

# Тонкая структура термодеструкционной кинетики полиметилметакрилата, наполненного детонационными наноалмазами

© А.О. Поздняков\*\*\*, А.П. Возняковский\*\*\*, Е.О. Попов\*\*, О.Ф. Поздняков\*\*

\* Институт Проблем Машиноведения РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

\*\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

\*\*\* НИИ синтетического каучука им. С.В. Лебедева,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ao.pozd@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 18 апреля 2011 г.)

Сопоставляются особенности тонкой структуры термодесорбционных спектров, полиметилметакрилата и его композитов с нанокремнеземными наполнителями: детонационными наноалмазами, фуллереном C<sub>60</sub> и многослойными углеродными нанотрубками. Влияние нанонаполнителей на форму термодесорбционных спектров интерпретируется как результат химического взаимодействия функциональных групп макромолекул полимерной матрицы с активными центрами поверхности наночастиц наполнителя.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 09-08-01076-а, 09-08-90410-УКР\_ф\_а, 10-08-90000-Бел\_а) и Программой ОФН РАН „Физика новых материалов и структур“.

## 1. Введение

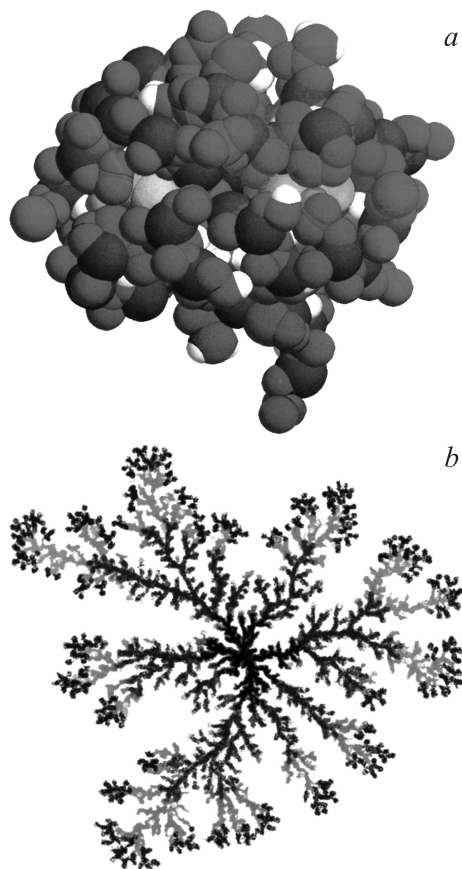
Современное полимерное материаловедение сталкивается с задачей создания полимерных материалов, отвечающих жестким требованиям экологической безопасности окружающей среды. Решение этой задачи происходит на фоне практического исчерпания мономерной базы полимеров тоннажного производства. В этих условиях создание полимерных материалов с улучшенным комплексом свойств связывается с формированием полимерных нанокомпозитов [1]. В общем случае под этим термином понимают композиционный материал, дисперсность частиц одного или нескольких компонентов которого лежат в области наноразмеров (частицы диаметром  $\leq 100$  нм). Эффект усиления, реализуемый при введении в объем полимерной матрицы нанодисперсного модификатора, часто трактуют как следствие формирования супрамолекулярных структур нанокомпозита под влиянием силовых полей фрактальных кластеров нанодисперсных частиц [2–5]. Следует отметить, что для многих случаев практического применения нет необходимости обеспечивать рост всего комплекса эксплуатационных параметров. Часто оказывается достаточным обеспечить рост одного параметра. В случае полимеров это могут оказаться: износостойкость, трибологические параметры, морозостойкость, ударная прочность.

В последнее время усилия многих исследовательских групп сосредоточены на создании так называемых „умных полимеров“ (smart polymers). К ним относят материалы, способные реагировать на изменения во внешней среде заранее заданным образом [6]. С точки зрения полимерного материаловедения концепция умных полимеров может оказаться весьма полезной при решении

такой важной экологической задачи как переработка вторичных полимеров.

