

Л.М. Ушакова^{1,2}, К.О. Іваненко^{1,3}, Н.В. Сігарьова², М. І. Терещак², М.Т. Картель^{1,2},
Ю.І. Семенцов^{1,2}

Вплив нанонаповнювача на структуру та властивості високомолекулярних сполук

Технологічний університет Нінбо, № 55-155 Сui Bai Road, Нінбо, 315016, Китай, milushakova@gmail.com
Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна
Інститут хімії високомолекулярних речовин НАН України, Харківське шосе, 48, м. Київ, 02160, Україна

Експериментально, методами рентгенофазового аналізу, температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії, електроопору, розтягу та стискання, встановлено, що нанорозмірні наповнювачі (вуглецеві нанотрубки, пірогенні оксиди кремнію, титану та титанокремнезему) при взаємодії з деякими біо-, сітчастими та лінійними полімерами змінюють їхню структуру, механічні (напруження та деформацію руйнування) і термодинамічні (температури плавлення та термодеструкції) властивості. За результатами квантово-хімічних розрахунків такі ефекти можуть бути пояснені взаємодією полімеру з нанонаповнювачем і утворенням міжмолекулярних комплексів за рахунок міжмолекулярних дисперсійних сил.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, пірогенні оксиди, синтетичні полімери, біополімери.

Подано до редакції 2.03.2022; прийнято до друку 26.06.2022.

Вступ

Властивості матеріалів визначаються характером міжатомної взаємодії, особливостями структури та її зміни під впливом різноманітних чинників. Перехід до нанометрових систем, коли кількість атомів (чи молекул) поверхні стає порівняною з їх кількістю в об'ємі, збільшує енергію взаємодії за рахунок «поверхневого натягу» (енергії поверхні) без суттєвих змін структури, а властивості всієї наносистеми фактично визначаються характеристиками її поверхні. При введенні наносистеми (високодисперсний (пірогенний) кремнезем (ВДК), вуглецеві нанотрубки (ВНТ), наночастинки графену (НЧГ) тощо) у матрицю (полімерну, вуглецеву, керамічну) і досягненні порогу протікання, тобто при утворенні неперервної сітки в усьому об'ємі матриці, наносистема формує нанорозмірні області вже самої матриці та, очевидно, викликає зміни її структури й властивостей.

Цикл робіт [1–6] присвячений дослідженню впливу малих концентрацій нанонаповнювача на

структуру, механічні та електрофізичні характеристики полімерних систем на основі поліетилену (ПЕ), поліпропілену (ПП), політетрафторетилену (ПТФЕ), поліаміду 6 (ПА 6) наповнених ВДК і ВНТ. Випробування щодо розтягу та стискання композитів ПЕ-ВНТ, ПП-ВНТ, ПТФЕ-ВНТ та ПТФЕ-ВДК показали, що введення нанонаповнювача змінює механічні характеристики розглянутих композиційних систем: збільшує напруження і зменшує деформацію руйнування, а в окремих випадках, як для системи ПА 6–ВНТ – збільшує як напруження, так і деформацію руйнування, тобто збільшує енергію руйнування [6]. Зазначимо, що для цих систем також підвищується температура плавлення та термодеструкції, наприклад, для системи ПЕ-ВНТ – майже на 60 °С [5]. Крім того, залежності як механічних (рис.1 а,б; 2 а,б), так і термодинамічних характеристик від вмісту наповнювача мають не монотонний вигляд [1–6].

