

ІЛЬІНА К.Ю.¹, ТРАЧЕВСЬКИЙ В.В.², к.х.н., доцент, ЖУКОВСЬКА
Н.В.¹

¹ Державне підприємство «Науково-дослідний інститут «Еластик»,
м. Київ

² Національний авіаційний університет «НАУ», м. Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІСИЛОКСАНІВ

Кремнійорганічні еластомери завдяки своїм унікальним властивостям знаходять широке застосування в різних областях сучасної техніки. Дослідження останніх років свідчать про перспективність використання наповнених вуглецевих нанотрубок (ВНТ) полімерних композитів, які мають ряд специфічних особливостей, і які можливо використовувати в якості модифікаторів для удосконалення специфічних властивостей полісилоксанів. Розглянута та досліджена композиційна система полісилоксан - ВНТ. Показано, що введення ВНТ і збільшення їх концентрації сприяє збільшенню вмісту кристалічної фази полісилоксану.

Кремнийорганические эластомеры благодаря своим уникальным свойствам находят широкое применение в различных областях современной техники. Исследования последних лет свидетельствуют о перспективности использования наполненных углеродных нанотрубок (УНТ) полимерных композитов, которые имеют ряд специфических особенностей, и которые возможно использовать в качестве модификаторов для усовершенствования специфических свойств полисилоксанов. Рассмотрена и исследована композиционная система полисилоксан - УНТ. Показано, что введение УНТ и увеличение их концентрации способствует увеличению содержания кристаллической фазы полисилоксана.

Silicone elastomers due to their unique properties are widely used in various fields of modern technology. Recent studies indicate the prospects of using CNT-filled polymer composites that have a number of specific features and which may be used as a modifier to improve specific properties of polysiloxane. Considered investigated and analyzed compositional system siloxane - CNT. It is shown that the introduction of carbon nanotubes and increase their concentration increases the content of crystalline phase siloxanes.

Ключові слова: полісилоксани, нановуглецеві матеріали, кристалічна структура, модифікація, метод ДТА, кристалізація.

Різні структурні модифікації вуглецю, що відкриті в другій половині ХХ століття, привернули увагу дослідників своїми незвичайними властивостями. Особливість будови і квантоворозмірних ефектів, що властиво нанорозмірним вуглецевим матеріалам (графен, фулерен, одностінна вуглецева нанотрубка, нанорозмірний алмаз та інше), визначають їх унікальні властивості, які полягають у великій питомій поверхні, високій міцності і електропровідності, можливості ковалентної взаємодії їх поверхні з різноманітними функціональними групами [1]. Перераховані фактори

відкривають широкі перспективи використання вуглецевих наноматеріалів для модифікації і створення нових типів композитів, що володіють рядом унікальних характеристик.

Кремнійорганічні еластомери завдяки своїм унікальним властивостям знаходять широке застосування в різних областях сучасної техніки. Головний ланцюг полісилоксанів складається з чергуючих атомів кисню і кремнію. Основою кремнійорганічних композицій холодного твердіння є низькомолекулярні полімери загальної формули $\text{HO}(\text{RR}'\text{SiO})_n$, де R і R'-органели, які відрізняються від подібних високомолекулярних сполук числом елементарних ланок $\text{RR}'\text{SiO}$ [4].

Дослідження останніх років свідчать про перспективність використання наповнених вуглецевих нанотрубок (ВНТ) полімерних композитів, які мають ряд специфічних особливостей [5]. Одним із напрямків, що найбільш інтенсивно розвивається в технології нанорозмірних матеріалів є розробка та дослідження полісилоксанів (ПС), наповнених нанорозмірними частками, в тому числі ВНТ. ПС найбільш поширені екологічно чисті полімери, які складають досить значний клас кремнійорганіки. В останній час підвищений інтерес викликає можливість регулювання структури та властивостей ПС нанонаповнювачами різної природи і будови, які у свою чергу визначають характер взаємодії між ними і полімером, а також можливість нанокompозитів набуття високих експлуатаційних характеристик [2]. Унікальні механічні, електричні та теплофізичні властивості за достатньо низької вартості багат шарових вуглецевих нанотрубок (БВНТ) привели до збільшення їх використання як наповнювача для великого різноманіття полімерів, і, зокрема, полісилоксанів (ПС) [3].