Рассмотрим возможности решения этой задачи в рамках концепции полимерных нанокомпозитов. Интуитивно сложно предсказать влияние нанодисперсного модификатора на свойства конечного материала. Проведенная ранее работа позволяет сделать вывод, что не все нанодисперсные вещества позволяют получить значительный эффект усиления [7,8]. Кроме размера, значительное (а возможно, и решающее) влияние на конечные свойства нанокомпозита оказывает тонкая внутренняя организация кластеров наночастиц. На рис. 1, *a* и 1, *b* в качестве наглядного примера приведены результаты компьютерного моделирования кластеров одинакового гидродинамического радиуса, но различной внутренней организации. Ранее мы высказывали предположение, что на комплекс свойств нанокомпозита кластеры фрактальной пространственной организацией (рис. 1, *b*) оказывают значительно большее влияние, чем кластеры с преимущественно внутрикластерным взаимодействием (рис. 1, *a*). Это связано с тем, что фрактальная структура, как структура динамическая, обладает свойствами накопления и передачи информации [9–10]. Таким образом, даже минимальные модифицирующие добавки наноструктурированных частиц (менее 1 mass%), введенных в полимерную матрицу, могут приводить к значительному отклику, регистрируемому по изменению свойств материала.

Следовательно, изучение систем „полимер–фрактальный наноразмерный модификатор“ имеет не только чисто научное, но и практическое значение. С практической точки зрения естественно выбирать в качестве объектов исследования наноструктурированные



**Рис. 1.** Компьютерные модели организации кластеров высокодисперсных веществ: *a* — кластер с преимущественно внутрикластерной организацией, *b* — кластер фрактальной организации.

вещества, доступные в количествах, достаточных для реального промышленного использования. В частности, к таким веществам правомерно отнести детонационные наноалмазы (ДНА).

Проводимые нами систематические масс-спектрометрические (МС) и термодесорбционные (ТД) исследования полимеров и соответствующих композитов [11–14] позволяют посредством анализа кинетики их термической деструкции выявлять воздействие наполнителя на термостабильность создаваемой композиционной системы. Целью настоящей работы являлось изучение полиметилметакрилата (ПММА), модифицированного ДНА, и сопоставление полученных результатов с результатами для систем ПММА–фуллерен (ПММА– $C_{60}$ ) и ПММА–многослойные углеродные нанотрубки (ПММА–MWCNT).

## 2. Экспериментальные образцы

В качестве полимерной матрицы выбран ПММА радикальной полимеризации со среднечисловым молекулярным весом,  $M_n \sim 5 \cdot 10^5$ , в качестве наномодифика-

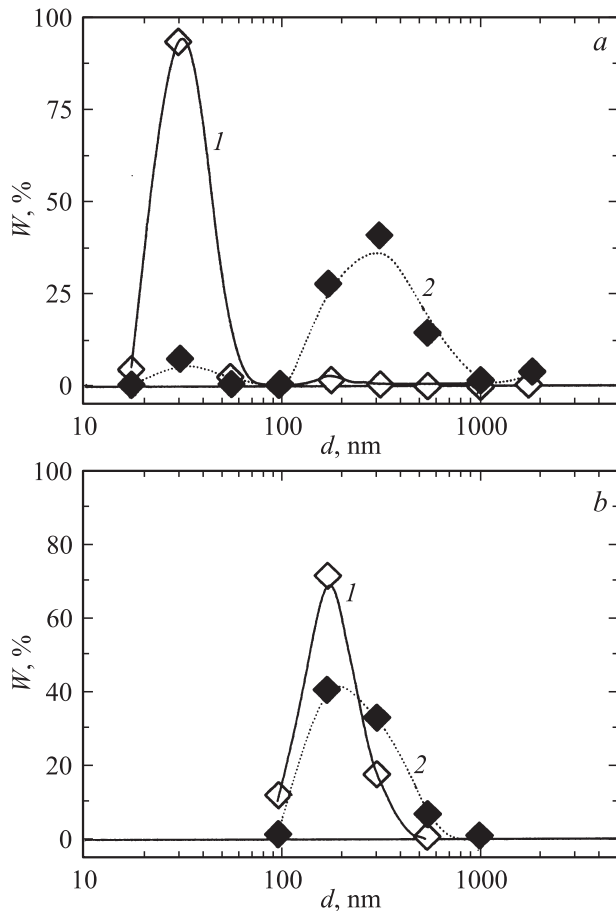
торов — ДНА от ЗАО „Алмазный центр“, MWCNT от фирмы Arkema, фуллерен  $C_{60}$  (чистота более 98%) от фирмы „Фуллереновые технологии“, СПб.