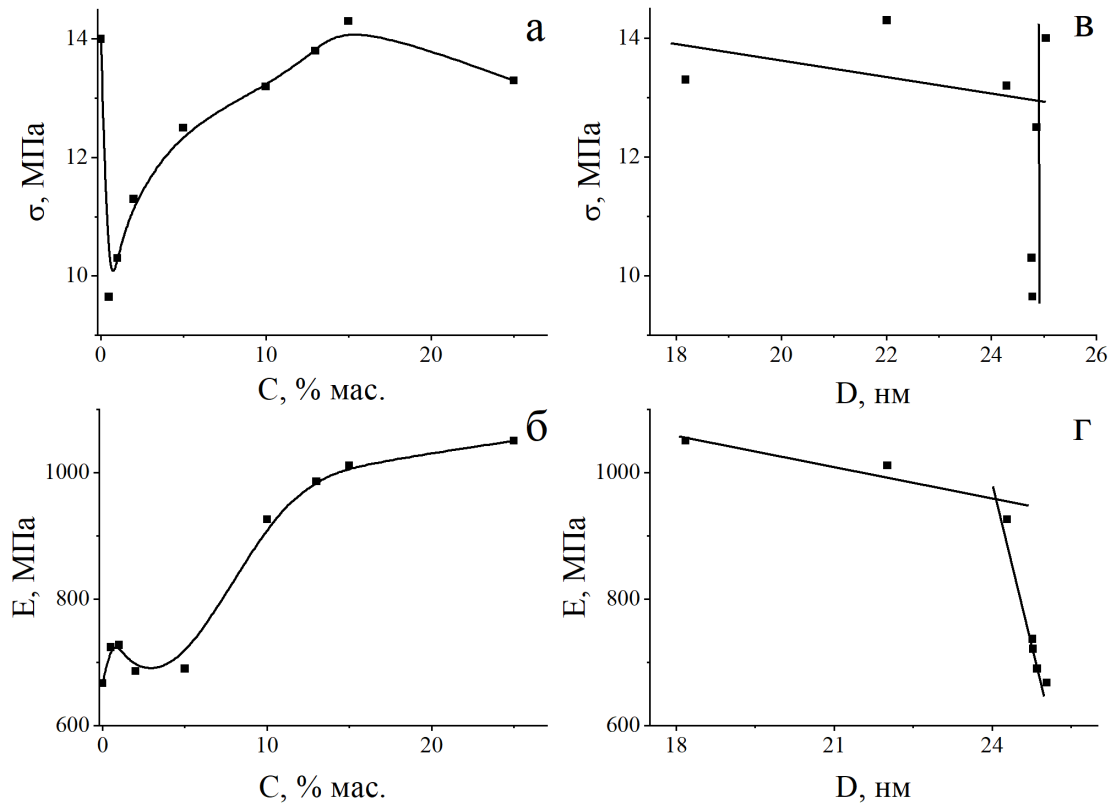


Рис. 1. Залежності умовної межі плинності композитів ПТФЕ-ВДК (а, в) і модуля пружності (б, г) від вмісту ВДК (а, б) і розміру блоків когерентного розсіяння (в, г).

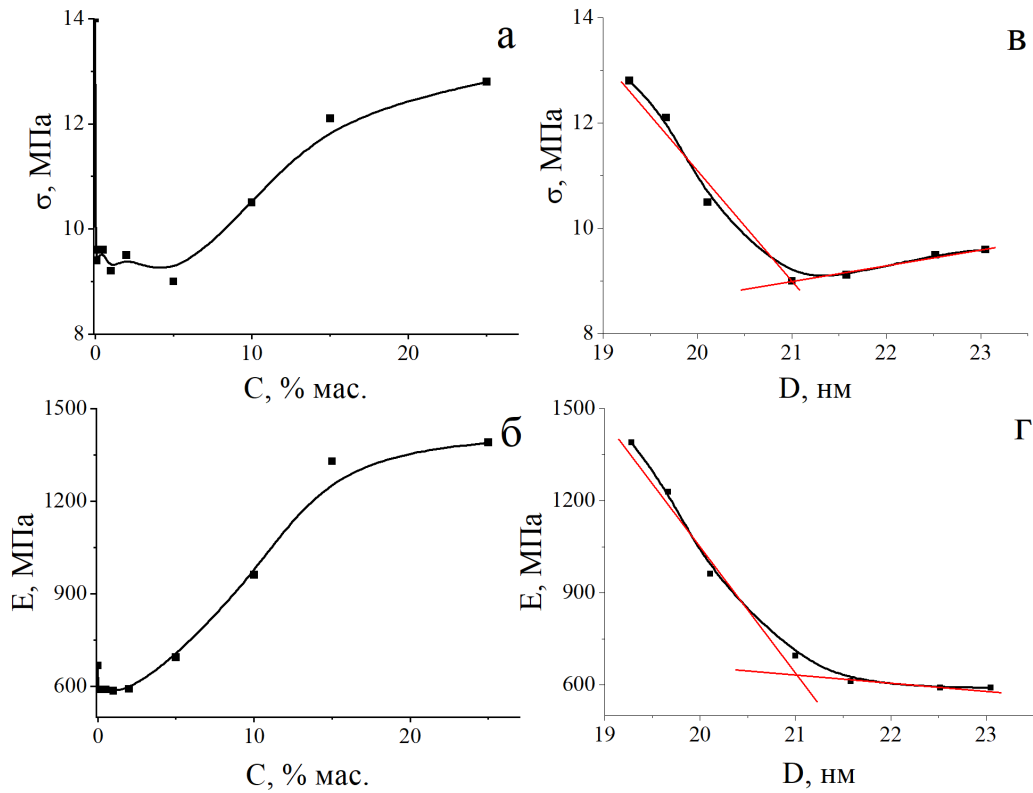


Рис. 2. Залежності умовної межі плинності композитів ПТФЕ-ВНТ (а, в) і модуля пружності (б, г) від вмісту ВНТ (а, б) і розміру блоків когерентного розсіяння (в, г).

