

УДК 57.08

А. П. Возняковский, д-р хим. наук

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

ДЕТОНАЦИОННЫЙ НАНОУГЛЕРОД – ДИСПЕРСНОСТЬ ИЛИ СТРУКТУРА

The problems of fine dispersed substance utilization in polymeric material science by example of detonation nanocarbon are discussed.

В настоящее время создание композиционных материалов, модифицированных наноразмерными веществами – перспективное направление реализации максимальных прочностных параметров полимерных материалов. Однако имеющиеся экспериментальные материалы довольно противоречивы, что позволяет скептически относиться к этому направлению полимерного материаловедения [1].

Цель настоящей работы – провести сопоставительные исследования композиционных материалов, наполненных высокодисперсными веществами различного происхождения. Следует отметить, что в работах Н. А. Ребиндера (1936 – 1941) (например, [2]) было продемонстрировано, что не все высокодисперсные вещества приводят к реализации в полимерах эффекта структурообразования и соответственно реализации эффекта усиления.

В работе предлагается количественный подход к оценке высокодисперсных веществ с точки зрения их перспективности использования для создания нанокомпозитов.

Было сделано предположение, что критерием различия высокодисперсных частиц и активных наночастиц усиливающих веществ является тонкая морфология их организации. Экспериментально наиболее четко это различие прослеживается при сопоставлении поверхностной энергии полимера.

Определение поверхностной энергии полимера. Принимаем допущение Дорриса и Грея о тождестве лондоновской составляющей работы адгезии (W_A) и изменения свободной энергии Гиббса на единицу поверхности при десорбции моля метиленовых групп сорбата:

$$W_A = \frac{\Delta G_{A(CH_2)}}{N} \times a_{CH_2} \quad (1)$$

где N – число Авогадро; a_{CH_2} – площадь, занимаемая метиленовой группой на поверхности адсорбента.

Свободную энергию Гиббса на 1 моль метиленовых групп можно рассчитать в рамках метода динамической сорбции:

$$\Delta \bar{G}_{A(CH_2)}^0 = -RT \ln \frac{V_R^{n+1}}{V^n} \quad (2)$$

где R – газовая постоянная; T – температура; V_R^{n+1} , V^n – удерживаемый объем для n -алканов с числом атомов углерода соответственно $(n+1)$ и n .

При использовании в качестве сорбатов n -алканов только неполярные силы вносят вклад в $\Delta \bar{G}_{A(CH_2)}^0$ и, следовательно, эта величина соответствует работе адгезии между неполярной жидкостью и твердой поверхностью.

Работа адгезии определяется выражением Фаукса [3]

$$W_A = 2(\gamma_1 \times \gamma_2^L)^{1/2} \quad (3)$$

где γ_1 – поверхностное натяжение неполярной жидкости, γ_2^L – лондоновская компонента поверхностного натяжения второго компонента. Комбинация уравнений (1) и (3) дает выражение для расчета γ_2^L

$$\frac{\Delta G_{A(CH_2)}^D}{N_{aCH_2}} = 2(\gamma_1 \times \gamma_2^L)^{1/2} \quad [4]$$

Экспериментальная часть

Для исследования выбрали изученные высокодисперсные вещества – наноалмазы детонационного синтеза (ДНА) синтезированные фирмой «Электрохимприбор» (г.Лесное, Россия), высокодисперсная окись кремния (А-300 фирмы «Дегусо») и фуллерен C60.

Расчет значений γ^L . Необходимые для расчета γ^L параметры получены методом обращенной газовой хроматографии [4].

Результаты и их обсуждение

Рассчитанные значения поверхностной энергии приведены в таблице. Значение поверхностной энергии для высокодисперсной SiO₂, полученное в ходе исследования, близко к литературным (26,3 мН/м²). В таблице продемонстрированы относительно небольшие значения поверхностной энергии.