Как раствор использовались химически чистые толуол и орто-ксилол. Для получения гомогенных композиций ПММА–MWCNT и ПММА–ДНА применялась предварительная обработка суспензий MWCNT и ДНА в орто-ксилоле ультразвуком (УЗ) в установке типа „Сапфир-4“. В работе были исследованы композиты ПММА с концентрацией наночастиц 5 mass% по отношению к массе полимера. Пленки были получены методом сухого формования на поверхности подложки. Образцы для ТД-исследований формировались непосредственно на поверхности фольги из нержавеющей стали (X18H9T, толщина 200  $\mu\text{m}$ , площадь рабочей части —  $1 \cdot 0.5 \text{ cm}^2$ ) с последующим их высушиванием в условиях форвакуума при температуре 80°C в вакуумной печи (Kendro Lab. Products). Толщины пленок составляют при этом  $\sim 1 \mu\text{m}$ . ТД-спектры, полученные для слоев, приготовленных из раствора ПММА в толуоле, позволяют судить о термической стабильности исходного (без возмущающего влияния наполнителя) полимера. Эти ТД-спектры фактически служили репером при сопоставлении с данными для соответствующих композиций.

## 3. Методика эксперимента

МС-исследования проводились в высоком вакууме при постоянной скорости откачки вакуумной камеры. ТД-спектры регистрировались с помощью масс-рефлектора МСХ-6, модернизированного нами для проведения опытов по термодеструкции ультратонких пленок полимера на подложке в вакуумной камере спектрометра. Нагревание подложки с приваренной к ней термопарой осуществлялось электрическим током при достижении вакуума  $\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$  со скоростью  $7 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ . В ходе эксперимента проводилась одновременная компьютерная регистрация кинетики изменения интенсивности выбранных линий масс-спектра летучих продуктов (ЛП), а также текущей температуры образца и давления в вакуумной камере [14].

Анализ масс-спектров ЛП-термодесорбции исследуемых образцов показал, что они состоят главным образом из соответствующего мономера, т.е. метилметакрилата (ММА),  $(\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{COOCH}_3)$ , что согласуется с литературными данными [15]. Таким образом, ЛП в нашем случае это — мономер ММА. Таким образом, регистрацию кинетики термодеструкции макромолекул ПММА можно проводить по любому достаточно интенсивному пику в масс-спектре ММА. Нами был выбран молекулярный ион ММА. Далее под ТД-спектром ПММА мы понимаем тонкую структуру кинетики образования ММА и ее изменения в зависимости от природы наполнителя и других факторов.



**Рис. 2.** Кривые полидисперсности распределения ДНА в орто-ксилоле; среднечисленное (1) и среднемассовое (2): после 1-минутной (а) и 40-минутной УЗ-обработки (б).

#### 4. Результаты и их обсуждение

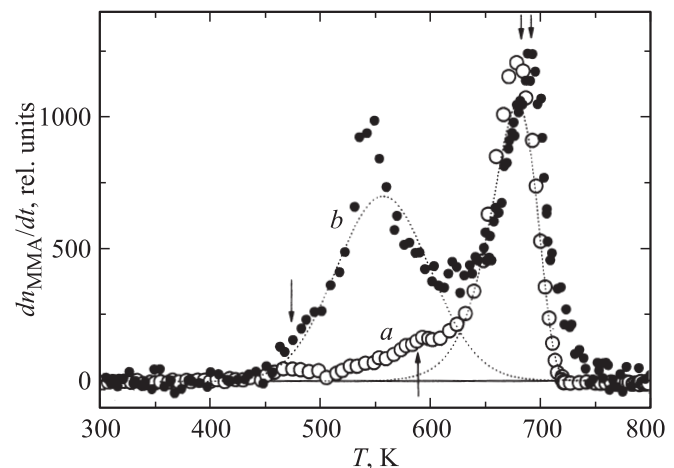
В значительном числе областей практического применения ДНА предполагается их использование в виде суспензий в жидких низкомолекулярных средах. В этой связи промышленная технология предусматривает получение ДНА как конечного товарного продукта в виде водных суспензий. С другой стороны, для использования в полимерном материаловедении необходимо применять суспензии ДНА в неполярных жидких средах. Как правило, получение таких суспензий удобно проводить, используя сухие порошки ДНА. В работе [8] была предложена модель, в которой формирование агрегатов ДНА связывается с образованием межкластерных водородных связей. Исходя из предложенной модели, для гидрофобизации поверхности, мы обработали сухой порошок ДНА дибутилдилаурилатом олова. Этот реагент известен высокой активностью по отношению к функциональным группам, содержащим лабильный протон.