Теоретичний аналіз, проведений на різних моделях [7–10], показує, що така зміна властивостей обумовлена характеристиками різних фаз, що утворюються на границі розділу завдяки взаємодії наночастинки наповнювача з полімерним ланцюгом. Моделювання методами молекулярної динаміки [7] демонструє формування упорядкованого шару полімерної матриці, навколо наночастинки. Цей шар, відомий як міжфазний, грає центральну роль в загальному механічному відгуку композиту. Отже, наявність міжфазної поверхні розглядається як єдина причина посилення характеристик композиту (механічних, термодинамічних). Якщо такий підхід вірний, то можна експериментально визначити деякий структурний параметр системи, який би характеризував міжфазну поверхню та показував монотонну зміну характеристик міцності композиту від цього параметру. Для полімерних матеріалів параметром, який відображає вплив нанонаповнювача на структурну ієрархію матриці, може бути, наприклад, розмір блоку когерентного розсіяння (БКР) рентгенівського випромінювання або ступінь кристалічності [6, 7, 10]. Середній розмір кристалітів розраховується за формулою Шерера [11]. На рис. 1 в, г і 2 в, г наведені залежності умовної межі плинності та модуля пружності в залежності від величини БКР для системи ПТФЕ-ВДК і ПТФЕ-ВНТ відповідно. Подібні результати були одержані для систем ПЕ-ВНТ і ПП-ВНТ [1].

Таким чином, з аналізу залежностей міцності від розміру БКР і вмісту нанорозмірного наповнювача виявлено, що характеристики міцності від розміру БКР носять лінійний характер і розділяються на дві області, межею між якими є, очевидно, поріг протікання. Наприклад, для системи ПЕ-ВНТ розмір БКР $D \sim 21$ нм, що відповідає вмісту ВНТ ~ 0.5 % об. і добре узгоджується з порогом протікання, визначеним із залежності електропровідності від вмісту ВНТ [1, 5]. Аналогічні результати спостерігаються для систем ПП-ВНТ, ПТФЕ-ВНТ та ПТФЕ-ВДК. Для системи ПП-ВНТ розмір БКР становить приблизно 11,2 нм, ПТФЕ-ВНТ – ~ 21 нм, а для ПТФЕ-ВДК – ~ 24 нм [1].

Проведений у роботі [12] квантовохімічний розрахунок величин енергії взаємодії фрагментів ВНТ з олігомерами поліетилену та поліпропілену показав, що величина енергії взаємодії фрагменту вуглецевої нанотрубки з олігомером поліпропілену більша порівняно з поліетиленом, що може пояснювати менший розмір блоків когерентного розсіювання для системи ПП-ВНТ. Оскільки полімер із зовнішньою поверхнею вуглецевої нанотрубки утворює міжмолекулярний комплекс, який не зв'язаний ковалентно і утримується міжмолекулярними дисперсійними силами [12], тобто олігомери полімерів і поверхні нанотрубки в утворених нанокompозитах розміщуються ближче один до одного, ніж окремі.

Епоксидні, карбамідоформальдегідні, поліефірні смоли широко застосовуються як в'язучі речовини для виробництва скло- та вуглепластиків, інших композиційних матеріалів на тканинній основі. Такі матеріали використовують в авіакосмічній галузі, автомобіле- та суднобудівництві. Проведені в роботах

[13–17] дослідження термодеструкції полімерних нанокompозитів на основі поліефірної, епоксидної та карбамідоформальдегідної смол, наповнених ВДК, мають не тільки значення для розуміння механізмів зміни швидкості перебігу фізико-хімічних реакцій під час структуроутворення матеріалу, характеристик міцності композитів, а також важливі для промислового виробництва.

Створення нанокompозитів на основі модифікованої дисахаридами (лактоза і сахароза) поверхні ВДК має важливе значення для адсорбції N-ацетилнейрамінової кислоти з метою регуляції фізіологічного стану клітин, які використовуються у біотехнології і є актуальною та важливою проблемою сьогодення як із наукової, так і з практичної точок зору [18, 19].

Мета даної роботи – розширити клас досліджуваних полімерів, а саме, вивчити особливості структури та властивостей деяких синтетичних і біополімерів, наповнених нанорозмірними пірогенними оксидами.

I. Матеріали та методи дослідження

Карбамідоформальдегідну смолу (КФС) марки КФБ-1 (Україна), наповнювали ВДК марки А-300 з величиною питомої поверхні – $S_f \sim 280$ м²/г, ефективним діаметром $2R_f \sim 5 - 20$ нм, частинками діоксиду титану TiO_2 ($S_f \approx 10$ м²/г, $2R_f \approx 31$ нм) і титанокремнезему SiO_2/TiO_2 ($S_f \approx 48$ м²/г, $2R_f \approx 42$ нм,) (ST-40) за вмісту 1,5 мас %.

Нанорозмірні оксиди вводили в КФС за допомогою механічної мішалки при постійних оборотах. Для рівномірного розподілу та уникнення агломерації наповнювача композит диспергували (УЗДН-А).