Значения γ^L (мН/м) наноразмерных веществ

Т, °С	γ^L , Мн,м, наноразмерного вещества		
	SiO ₂	ДНА	(60)фуллерен
50	30,6	22,1	27,4

Так, для полимеров в стеклообразном состоянии поверхностная энергия составляет 40–50 мН/м². Следует отметить более высокое значение, полученное в данной работе, в сопоставлении с ранее полученными: ДНА 10,1 мН/м. Пониженные значения поверхностной энергии рассмотренных высокодисперсных кластеров связаны с предсказываемым теорией нанокристаллов снижением значений поверхностной энергии с увеличением дисперсности [5]. Действительно, рассчитанный по методу динамического светорассеяния среднечисленный диаметр для используемых в работе ДНА в 2 раза превысил среднечисленный диаметр для ранее изученных ДНА [6]. С учетом этого приходим к выводу, что значение поверхностной энергии (по крайней мере для высокодисперсных веществ) хорошо коррелирует с дисперсионными параметрами. Среди рассмотренных высокодисперсных веществ наибольшую поверхностную энергию имеет окись кремния. Таким образом для нее можно ожидать наименьший эффект усиления. Действительно, эксперименты показали, что эффект усиления для высокодисперсной SiO₂ наблюдается для наполнения начиная с десятков процента. В то же время для ДНА достаточно наполнение до 2,5 % масс.⁴

Значительный практический интерес представляет вопрос о возможности достижения значительного эффекта усиления при использовании только нанодисперсных наполнителей. Исследования провели на примере этиленпропиленовых каучуков (рис. 1). В качестве модификатора использовали наноуглерод детонационного синтеза (ТАУ). Как видим, даже высокое наполнение по ТАУ (20 % масс.) не позволяет получить комплекс упруго-прочностных параметров, превышающих комплекс свойств исходного вулканизата (наполненного только высокодисперсным порошком углерода – ТУ). Этот факт позволил предположить, что эффект усиления может обуславливаться формированием физической сетки супрамолекулярных структур как результата процессов самоорганизации полимерной матрицы под воздействием силовых полей высокоактивных наноразмерных частиц. Наиболее полно предложенная модель описывается теорией дисперсно-упрочненных композитов. Дисперсно-наполненные эластомерные материалы в рамках этой теории рассматриваются как некоторые иерархически построенные системы с выраженными размерными уровнями. В качестве

⁴ Данные получены на линейном полидиметилсилоксане с концевыми гидроксильными группами. Полимеры этого класса наиболее чувствительны к природе наполнителя.

нижнего размерного уровня принимают объем полимера, включающего хотя бы одну частицу наполнителя с прилегающим к ней слоем матрицы.

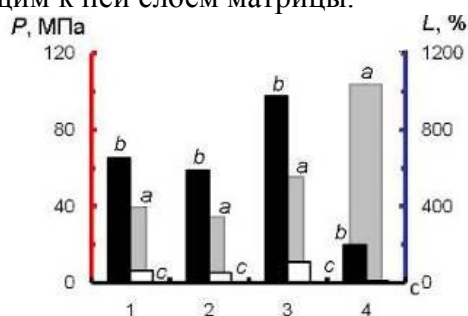


Рис. 1. Диаграммы влияния модифицирующей добавки ТАУ на упруго-прочностные параметры вулканизатов СКЭПТ: *a* – прочность при разрушении, МПа; *b* – относительное удлинение, %; *c* – остаточное удлинение, %; 1 – 8% ТАУ; 2 – 10% ТАУ; 3 – 20% ТАУ; 4 – ПМ (40 м.ч. ТУ)

При этом топологическая картина распределения структурных единиц по объему (с учетом реальной полидисперсности частиц ТАУ) будет характеризоваться наличием ансамблей, образованных крупными структурными единицами частиц *H*, которые окружены мелкими структурными единицами частиц *L*. Естественно предположить, что сформированная таким образом супрамолекулярная структура более изотропна, чем при использовании индивидуального наполнителя *H*-типа. Сформированная супрамолекулярная структура и улучшенные реологические параметры композиции могут способствовать формированию более совершенной вулканизационной сетки и соответственно достижению более высоких эксплуатационных параметров. Свойства сформированных по этому принципу композитов представлены на рис. 2.

