствуют, свободные радикалы, ион-радикалы и фотоны из УФ-области спектра [3], что может быть использовано в практических целях.

Однако существуют определенные трудности при получении и применении наноразмерных наполнителей в полимерных матрицах. Углеродные НТ склонны к образованию агломератов, содержащих сотни УНТ. Отдельные УНТ в агломератах довольно прочно удерживаются Ван-дер-Ваальсовыми силами, образуя двумерную кристаллическую решетку. Эти межмолекулярные силы основаны на механизме π-π – взаимодействия (данная теория предлагается большинством авторов публикаций), вероятно также электростатическое взаимодействие [4]. Для разделения агломератов применяют физико-механическое и химическое воздействие.

Экспериментальная часть

В наших исследованиях использовали многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), полученные газофазным осаждением на катализаторе в результате пиролиза углеродсодержащих газов (Москва), а также экстракт фуллеренов (ЭФ), полученный дуговым методом (Санкт-Петербург) [5]. ЭФ содержит C_{60} – 75±5 %, C_{70} – 25±5 % и высшие фуллерены 1 – 3 %. По внешнему виду МУНТ и ЭФ представляют собой мелкодисперсный порошок черного цвета. По данным просвечивающей электронной микроскопии, представленным производителем данных углеродных нанотрубок, МУНТ являются одномерными нитевидными образованиями поликристаллического графита диаметром менее 30 нм (рис. 1).

Диспергирование МУНТ осуществляли с помощью механического и ультразвукового воздействия в различных средах: органических растворителях (*N,N*-ди-

метилформамид), жирных кислотах (стеариновая кислота), анизотропных растворителях (4-формилфениловый эфир 4-нонилоксибензойной кислоты (ЖК-1) [6], 4-(6-гидроксигексилокси)-4`-формилазобензол (ЖК-2) [7]).

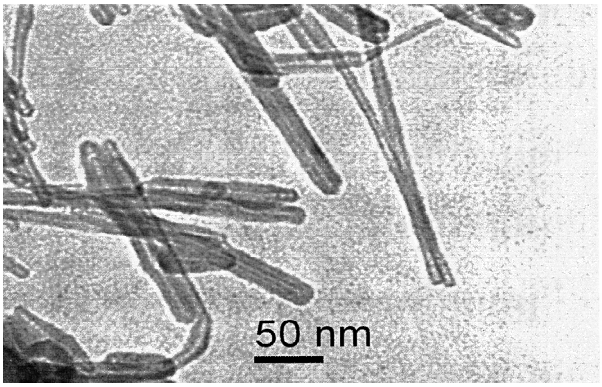


Рис. 1. Изображение МУНТ с просвечивающего электронного микроскопа

Наиболее технологическими наномодификаторами являются фуллерены, т. к. они способны образовывать «истинно коллоидные» [8] растворы в ряде органических сред и не требуют дополнительной обработки. Приготовление суспензий ЭФ осуществляли в пластификаторе для ПВХ (диоктилфталат (ДОФ)).

Готовые суспензии МУНТ вводили в пластифицированную ПВХ смесь при перемешивании непосредственно перед стадией пластикации, а суспензии ФЭ в ДОФ смешивали с порошкообразным ПВХ на стадии пластификации. Набухание ПВХ в пластификаторе ДОФ проводили в термошкафу при температуре 100 °С в течение 1 часа. Пленкообразование осуществляли на лабораторных вальцах до получения однородного по структуре и цвету полотна при Т = 160±2°С. В работе для получения пленок использовали суспензионный ПВХ С 7059 (Китай).

Для полученных наномодифицированных пластифицированных поливинилхлоридных пленочных материалов была определена устойчивость к светотепловому старению (табл. 1, устойчивость по прочности Кσ, устойчивость по относительному удлинению Кε). Пленочные образцы были испытаны согласно ГОСТ 8979-75 «Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения устойчивости к тепловому и светотепловому старению» под лампой ДРТ-375 мощностью 375 Вт при 70 °С в течение 24, 48, 72 и 100 часов. Показатели прочности при разрыве и относительное удлинение до и после светотеплового старения определяли по ГОСТ 14236-81 «Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение».

Для ПВХ пленок, модифицированных МУНТ была определена механическая стойкость материала к истиранию, которую проводили на приборе ИКИ-М согласно ГОСТ 8975-75, используя шлифовальную тканевую шкурку (ГОСТ 5009-82) и груз массой 0,5 кг при числе оборотов за время проведения испытания равном 1000.