Для створення нанокompозитів ВДК-дисахарид використовували пірогенний кремнезем марки А 300, сахарозу (α -D-глюкопіранозил- β -D-фруктопіранозид, х.ч., "Реахім"), лактозу (β -галактопіранозил 1 \rightarrow 4- α -глюкопіраноза, х.ч., "Sigma");

Модифікування поверхні ВДК проводили адсорбцією сахаридів із рідкої фази при температурі 20 ± 3 °C (одних розчинів в межах концентрацій – 10^{-2} - 10^{-3} моль/л, наважки прожареного кремнезему – 100 мг, час адсорбції – 2 год).

Обладнання для температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії включає монопольний мас-аналізатор МХ-7304А (ВО «Селмі», м. Суми, Україна), Досліджувані зразки поміщаються до вакуумованої молібдено-кварцової трубки (тиск 10^{-1} Па), вмонтованої в нагрівач з програмованою зміною температури в інтервалі 25–800 °C. Точність вимірювання температури: $\pm 0,05$ °C. Швидкість зміни температури не перевищує 8 °C/хв. З трубки леткі продукти терморозпаду зразків через високовакуумний кран і кварцову трубку довжиною 20 см, нагріту до температури не менше 150 °C, надходять до вхідної системи мас-аналізатора. Продукти розпаду, через високовакуумний вентиль, поступають до іонізаційної камери мас-спектрометра,

іонізуються і фрагментуються під дією електронів. Реєстрація та аналіз мас-спектрів продуктів розпаду зразка проводиться автоматизованою системою реєстрації та обробки даних на базі персонального комп'ютера.

II. Результати досліджень та обговорення

ТПД мас-спектрометрія систем КФС-нанооксид. Мас-спектр ненаповненої КФС характеризується трьома m/z -інтервалами зареєстрованих продуктів розпаду (рис. 3). У першому інтервалі $15 \leq m/z < 20$ основні піки належать гідроксильній групі OH (m/z 17), молекули води (m/z 18) і H_2O (m/z 19). Найбільша інтенсивність ліній мас-спектрів в інтервалі температур $30 < T < 180^\circ C$ спостерігається для іонів з $m/z \leq 50$, при $180 < T < 202^\circ C$ спостерігається поява іона з m/z 58 – 77 та m/z 81 при $T \approx 245^\circ C$. Основні інтенсивні лінії в мас-спектрі термодеструкції КФС належать іонам з m/z 18 (H_2O), 27 (HCN), 28 (CO), 43 (CH_2-NH), 57 ($CH_2=CH-NHCH_3$), 58 (NOCNH₂) в інтервалі температур $25 < T < 800^\circ C$ (рис. 3).

Початкова стадія термодеструкції макромолекули полімеру відбувається внаслідок наявності молекул води на поверхні наповнювача, в конденсованому або фізично зв'язаному стані. Як відомо, саме карбонільні ($=C=O$), аміно ($-NH-$), та гідроксильні групи ($-OH$) у терморективній КФС утворюють координаційні зв'язки за донорно-акцепторним механізмом [20, 21]. Продукти розпаду з $m/z \geq 27$ є структурними елементами полімерних ланцюгів (зображені на структурній формулі елементарної ланки КФС) [17]:

На рис. 4 наведено термодесорбційні криві води (m/z 18) за температури $10-800^\circ C$. Десорбція води в інтервалі $62-277^\circ C$ характеризується двома температурними максимумами спектрів при $T_{m1}=171^\circ C$ та $T_{m2}=214^\circ C$.

На рис. 5 представлений ТПД-спектр для

продуктів з m/z 27 (HCN), 30 (OCH₂), 42 (N-CH₂-N), 57 (CH₂=CH-NHCH₃) термічної деструкції КФС (1) і смоли з ВДК (2), діоксидом титану (3) і титанокремнеземом (4).

З рис. 5 видно, що термограми леткого продукту деструкції з m/z 27 (а) композитів з титанокремнеземом має максимум при $T \sim 250^\circ C$. При розгляді термодеструкції композитів смоли з високодисперсним кремнеземом і діоксидом титану слід зазначити, що в області малих і високих температур спостерігається істотна відмінність як форм кривих, так і температурних максимумів зі збільшенням інтенсивності виділення летких продуктів деструкції. З цього випливає, що наповнення наночастинками SiO₂ і TiO₂ посилює термічну деструкцію композитів.

Однією з особливостей зміни T_m продуктів розпаду композицій з SiO₂ і TiO₂ є зміщення в сторону менших температур на $\sim 22 - 44^\circ C$ (рис. 5). Також на термодесорбційних кривих фрагментів з m/z 27 з'являється смуга деструкції з $T_m \sim 620^\circ C$. Поява високотемпературних смуг деструкції свідчить, ймовірно, про руйнування зв'язку закріплених полімерних ланцюгів на активних поверхневих центрах наповнювачів SiO₂ і TiO₂ при досягненні температури $\sim 500^\circ C$. Десорбційні піки зміщуються в область низьких температур, що свідчить про зниження термостійкості композитів.