Порошок модифицированных наноалмазов был использован для приготовления суспензии в орто-ксилоле. Дисперсность суспензии охарактеризована методом динамического светорассеяния (см. рис. 2). На рисунке

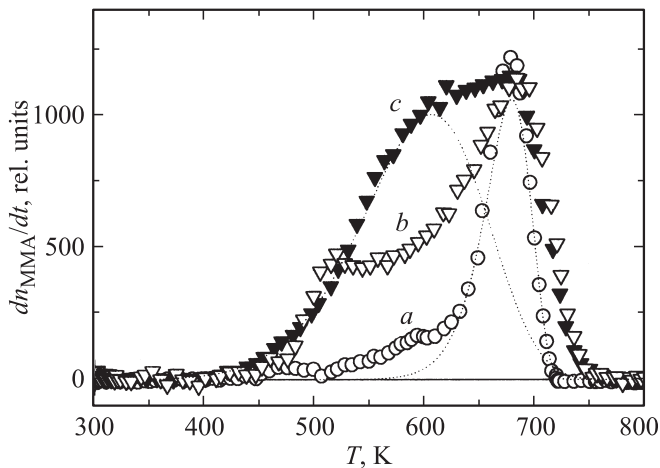
приведены кривые полидисперсности среднечисленного и среднемассового распределений агрегатов ДНА в суспензии в орто-ксилоле. В рамках данной работы несомненный интерес представляло изучение связи структуры суспензии с характером термодеструкции нанокмозитов ПММА.

Как демонстрируют данные рис. 2, а (время озвучивания 1 min), наш прием позволил получить из сухого порошка частицы ДНА со среднечисленным диаметром 30 nm. Важной характеристикой суспензий является массовая доля частиц, которые могут быть отнесены к высокодисперсным. Совокупность среднечисленного и среднемассового распределений показывают эффективность примененной методики диспергирования. Как можно судить по данным рис. 2, массовая доля частиц ДНА, которая может быть отнесена к высокодисперсным ( $\leq 300$  nm), составляет 80.0 mass%, и около 1.2 mass% находятся в виде агрегатов диаметром  $> 500$  nm. На рис. 2, б приведены кривые полидисперсности частиц ДНА в суспензии после озвучивания в течение 40 min. Сопоставляя данные рис. 2, а и 2, б, прежде всего следует отметить, что время озвучивания существенно сказалось на кривых полидисперсности. Увеличение времени озвучивания, с одной стороны, привело к переходу частиц ДНА в агрегаты меньшей дисперсности. С другой стороны, значительно (с 21 до 6 mass%) снизилась доля низкодисперсных агрегатов ( $> 500$  nm). В результате сформировалась суспензия значительно более однородной структуры (72 mass% агрегатов находится в интервале 200–300 nm). Полученные суспензии были использованы для формирования композиции ПММА–ДНА.

Важно отметить следующее. Известно, что макромолекулы ПММА, синтезируемые способом радикальной полимеризации, наряду с основными химическими связями (стадия их термодеструкции обозначена на рис. 3 значком  $\Downarrow$ ), включают определенное количество дефект-



**Рис. 3.** Температурная зависимость скорости выделения MMA для исходного ПММА (а) и композиции ПММА–С<sub>60</sub> (б).



**Рис. 4.** Температурная зависимость скорости выделения MMA для исходного ПММА (*a*), композиция ПММА–ДНА после 1-минутной (*b*) и 40-минутной (*c*) УЗ-обработки суспензии.

ных химических связей, интерпретируемых как связи типа „голова-к-голове“ или макромолекулы с концевыми двойными связями [16]. Соответствующие стадии обозначены на рис. 3 значками ↓ и ↑ соответственно. Относительная интенсивность указанных стадий (↓, ↓, ↑) отражает долю основных и энергетически ослабленных, дефектных, химических связей в цепях макромолекул ПММА соответственно. Таким образом, сопоставление структуры ТД-кинетики исходного ПММА с десорбционными спектрами нанокompозита дает качественную и количественную информацию о влиянии наполнителя на термическую стабильность макромолекул матрицы.