Результаты и их обсуждение

Сравнительный анализ проведенных комплексных исследований прочностных характеристик модифицированных пленочных ПВХ-материалов (табл. 1) позволяет установить, что наибольший положительный эффект был достигнут при использовании комплексных наномодификаторов на основе анизотропных органических веществ и МУНТ.

Таблица 1

Влияние наномодификатора на устойчивость пленок к светотепловому старению (72 часа)

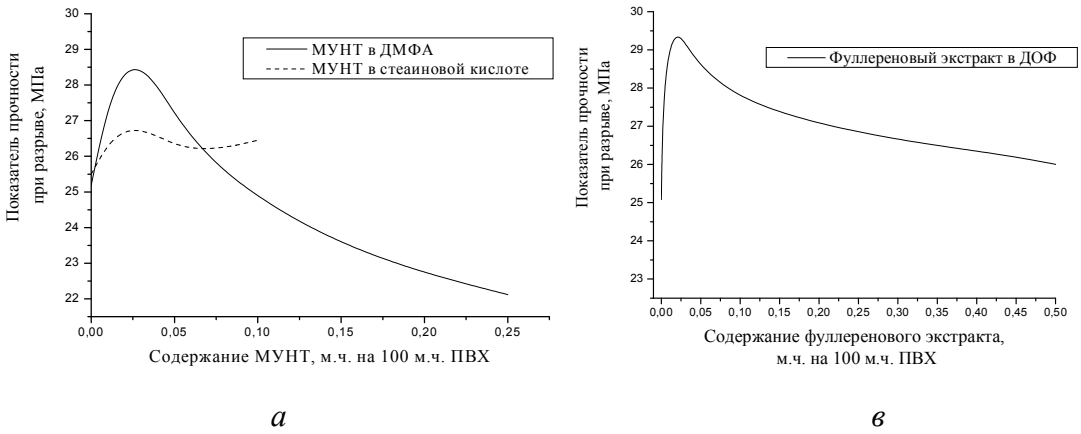
Среда/ наномодификатор	Содержание наномодификатора, мас. ч. на 100 м.ч. ПВХ	Кσ, %	Кε. %
ПВХ/ДМФА МУНТ	0	93,80	89,00
	0,01	99,85	99,25
	0,05	98,15	98,00
	0,1	98,00	92,30
	0,25	90,86	82,00
ПВХ/Стеариновая кислота /МУНТ	0	93,80	92,50
	0,01	95,35	95,00
	0,05	92,09	92,00
	0,1	86,05	84,50
ПВХ/анизотропные вещества /МУНТ	0	96,85	107,87
ЖК-1	0,2	98,33	131,91
ЖК-1 /МУНТ	0,2/0,01	95,37	93,91
	0,3/0,01	108,91	97,07
ЖК-2	0,2	86,81	91,04
ЖК-2 /МУНТ	0,2/0,01	98,57	101,68
	0,3/0,01	104,77	103,07
ПВХ/ДОФ/ ЭФ	0	93,87	81,80
	0,0024	100,00	95,00
	0,02	100,00	95,00
	0,06	96,73	94,70
	0,36	105,40	96,90
	0,5	92,30	77,70
	1,0	95,82	92,80

Данный экспериментальный факт можно объяснить следующим образом. УНТ, поглощая часть УФ и видимого излучения, действуют по механизму экранирования, снижая скорость протекания фотохимических реакции в объеме полимера. Кроме этого, УНТ выполняют роль ловушек свободных радикалов, инициирующих термодеструкцию полимера, и действуют как тушители возбужденных состояний. С другой стороны, мезогенные соединения также способны поглощать излучения того участка спектра, который наиболее опасен для ПВХ. Термостабилизирующее действие соединений, содержащих альдегидную и гидроксильную группы, может быть связано со способностью этих фрагментов координировать ионы металлов, что позволяет рассматривать их как дезактиваторы металлов переменной валентности, а также с возможностью взаимодействовать с гидроперекисями, дезактивируя, таким образом, источники свободных радикалов. Очевидно, при совместном присутствии в полимерной матрице мезогенов и МУНТ имеет место синергический эффект. Следует отметить, что и жидкокристаллические растворители, и МУНТ, и полимер состоят из геометрически анизотропных молекул, что позволяет комплексному наномодификатору эффективно встраиваться в

надмолекулярную структуру полимерных образцов и оказывать существенное влияние на корреляционные взаимодействия в полимерной матрице, предотвращая протекание локальной структурной перестройки и появление механических напряжений в пленках при ускоренном светотепловом старении, что и обеспечивает, на наш взгляд, устойчивость модифицированных полимерных материалов к процессам светотермодеструкции.