ТПД мас-спектрометрія модифікованої ВДК дисахаридами. Методом ТПД МС досліджено термічний розклад дисахаридів (лактози, сахарози), адсорбованих на поверхні ВДК.

Як показали порівняльні мас-спектрометричні дослідження термолізу сахарози в конденсованому стані та адсорбованих на поверхні ВДК, взаємодія з ВДК призводить до збільшення температури розкладання (деструкції) цих сполук і змінює характер процесу. Термоліз сахарози в конденсованому стані (рис. 6, а) відбувається в одну

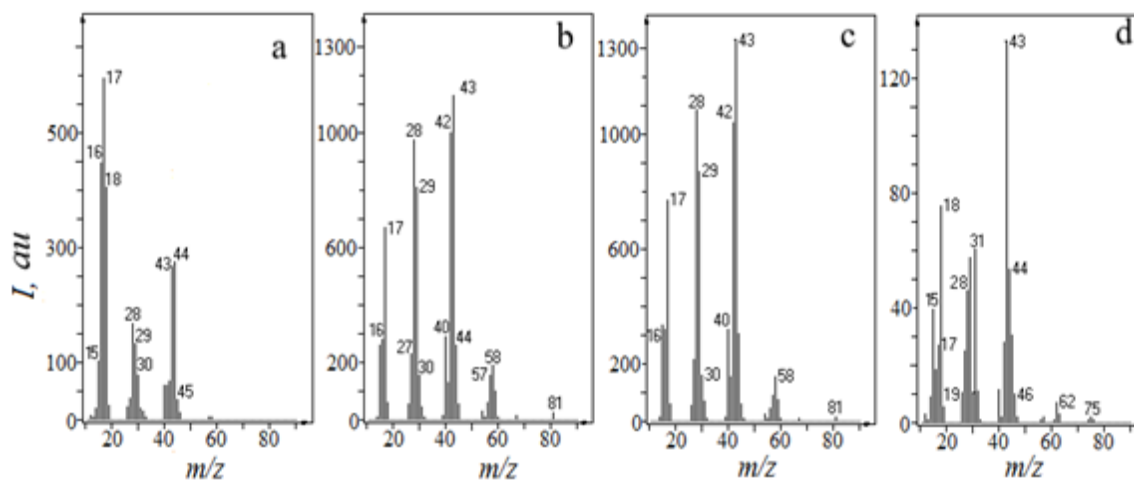


Рис. 3. Мас-спектри термодеструкції: вихідна КФС (а); композитів КФС-нанооксид: ВДК (б), діоксидом титану (с), титанокремнеземом (д) ($T \sim 230^\circ C$).

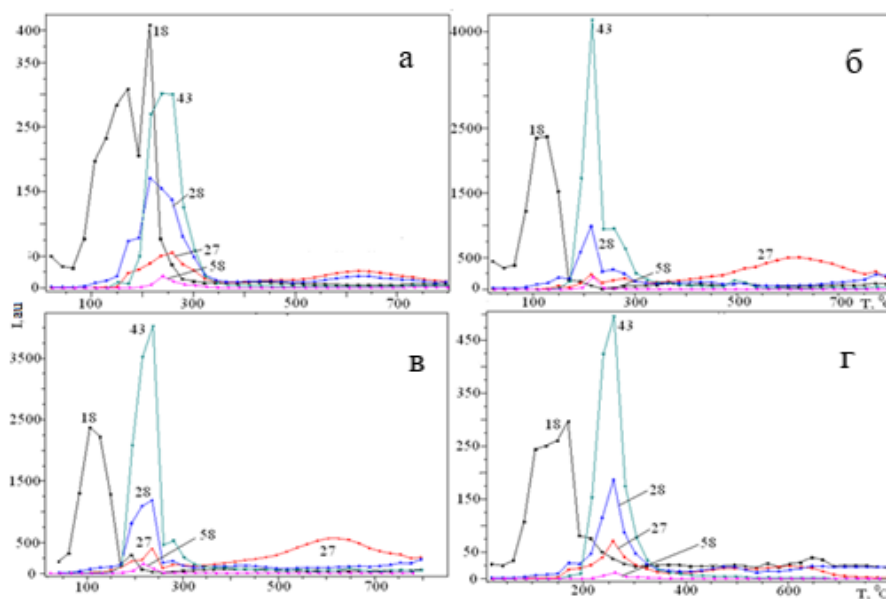
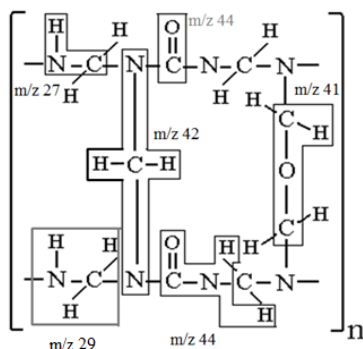


Рис. 4. Термограми деструкції: КФС (а), КФС, наповненої ВДК (б), діоксидом титану (в), титанокремнеземом для продуктів з m/z 18, 27, 28, 43, 58 (г).

