

УДК 678.84:678.046:544.522
DOI: 10.15372/KhUR20150207

Влияние углеродных наноматериалов на термостойкость допированных ими фотохимически отвержденных полидиметилсилоксановых полимеров

С. В. ЛУЗГАРЕВ¹, М. В. ШЕРИНА¹, А. С. ЛУЗГАРЕВ^{1,2}, Т. Б. ТКАЧЕНКО¹, А. А. МОРОЗ^{1,2}, Ю. А. ШЕВЕЛЕВА¹, Ч. Н. БАРНАКОВ², А. В. САМАРОВ²

¹Кемеровский государственный университет,
ул. Красная, 6, Кемерово 650043 (Россия)

E-mail: polymer@kemsu.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН,
проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

Аннотация

Исследовано влияние углеродного наноматериала на термостойкость допированных им фотохимически обработанных полидиметилсилоксановых материалов. Показано, что введение в состав высокомолекулярного полидиметилсилоксанового каучука СКТ даже небольшого количества углеродного наноматериала значительно повышает термостойкость фотохимически отвержденного полимера при термоллизе, как в инертной атмосфере, так и на воздухе. Предполагается, что это связано с его участием в подавлении деструкционных процессов. Предложены механизмы термо- и фотохимических процессов, протекающих в полимерной матрице.

Ключевые слова: полидиметилсилоксановые полимеры, углеродные наноматериалы, композиционные материалы, отверждение, фото- и термохимические реакции

ВВЕДЕНИЕ

Одно из перспективных направлений в науке сегодня – получение композитов на основе полимеров, наполненных наноматериалами [1–6]. Особый интерес представляет наполнение углеродными наноматериалами (УНМ), такими как нанотрубки, фибриллы, нанопластины, нановолокна и др. Введение их даже в небольших количествах изменяет свойства полимеров: улучшаются механические свойства, химическая стойкость, увеличиваются электропроводность, теплопроводность и др. [3–6]. Использование УНМ уже широко изучено на многих типах полимеров, за исключением силиконовых полимеров и каучуков [7]. Они относятся к конструкционным материалам, обладают высокой стойкостью к различного рода физическим и хи-

мическим воздействиям (термическая, химическая, электрическая стойкость), биологически инертны и используются для работы в экстремальных условиях. Эти материалы широко применяются для получения различных изделий в машиностроении, аэрокосмической, электротехнической, электронной, химической, медицинской и других отраслях промышленности.

Среди них особенно популярны линейные полидиметилсилоксановые каучуки, например синтетический каучук термостойкий (СКТ).

Цель данной работы – изучение влияния УНМ на термостойкость допированных ими фотохимически обработанных полидиметилсилоксановых полимеров.

Данные исследования важны для разработки новых высокостойких полимерных материалов для различных отраслей промышленности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Из-за особенностей молекулярного строения полидиметилсилоксановые полимеры даже при высокой молекулярной массе находятся в вязкотекучем состоянии, что исключает их использование без дополнительной обработки.

Ранее проведенные исследования на кафедре органической химии КемГУ [8] показали возможность практического применения фотохимических методов для отверждения полидиметилсилоксановых полимеров с целью получения в мягких условиях различных тонкослойных изделий – термостойких защитных и изолирующих покрытий и пленок.

Исследования проводились на тонкослойных образцах высокомолекулярного полидиметилсилоксанового каучука СКТ (толщина слоя 0.25 мм) с молекулярной массой 550 000, допированных углеродным наноматериалом Кем-3 (содержание 0.01–0.5 % от массы СКТ). В качестве инициатора использовался 2-метилантрахинон (0.01 моль/кг СКТ). Пленки получали следующим путем: толуольный раствор полимера, содержащий Кем-3 и инициатор, наносили на подложку из алюминиевой фольги и затем сушили. Отверждение полимера проводили путем его облучения полным светом ультрафиолетовой лампы ДРТ-1000 на воздухе в течение 1 ч. Затем подложку удаляли, растворяя в 10 % растворе HCl. Термостойкость полученного полимерного материала определяли методом термодериватографии по температуре максимальной скорости деструкции в режиме динамического нагрева (скорость нагрева 10 °С/мин) на компьютеризированном