На рис. 3 приведена кинетика образования MMA при нагревании исходного ПММА (рис. 3, *a*) и композиции ПММА–C<sub>60</sub> (рис. 3, *b*). Видно, что в случае ПММА–C<sub>60</sub> наблюдается рост доли образца, разлагающегося на более ранней, низкотемпературной, стадии деструкции с температурой максимума ~ 540 K.

Влияние MWCNT на ТД-спектр композиции ПММА–MWCNT в условиях нашего эксперимента практически не было обнаружено. Этот результат находится в хорошем согласии с более ранними нашими исследованиями подобных композиций [12,13].

На рис. 4 приведена кинетика образования MMA при нагревании двух типов композиций ПММА–ДНА, сформированных при разных длительностях УЗ-воздействия на суспензию. Для удобства сравнения здесь же приведен ТД-спектр исходного ПММА (рис. 4, *a*). Влияние ДНА на ТД-спектры ПММА вполне очевидно. Наблюдается значительный эффект роста интенсивности низкотемпературной стадии деструкции матрицы. Положение на оси температур различных стадий ТД-спектра отражает соответствующее различие в термической стабильности исследуемых композиций. Иначе говоря, введение наполнителя привело к существенному росту доли ослабленных химических связей в цепях ПММА.

Кроме того, распределение интенсивностей и положение стадий ТД-кинетики на температурной оси оказалось чувствительным к деталям процесса приготовления композита. Сравним ТД-спектры, относящиеся к композиции ПММА–ДНА, после кратковременной (рис. 4, *b* — 1 min) и длительной (рис. 4, *c* — 40 min) УЗ-обработки ДНА-суспензии. Если кратковременная обработка привела к появлению ярко выраженного кинетического пика при ~ 520 K, то длительная УЗ-обработка суспензии приводит к возникновению более интенсивного, но и более широкого кинетического пика термодеструкции в интервале температур 450–650 K.

Как показано в [11], реализуемая в работе методика исследования ТД-спектров тонких слоев полимеров позволяет регистрировать истинную кинетику разложения образца, не лимитируемую диффузией регистрируемого продукта деструкции в объеме полимера. Моделирование ТД-спектров представляет сложную задачу [17,18], которая в сильной степени определяется типом выбираемой модели разложения. Отметим также, что расчет энергий активации для низкотемпературных стадий с помощью одностадийных моделей кинетики (т. е. решениями уравнений типа  $dn(t)/dt = -k_0 \cdot \exp(-U/RT) \cdot n(t)$ , где  $dn(t)/dt$  и  $n(t)$ , — скорость образования и количество молекул MMA соответственно,  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $U$  — энергия активации,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура) дает в нашем случае разумные значения  $U \sim 60-70$  kJ/mol, указывающие на ослабление прочности С–С связей в макромолекуле по сравнению с исходными их значениями, которые составляют величину порядка 300 kJ/mol.

Рассматривая результаты, приведенные на рис. 4, еще раз обратим внимание на различие в термической стабильности композиций, подвергнутых различной УЗ-обработке суспензий. Роль УЗ, как видно из рис. 1, состоит в диспергировании исходных частиц ДНА. Это может означать, что разные виды УЗ-обработки оставляют после себя наборы ДНА-частиц переменных размеров с переменной химической активностью, проявляющуюся в нашем случае в изменении термостабильности получаемых композиций ПММА–ДНА. Независимым подтверждением такого вывода могут служить, например, результаты работы [19], в которой исследовалась электронная подсистема поверхности ультрадисперсных алмазов, а также [12,13], посвященные полимерным нанокompозитам.

Анализ особенностей ТД-кинетики пока не дает возможность количественной интерпретации механизма взаимодействия полимер–наночастица. Тем не менее наличие функциональных химических групп различной природы и происхождения на поверхности частиц ДНА [20] предполагает возможность широкого спектра взаимодействий на границе раздела компонентов композита. Подобные вопросы являются предметом текущих исследований особенно в связи с необходимостью более точного контроля путей и способов создания новых полимерных нанокompозиционных материалов.

## 5. Заключение

В настоящей работе были получены следующие результаты.

1) Методом ТД МС установлено сильное влияние ДНА на термическую стабильность ПММА-матрицы, зависящее, в частности, от способа предварительной подготовки суспензии. Очевидна перспективность развития данного подхода в целях решения широкого круга задач, связанных с изучением взаимодействий на интерфейсе и фазовой стабильности композиционных систем полимер–наноуглерод.