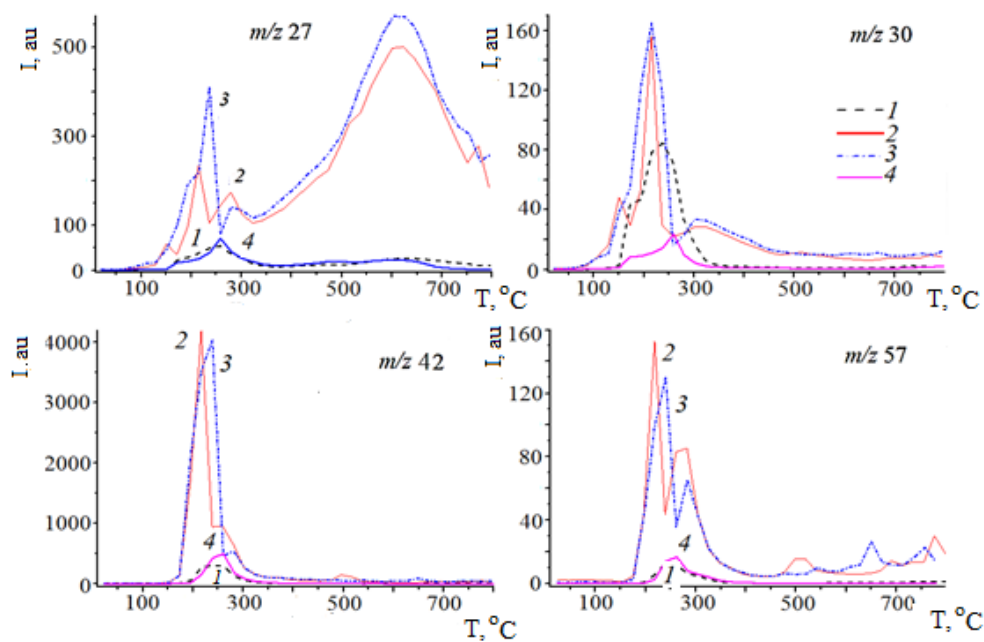


Рис. 5. Термограми розпаду КФС (1) та смоли з 1,5 % діоксиду кремнію (II) (2), діоксиду титану (3) і титанокремнеземом (4) продуктів з m/z 27 (HCN), 30 (OCH₂), 42 (N-CH₂-N), 57 (CH₂=CH-NHCH₃).

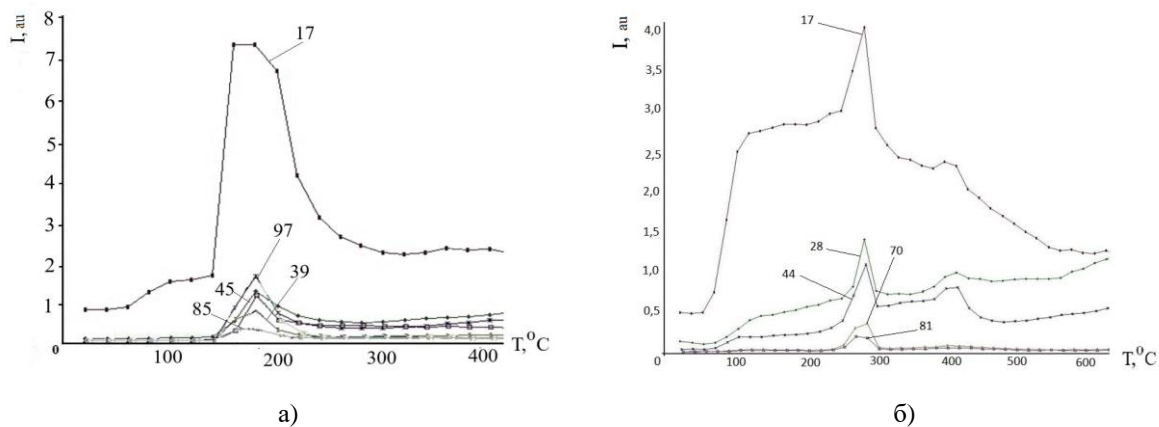


Рис. 6. Термоліз сахарози в конденсованому стані (а), термоліз сахарози, адсорбованої на поверхні ВДК (б).