Багат шарові очищені ВНТ, вводили в полісилоксанові композиції на основі синтетичного низькомолекулярного каучуку СКТН, масова доля яких складала 0,05...5,0% мас.

Структурні особливості та кристалізаційну поведінку нанокompозитів, а також їх залежності від концентрації ВНТ, досліджували методами ДТА, ДТГ і рентгенівської дифракції. Результати аналізу діаграм ДТА зразків, що відрізнялись лише концентрацією наповнювача, наведені в таблиці: температура початку і закінчення процесу плавлення та кристалізації, температурний інтервал вказаних процесів, а також температура екстремуму піка ДТА.

З таблиці видно, що характерні температури процесу плавлення залежать від наявності ВНТ і немонотонно змінюються при збільшенні їх концентрації в композиті. Так, мінімальна температура початку та максимальний температурний інтервал процесу плавлення спостерігається в системі ПС-ВНТ з вмістом 0,5% (мас.) ВНТ і дорівнює 120°C. Обмежена рухливість полімерних ланок, яка може бути зумовлена взаємодією полімеру з поверхнею наповнювача є, очевидно, причиною зростання температур плавлення і кристалізації із збільшенням вмісту ВНТ в полімері.

Для процесу кристалізації зі збільшенням концентрації ВНТ спостерігається монотонне, але нелінійне підвищення характерних

температур в досліджуваному концентраційному інтервалі. При концентрації 0,5% (мас.) ВНТ складає 131°C.

Таблиця – Характеристичні температури процесів плавлення, кристалізації та ступінь кристалічності, визначений для системи ПС-ВНТ із різною концентрацією наповнювача.

№ з/п	Система ПС-ВНТ	Процес плавлення				Процес кристалізації				Ступінь кристалічності, %
		T _{поч.} , °C	T _{мак.} , °C	T _{зак.} , °C	ΔT, °C	T _{поч.} , °C	T _{мак.} , °C	T _{зак.} , °C	ΔT, °C	
1	ПС	143	170	190	47	126	116	106	20	71,0
2	ПС+ 0,05%	143	171	192	49	128	122	107	21	71,8
3	ПС+0,1%	142	171	189	47	130	122	110	20	61,0
4	ПС+0,5%	140	172	190	50	130	120	112	18	63,6
5	ПС+1%	145	170	190	45	134	126	116	18	63,9
6	ПС+3%	144	170	192	48	137	128	116	21	64,6
7	ПС+5%	147	172	188	41	138	131	117	21	68,2