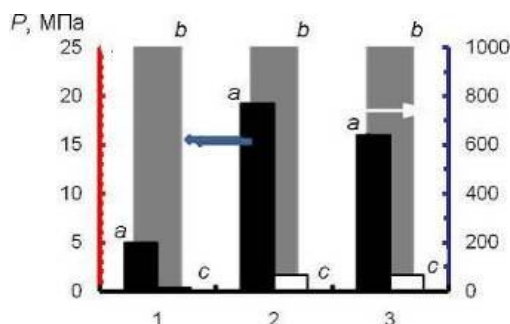


Рис 2. Диаграмма свойств композитов: *a* – прочность при разрушении, МПа; *b* – относительное удлинение, %; *c* – остаточное удлинение, %; 1 – ПМ (40 м.ч. ТУ); 2 – ПМ+ТАУ (40 м.ч.+4 м.ч.); 3 – ПМ+ТАУ (40 м.ч.+8 м.ч.)

Как следует из данных рис. 2, применение композиционного наполнителя позволяет значительно улучшить комплекс упруго-прочностных параметров. Следует отметить, что прочностные параметры проходят через максимум (при добавлении 4 % масс ТАУ). Отметим также, что при повышении прочности эластичные свойства сохраняются на уровне исходной композиции.

Данные работы демонстрируют, что полученный эффект невозможно описать в рамках классической теории и более поздних теорий дисперсного усиления. В качестве модели можно использовать информационно-энергетическую гипотеза формирования супрамолекулярной организации полимерной матрицы, опирающуюся на рассуждениях теории информации. В рамках этой модели ДНА следует рассматривать как информационно насыщенную систему, которая в процессе достижения полимерной композицией минимума энергии Гиб-

бса за счет потери информации создает новые физические элементы супрамолекулярной организации.

В работе не обоснован механизм передачи информации. Однако считается перспективной модель, основанная на свойствах туннельных электронов эффективно структурировать окружающую среду. В настоящее время теория переноса заряда в полимерных диэлектриках интенсивно исследуется, например [7]. Наиболее вероятной считается прыжковая модель распределения электронов по области локализованных состояний. Непротиворечиво можно предположить, что в полимерах таковыми являются локальные неоднородности с пониженной плотностью полимерных цепей. Естественно предположить, что источником свободных электронов являются распределенные по объёму ТАУ наноразмерные кластеры ДНА. Вход электрона в локальные полости сопровождается их структурированием, что и способствует повышению макроскопических прочностных параметров композита.

Литература

1. Schaefer D. W., Justice R. S. How Nano Are Nacomposites? // *Macromolecules*. – 2007. – 40. – № 24. – P. 8501–8517.
2. Ребиндер П. А., Аб Г. А., Вейлер С. Я. О развитии структуры в золях каучука под влиянием активных наполнителей // *ДАН СССР*. – 1941. – 31. – № 5. – С. 444–447.
3. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991. – С. 259.
4. Возняковский А. П., Качальников А. Ю., Солодкий В. В. Расчет поверхностных характеристик наноразмерных веществ (метод обращенной газовой хроматографии) // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. тр. – Вып. 9. К.: ИСМ им. В.Н.Бакуля НАН Украины, 2006. – С. 237–242.*
5. Магамедов М. Н. О поверхностной энергии нанокристалла. // *Журн. физ. Химии*. – 2005. – 79. – № 5. – С. 829–838.
6. Стабилизация суспензий наноалмазов детонационного синтеза в жидких средах. / Возняковский А. П., Фуджимура Т., Долматов В. Ю., Веретенникова М. В. // *Сверхтвердые матер.* – 2002. – № 6. – С. 23–27.
7. Салихов Р. Б., Лачинов А. Н., Бунаков А. А. Перенос заряда в тонких полимерных пленках полиарилефталидов // *Физика твердого тела*. – 2007. – 49. – Вып. 1. – С. 179–182.

Поступила 03.07.09

УДК 546.26-162

И. И. Кулакова, В. В. Корольков, кандидаты химических наук, **Р. Ю. Яковлев, А. В. Карпухин, Г. В. Лисичкин**, д-р хим. наук

*Химический факультет Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова, Россия*

СТРОЕНИЕ ЧАСТИЦ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОАЛМАЗА ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

The results of content and structure of chemically modified detonation nanodiamond investigation with different physical and physical-chemical methods are presented. There aren't detected sp²-carbon atoms in nanodiamond. There is found an even distribution of nitrogen admixture in