2) Введение в объем полимера высокодисперсных частиц ДНА приводит к получению полимерного материала, прочностные параметры которого превышают параметры исходного полимера. С другой же стороны, наноразмерный наполнитель, как показано в данной работе, снижает температуру начала деструкции. Для объяснения механизма процесса естественно использовать модель смещения электронной плотности от макроцепей полимера к электроннодефицитной поверхности ДНА, снижающего прочность межзатомных связей в цепях полимера.

Отметим, что химическое взаимодействие между наполнителем и молекулами полимера, ведущее к ослаблению связей внутри макромолекулы и снижению термостабильности, в принципе не является нежелательным эффектом с точки зрения технологии создания любого композиционного материала. Именно это взаимодействие обеспечивает необходимую адгезионную связь между наночастицей и полимером, приводящую в результате к улучшению механических свойств полимерного наноконпозиционного материала в целом. Следует отметить, что адгезионная прочность в традиционных композиционных материалах может включать как химическую, так и механическую составляющую („зацепы“, „крючки“ на поверхности раздела фаз [21,22]). Механическая составляющая при создании наноконпозитов (если она вообще присутствует), очевидно, не играет важной роли. Следовательно, этой факт актуализирует роль химического взаимодействия и важность его детального исследования для полимерных наноконпозиционных материалов. Без оптимальной адгезии, как известно, невозможно создать композит с улучшенными физико-механическими свойствами.

## Список литературы

- [1] D.R. Paul, L.M. Robeson. *Polymer* **49**, 3187 (2008).
- [2] Г.В. Козлов, А.К. Микитаев. *Механика композитных материалов и конструкций* **2**, 123 (1996).
- [3] В.И. Ролдугин. *Материаловедение* **5**, 19 (2005).
- [4] В.У. Новиков, Г.В. Козлов. *Пластические массы* **8**, 12 (2004).
- [5] Г.В. Козлов, Ю.С. Липатов. *Механика композитных материалов* **6**, 827 (2004).
- [6] M.W. Urban. *Polymer Rev.* **46**, 329 (2006).
- [7] А.П. Возняковский, М.Ф. Кудояров, О.Ф. Поздняков. *Письма в ЖТФ* **33**, 20, 29 (2007).
- [8] А.П. Возняковский. *ФТТ* **46**, 629 (2004).
- [9] Г. Хакен. *Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам.* Мир, М. (2005). 248 с.
- [10] В.С. Иванова, А.С. Баланкин, И.Ж. Бунин, А.А. Оксогоев. *Синергетика и фракталы в материаловедении.* Наука, М. (1994). 384 с.
- [11] A.O. Pozdnyakov. In: *Fullerene research advances* / Ed. C.N. Kramer. Nova Science Publ., N.Y. (2007). Ch. 4. P. 97.
- [12] А.О. Поздняков, У.А. Хандге, А.А. Кончиц, Ф. Альтштадт. *Письма в ЖТФ* **36**, 20, 67 (2010).
- [13] A.O. Pozdnyakov, U.A. Handge, A.A. Konchits, V. Altstädt. *Polymers Adv. Technol.* **22**, 84 (2011).
- [14] А.О. Поздняков, Б.М. Гинзбург, М.А. Иванов, С.В. Степанов, О.Ф. Поздняков. *Письма в ЖТФ* **33**, 11, 26 (2007).
- [15] С. Мадорский. *Термическое разложение органических полимеров.* Мир, М. (1967). 252 с.
- [16] T. Kashiwagi, A. Inaba, J.E. Brown, K. Hatada, T. Kitayama, E. Masuda. *Macromolecules* **19**, 2160 (1986).
- [17] B.J. McCoy. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 4531 (1999).
- [18] S. Vyazovkin. *Int. Rev. Phys. Chem.* **19**, 45 (2000).
- [19] A.I. Shames, A.M. Panich, W. Kempinski, A.E. Alexenskii, M.V. Baidakova, A.T. Dideikin, V.Yu. Osipov, V.I. Siklitski, E. Osawa, M. Osawa, A. Ya. Vul'. *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1993 (2002).
- [20] И.И. Кулакова. *ФТТ* **46**, 621 (2004).
- [21] Я.О. Бикерман. *Успехи химии* **41**, 1431 (1972).
- [22] J.D. Venables. *J. Mater. Sci.* **19**, 2431 (1984).