Полученные образцы сравнивали с эталонным материалом, не содержащим наномодификатор, до светотеплового старения. Результаты испытаний прочностных характеристик приведены на рис. 2. Для образцов ПВХ-пленок, содержащих МУНТ в количестве 0,05 м.ч. (рис. 2, *а*) и ЭФ 0,5 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ (рис. 2, *в*) и более, выявили снижение прочностных характеристик по сравнению с пленкой-эталоном.

С помощью оптической микроскопии было обнаружено, что с увеличением концентрации углеродных наноструктур в различных средах происходит снижение эффективности диспергирования углеродных частиц и увеличивается содержание мелкодисперсных черных включений. Данное явление можно объяснить образованием агрегатов размером в несколько микрон, что связано с уменьшением расстояния между наночастицами и увеличением сил притяжения между ними, превышающих силы отталкивания. Многочисленными исследованиями доказано, что наличие агломератов в НКПМ приводит к снижению прочностных показателей [9].



а *в*

Рис. 2. Зависимости прочности пленок ПВХ до светотеплового старения от количества МУНТ (*а*) и ЭФ (*в*) в матрице полимера

Положительное влияние наномодификаторов на прочностные характеристики ПВХ позволяют надеяться на проявление подобного эффекта при исследовании иных свойств, в частности стойкости материалов к истиранию (табл. 2).

Установлено, что уменьшение коэффициента трения приводит к повышению механической стойкости материалов и как следствие к увеличению износостойкости нанокомпозита по сравнению с покрытием из чистого полимера.

Таким образом, в настоящей работе впервые проведены испытания наномодификаторов различной природы в композициях на основе ПВХ. Показано, что эффективность светостабилизирующего действия исследуемых добавок превосходит таковую для промышленных стабилизаторов. Экспериментально доказано, что наноразмерные модификаторы обладают универсальным действием, приводя к улучшению целого ряда потребительских свойств полимерных пленочных материалов.

Таблица 2

Влияние наномодификатора на истираемость ПВХ пленочных образцов

Содержание МУНТ, мас.ч. на 100 мас. полимера		**Истираемость, *г/Вт*ч***
Стеариновая кислота/ МУНТ	0	74,00
	0,01	60,23
	0,05	50,30
ПВХ/анизотропные вещества /МУНТ		
ЖК-1	0,2	41,01
ЖК-1 /МУНТ	0,2/0,01	37,70
	0,3/0,01	69,77
ЖК-2	0,2	56,90
ЖК-2 /МУНТ	0,2/0,01	12,26
	0,3/0,01	76,48
ПВХ/ДОФ/ Экстракт фуллеренов	0,06	64,41
	0,5	70,40
	1,0	62,30

Установлено, что для достижения положительной динамики количество нанодобавок в полимерной композиции может быть в сотни раз меньшим, чем при использовании промышленных модификаторов. Полученные результаты позволяют рекомендовать комплексные наномодификаторы к применению в ПВХ для придания полимерным материалам на их основе высокой устойчивости к атмосферным воздействиям и хороших деформационно-прочностных свойств.

Список использованной литературы

1. *Шварц О., Эбелинг Ф.-В., Фурт Б.* Переработка пластмасс: пер. с нем. / под ред. А. Д. Паниматченко. СПб. : Профессия, 2005. 315 с.
2. *Мищенко С. В., Ткачев А. Г.* Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М. : Машиностроение, 2008. 320 с.
3. *Каманина Н. В.* Электрооптические системы на основе жидких кристаллов и фуллеренов – перспективные материалы наноэлектроники. Свойства и области применения : учеб. пособие. СПб. : СПбГУИТМО, 2008. 137 с.
4. *Раков Э. Г.* Нанотрубки и фуллерены : учеб. пособие. М. : Физматкнига : Логос, 2006. 374 с.
5. Патент РФ № 2234457 С2 МПК С01 В 31/02. Способ получения фуллеренсодержащей сажи и устройство для его осуществления / *Г. А. Дюжев, И. В. Басаргин, Н. И. Алексеев и др.* Приоритет 01.06.2001. БИ. 20.08.2004.
6. *Александрийский В. В., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А.* // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1994. Т. 45. № 2. С. 14 – 16.
7. *Кувшинова С. А. Завьялов А. В., Александрийский В. В., Бурмистров В. А., Койфман О. И.* // ЖОХ. 2004. Т. 40. № 8. С. 1161 – 1164.
8. *Мчедлов-Петросян Н. О.* // ХТФП. 2010. Т. 1. № 1. С. 19 – 37.
9. *Степанищев Н.* // Пластик. 2010. Т. 86. Вып. 4. С. 22 – 27.

Поступила в редакцию 14.05.2012 г.