Q-дериватографе системы Паулик – Паулик – Эрдеи, разработанном и созданном на кафедре органической химии КемГУ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Под действием ультрафиолетового (УФ) света полимер сшивается. Механизм данного процесса представлен на рис. 1. Сшитый полимер теряет текучесть, приобретает механическую прочность, определенную твердость и нерастворим в растворителях.

Согласно данным [9–13], термолиз линейных силоксановых полимеров в инертной атмосфере приводит к их деполимеризации и образованию циклических мономеров. При нагревании на воздухе основным деструкционным процессом является окисление полимера, которое протекает через промежуточное образование пероксидных соединений.

Исследование отвержденных образцов методом термодериватографии показало, что сшитые полимеры обладают большей термостойкостью, чем линейные (рис. 2). Это связано с тем, что образование сшивок затрудняет деструкцию и не позволяет макромолекуле легко принимать конформацию, необходимую для осуществления деструкции. Но в целом, сшивание не меняет ее механизма: в инертной атмосфере также идет деполимеризация, а на воздухе – окисление.

Предварительное допирование полимера углеродным наноматериалом Кем-3 в еще большей степени повышает его термостойкость. Как следует из данных рис. 2, при допировании полимера Кем-3 температуры максимумов скоро-

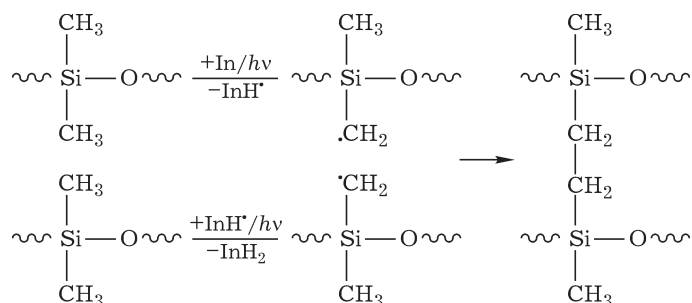


Рис. 1. Механизм фотохимического отверждения СКТ в присутствии инициатора.