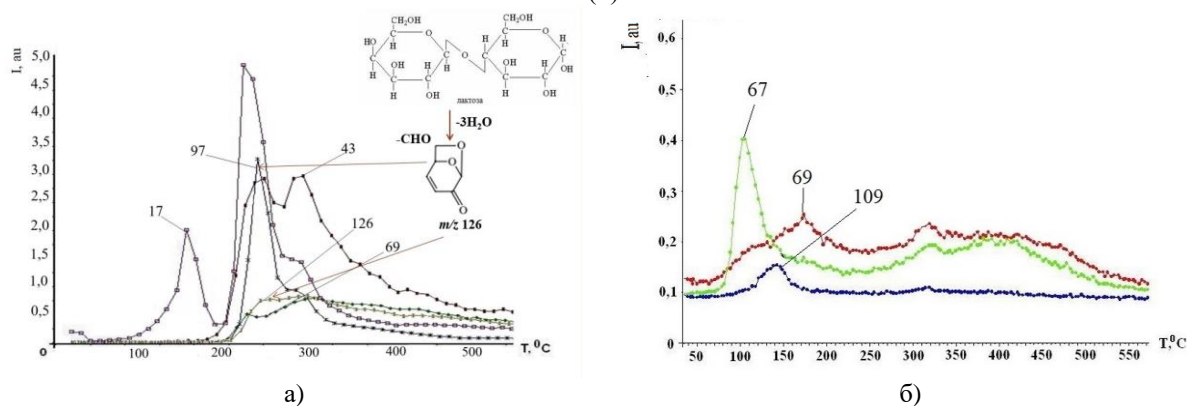


Рис. 7. Термоліз лактози в конденсованому стані (а), термоліз лактози у складі комплексу з ВДК (б).

стадію в температурному інтервалі 120-220°C. Для сахарози адсорбованої на поверхні ВДК (рис.6, б) фіксується зміщення максимуму розкладання в бік вищих температур та появи трьох стадій (172, 276, 410°C).

При термолізі сахарози в конденсованому стані відбувається виділення вуглецевмісних сполук, тоді як для сахарози, адсорбованої на поверхні ВДК (рис 5, б), термоліз зразка супроводжується його дегідратацією (17 Да) та виділенню молекули CO з масою $m/z=28$ Да та молекули CO₂ з масою $m/z=44$ Да. Це свідчить про стабілізацію молекули сахариду на поверхні ВДК.

Для зразку, коли сахароза адсорбована на поверхні кремнезему (рис. 6, б), процес деструкції проходить в три стадії з максимумами при 172, 276 та 410 °С, однак зменшується інтенсивність піків. Як і в конденсованому стані проходить процес дегідратації H₂O (m/z 17 Да), виділення молекули CO (m/z 28 Да), Хоча з'являються дві лінії, нехарактерні для термолізу сахарози в конденсованому стані – C₄H₆O з масою m/z 70 Да та C₃H₅O з масою m/z 81 Да.

Термоліз лактози у конденсованому стані проходить в три стадії із відщепленням піранозних циклів глюкози та галактози та дегідратацією зразку. Для термограми лактози в адсорбованому стані максимума розкладання мають зміщення в бік нижчих температур та меншу інтенсивність (рис.7.б).

III. Висновки

Нанонаповнювач посилює впорядкування полімерної матриці. Для композитів із КФС з оксидними частинками ефект стабілізації полімерної структури реалізується з більш хімічно активним наповнювачем – титанокремнеземом. Ефект пов'язаний із закріпленням незв'язаних фрагментів полімерної структури на активних поверхневих центрах частинок наповнювача і хімічною взаємодією атомів сформованих полімерних ланцюгів з поверхневими центрами.

Порівняння ТПД мас-спектрометричних досліджень термолізу сахарози та лактози в конденсованому та адсорбованих станах на поверхні ВДК показує, що взаємодія з ВДК приводить до збільшення температури розкладання (деструкції) цих сполук і змінює характер (інтенсивність) процесу.

Отже, введення малого вмісту нанонаповнювача до полімерних матриць різної природи змінює їх структуру, механічні (напруження та деформацію руйнування) та термодинамічні (температури плавлення та термодеструкції) характеристики, що можливо обумовлено міжмолекулярною взаємодією полімеру з нанонаповнювачем і утворенням міжмолекулярного комплексу силами міжмолекулярної дисперсії.

Ушакова Л. М. – к.х.н.;
Іваненко К. О. – к.ф.-м.н.;
Сігарьова Н. В. – к.ф.-м.н.;

Тереть М. І. – к.х.н.;
Картель М. Т. – академік НАН України, проф, д.х.н.;
Семенцов Ю. І. – д.ф.-м.н, ст.н.с.