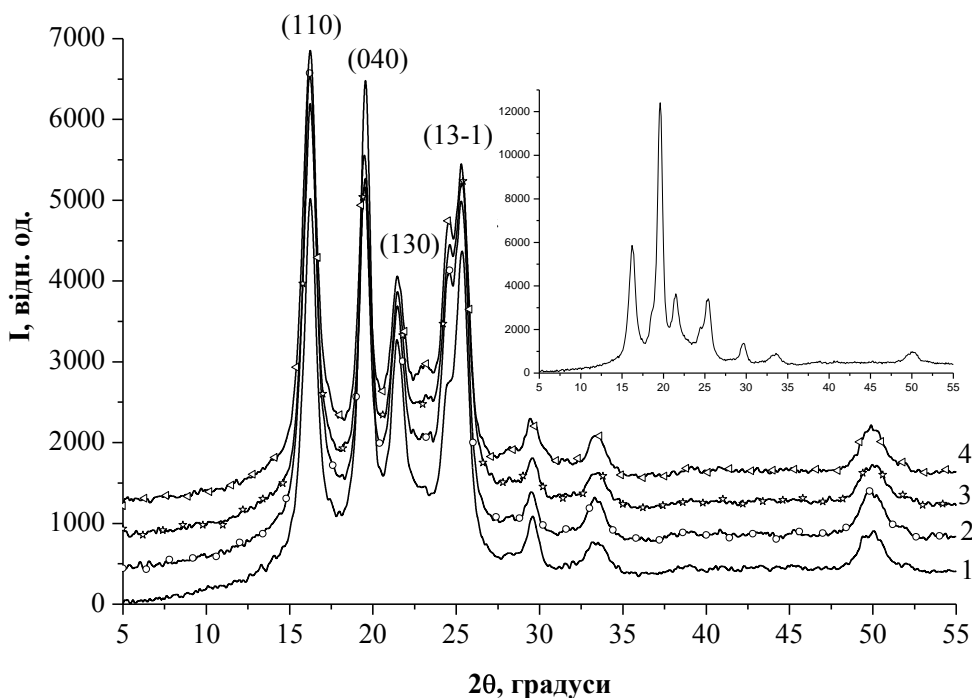


Рис. Рентгенівська дифракція зразків ПС-ВНТ із різною концентрацією ВНТ: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 3,0; 4 – 5,0% (мас.).

На вставці – картина рентгенівської дифракції від ПС ($\lambda_{Co}=0,179$ нм)

На рисунку представлені картини рентгенівської дифракції зразків системи ПС-ВНТ з концентраціями ВНТ 0,5, 1,0, 3,0 и 5,0% мас. Відзначимо, що на рентгенограмі відсутні помітні рефлекси, які відповідали б графітоподібній структурі ВНТ. Загальний вигляд картини рентгенівської дифракції свідчить, що полімер в нанокompозиті, як і вихідний ПС, має типову α -форму кристалів.

Одержані дані якісно можна пояснити наступним чином. Включення ВНТ в полімерну матрицю створює додаткові центри кристалізації, що за мінімальної концентрації сприяє процесу кристалізації, проте при подальшому зростанні вмісту ВНТ, призводить до утворення більшої кількості кристалічних кластерів менших розмірів і збільшення аморфних областей з неупорядкованою молекулярною структурою, про що свідчать електронно-мікроскопічні дослідження [2].

Аналіз отриманих результатів показав, що введення багат шарових вуглецевих нанотрубок в матрицю полісилоксанової композиції призводить до зміни параметрів решітки, текстури, розмірів блоків когерентного розсіювання, мікронапруг, підвищення ступеня кристалічності нанокompозита, а також сприяє підвищенню температури кристалізації в системі ПС-ВНТ. Ці ефекти, очевидно, свідчать про надмолекулярну організацію полімерних молекул в результаті взаємодії полімерної матриці з багат шаровими вуглецевими нанотрубками.

Нановуглецеві матеріали, зокрема ВНТ, мають перспективу широкого застосування в різних галузях техніки вже в найближчому майбутньому. Результати розробок в області синтезу і виробництва ВНТ, а також композиційних матеріалів на їх основі, свідчать про те, що ці матеріали в найближчому майбутньому будуть знаходити все більш широке застосування в різних галузях. Це обумовлено комплексом унікальних характеристик ВНТ. Одностінні ВНТ володіють модулем пружності порядку 1 ТПА і міцністю на розтягування, яка в 100 разів вище, ніж у сталі при співвідношенні щільності 1:6. Це свідчить, про те, що ВНТ є ідеальним наповнювачем для композитів на основі полімерних та інших матриць, особливо якщо врахувати можливість хімічної функціоналізації поверхні ВНТ, особливо багат шарових, без їх розривів і деградації.

Список використаних джерел

1. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. Т.1. – К: Академперіодика, 2001. – 589 с.
2. Inagaki M., Kaneko K., Nishizawa T. Nanocarbons – recent research in Japan //Carbon.– 2004. – V.42. – P. 1401–1417.
3. Денисюк И.Ю., Фокина М.И., Бурункова Ю.Э. Полимеры и нанокompозиты. – СПб.: СПбГИТМО, 2006. – 124 с.
4. Долгов О.Н., Воронков М.Г., Гринблат М.П. «Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе». – Л.: «Химия», 1975. – 112 с.
5. Сухно И.В., Бузько В.Ю. Углеродные нанотрубки. Часть 1. – Краснодар.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2006. – 125 с.