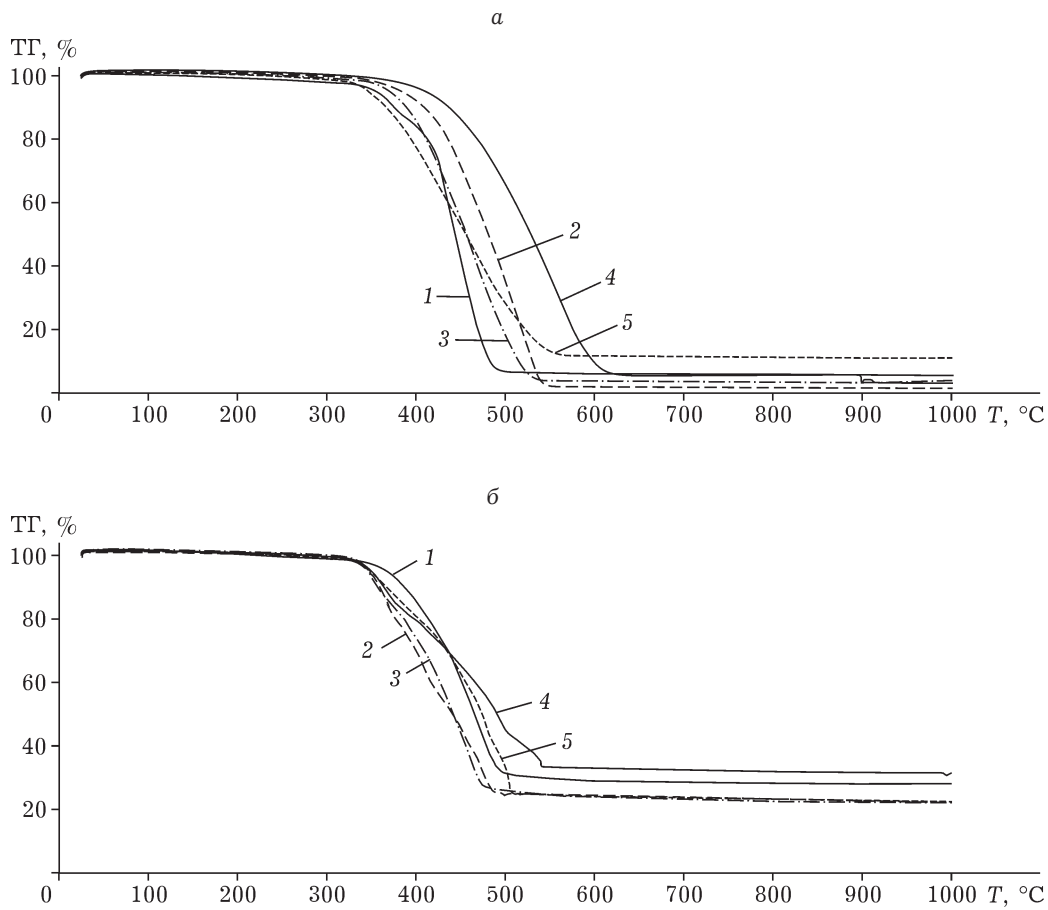


Рис. 2. Термолиз образцов при нагреве: а - в инертной атмосфере (азот), б - на воздухе; 1 - чистый СКТ, 2-5 - отвержденный СКТ (2) и допированный Кет-3 в количестве 0.01 (3), 0.1 (4) и 0.5 % (5); температура максимальной скорости деградации, °С: 470 (1), 500 (2), 477, 501 (3), 546, 570 (4), 435, 475, 504 (5).

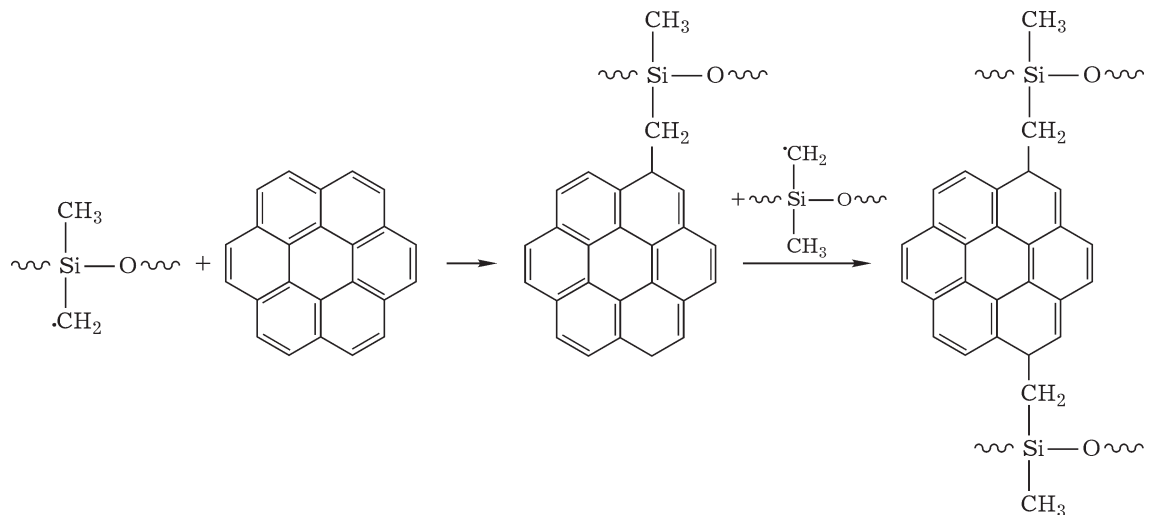


Рис. 3. Механизм участия углеродного материала Кет-3 в процессах сшивания СКТ.