- [1] K.O. Ivanenko, L.M. Ushakova, T.G. Avramenko, S.L. Revo, M.T. Kartel, Yu.I. Sementsov, Springer Proceedings in Physics 246, 685 (2021); https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6_46.
- [2] Yu.I. Sementsov, M.T. Kartel, Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni 10(2), 174 (2019); <https://doi.org/10.15407/hftp10.02.174>.
- [3] Yu. Sementsov, O. Cherniuk, G. Dovbeshko, S. Zhuravskiy, S. Makhno, B. Wang, M. Kartel, Journal of Materials Science and Chemical Engineering 7(7), 26 (2019); <https://doi.org/10.4236/msce.2019.77004>.
- [4] Yu. I. Sementsov, Formation of structure and properties of sp²-carbon nanomaterials and functional composites with their participation (Interservice, Kyiv, 2019), p.198–205.
- [5] Yu.I. Sementsov, S.N. Makhno, S.V. Zhuravsky, M.T. Kartel, Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni 8(2), 107 (2017); <https://doi.org/10.15407/hftp08.02.107>.
- [6] M. Kartel, Yu. Sementsov, S. Mahno, V. Trachevskiy, W. Bo, Universal Journal of Materials Science 4(2), 23 (2016); <https://doi.org/10.13189/ujms.2016.040202>.
- [7] M. Malagù, M. Goudarzi, A. Lyulin, E. Benvenuti, A. Simone, Composites Part B 131, 260 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.07.029>.
- [8] M. Cen-Puc, A. I. Oliva-Avilés, F. Avilés, Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures 95, 41–50 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.09.001>.
- [9] J.C. Halpin, J.L. Kardos, Polym. Eng. Sci 16(5) 344 (1976); <https://doi.org/10.1002/pen.760160512>.
- [10] A. Haque, A. Ramasetty, Composite Structures 71, 68 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2004.09.029>.
- [11] A. Patterson, Phys. Rev. 56(10), 978 (1939); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- [12] M.I. Terets, E.M. Demianenko, S.V. Zhuravsky, O.A. Chernyuk, V.S. Kuts, A.G. Grebenyuk, Yu.I. Sementsov, L.M. Kokhtych, M.T. Kartel, Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni 10(1), 75 (2019); <https://doi.org/10.15407/hftp10.01.075>.
- [13] N.V. Poltorayska, B.M. Gorelov, O.O. Tkachenko, Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii 5, 94 (2012); http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vchem_2012_5_21.
- [14] N. V. Sigareva, B. M. Gorelov, D. L. Starokadonskyi, Surface 5(20), 204 (2013); <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/149445>.
- [15] B.M. Gorelov, T.Yu. Gromovoy, N.V. Sigareva, Surface 5(20), 215 (2013); <https://doi.org/10.15407/Surface>.
- [16] B. Gorelov, A. Gorb, O. Korotchenkov, A. Nadtochiy, O. Polovina, N. Sigareva J. Appl. Polym. Sci., 132, 42010 (2015); <https://doi.org/10.1002/app.42010>.
- [17] B.M. Gorelov, V.N. Mistchenko, A.G. Girchenko, Surface 1(16), 136 (2009); <https://doi.org/10.15407/Surface>.
- [18] L.M. Ushakova, B.G. Mischanchuk, N.P. Galagan, V.O.O. Pokrovskij, O.O. Chujko, Biophysical Bulletin 28, 75 (2012); <https://periodicals.karazin.ua/biophysvisnyk/article/view/2506>.
- [19] L.M. Ushakova, Ph.D. dissertation, O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 2021.
- [20] A.A. Tager, Fizikokhimiia polimerov (Khimiiia, Moscow, 1978).
- [21] S. Xu, H. Xiao, Y. Chen, J. Li, Ke Jiang, X. He, J. Zhang, Y. Jiang, X. Huang, J. Xie, J. Qi, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 140, 1331 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10079-1>.

L.M. Ushakova^{1,2}, K.O. Ivanenko^{1,3}, N.V. Sigareva², M. I. Terets², M.T. Kartel^{1,2},
Yu.I. Sementsov^{1,2}

Influence of nanofiller on the structure and properties of macromolecular compounds

¹Ningbo University of Technology No 55-155 Cui Bai Road, Ningbo, China, milushakova@gmail.com

²Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine 17 General Naumov Str., Kyiv, Ukraine

³Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine, 48 Kharkiv highway, Kyiv, Ukraine

Experimentally, by methods of X-ray phase analysis, temperature-programmable desorption mass spectrometry, electrical resistance, tension and compression, it was found that nanoscale fillers (carbon nanotubes, pyrogenic oxides of silicon, titanium and titanium-silicon, and polymers with structure, mechanical (stress and strain deformation) and thermodynamic (melting and thermodestruction temperatures) properties. According to the results of quantum chemical calculations, such effects can be explained by the interaction of the polymer with the nanofiller and the formation of intermolecular complexes due to intermolecular dispersion forces.

Keywords: carbon nanotubes, pyrogenic oxides, synthetic polymers, biopolymers.