стей значительно возрастают. Судя по малому количеству остатка термолитиза (в большинстве случаев), здесь также преобладает деполимеризация, однако серый цвет остатка указывает на вероятное образование также карбида (SiC) и оксикарбида кремния (SiCO). Аналогичная картина наблюдается и в случае термолитиза на воздухе: здесь преимущественно протекает окисление полимера (до SiO₂) и Кем-3.

Предполагается, что углеродный наноматериал Кем-3 участвует в подавлении термодеструкционных процессов в полимере. Возможны следующие механизмы.

1. Участие Кем-3 в процессах фотоотверждения силоксанового полимера через его прививку. Он может присоединять макрорадикалы, играя роль сшивающего агента, образующего прочные и термостойкие ковалентные связи с макромолекулами полимера (рис. 3).

2. Блокирование Кем-3 реакционных центров деполимеризации благодаря перекрыванию ароматических π-орбиталей Кем-3 и вакантных d-орбиталей кремния.

3. При термолитизе на воздухе Кем-3 служит антиоксидантом, разрушающим промежуточные пероксидные соединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что с использованием углеродных наноматериалов можно создавать элементоорганические полимерные материалы и тонкослойные изделия из них (пленки и покрытия), которые

по термостойкости превосходят ненаполненные. Это открывает перспективы для создания подобных композиционных полимеров с использованием метода фотохимического отверждения. Дальнейшее исследование механизмов физико-химических процессов, протекающих в данных материалах, позволит создать новые полимерные материалы, конструкционные и функциональные, с улучшенными эксплуатационными характеристиками, а также разработать новые методы их получения и обработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Охлопкова А. А., Петрова П. Н., Попов С. Н., Авакумов Е. Г. // *Химия уст. разв.* 2004. Т. 12, № 5. С. 627–636.
- 2 Полуобояров В. А., Коротаева З. А., Паули И. А., Жданок А. А., Селютин Г. Е. // *Химия уст. разв.* 2014. Т. 22, № 4. С. 401–407.
- 3 Coleman J. N., Khan U., Blau W. J., Gun'ko Y. K. // *Carbon*. 2006. Vol. 44, No. 9. P. 1624–1652.
- 4 Бадамшина Э. Р., Гафурова М. П., Эстрин Я. И. // *Усп. химии*. 2010. Т. 79 (11). С. 1027–1064.
- 5 Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M. // *Chem. Rev.* 2006. Vol. 106 (3). P. 1105–1136.
- 6 Baskaran D., Mays J. W., Bratcher M. S. // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 3389–3397.
- 7 Шетц М. *Силиконовый каучук*. М.: Химия, 1975. 200 с.
- 8 Денисов В. Я., Лузгарев С. В. // *Соврем. наук. техн.* 2005. № 8. С. 34–35.
- 9 Scala L. C., Hickam W. M. // *Ind. Eng. Chem.* 1958. Vol. 50, No. 10. P. 1583–1584.
- 10 Андрианов К. А., Соколов Н. Н. // *Хим. пром-сть*. 1955. № 6. С. 9–15.
- 11 Кузьминский А. С., Голдовский Е. А. // *ДАН СССР*. 1961. Т. 140, № 6. С. 1324–1328.
- 12 Кузьминский А. С., Голдовский Е. А. // *ДАН СССР*. 1963. Т. 149, № 3. С. 606–610.
- 13 Верхотин М. А., Родэ В. В., Рафиков С. Р. // *Высокомолекуляр. соедин.* 1967. № 11Б. С. 847–850.