

PACS numbers: 61.41.+e, 61.72.Nh, 62.23.Pq, 76.30.-v, 78.55.Kz, 81.07.-b, 81.70.Pg

Полимерные композиты Фенилон С-2, ПММА/наноструктурированный углерод: физические свойства и актуальные применения

**А. А. Кончиц, С. П. Колесник, В. С. Ефанов, И. Б. Янчук, А. И. Буря*,
А. О. Поздняков****

*Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва НАН Украины,
просп. Науки, 45,
03028 Киев, Украина*

**Днепропетровский государственный аграрный университет,
ул. Ворошилова 25,
49600 Днепропетровск, Украина*

***Институт проблем машиноведения РАН,
Васильевский остров, Большой проспект, 61,
199178 Санкт-Петербург, Россия*

Рядом спектроскопических методов изучены свойства полимерных композитов на основе ароматического полиамида Фенилон С-2 и полиметилметакрилата (ПММА) с нанокуглеродными наполнителями. Обнаружено влияние наполнителей на трибологические, магнитные, фотолюминесцентные и термодеграционные свойства композитов. Установлена корреляция между процессами термической деградации композитов ПММА–С₆₀ и формированием в них дефектов различной природы, в том числе обусловленных взаимодействием с запасённым или проникающим из атмосферы кислородом.

Низкою спектроскопічних метод вивчено властивості полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду Фенілон С-2 і поліметилметакрилату (ПММА) з нановуглецевими наповнювачами. Виявлено вплив наповнювачів на трибологічні, магнетні, фотолюмінесцентні та термодеграційні властивості композитів. Встановлено кореляцію між процесами термічної деградації композитів ПММА–С₆₀ і формуванням у них дефектів різної природи, в тому числі обумовлених взаємодією із запасеним або проникним з атмосфери киснем.

Properties of polymeric composites on the base of aromatic polyamide Phenilene C-2 and polymethylmethacrylate (PMMA) with nanocarbon fillers are studied by a number of spectroscopic methods. Influence of fillers on tribological, magnetic, photoluminescence, and thermal degradation properties of

composites is revealed. Correlation between processes of thermal degradation of PMMA–C₆₀ composites and formation in them of defects of the various origin, including those caused by interaction with the oxygen reserved or acting from an atmosphere, is revealed.

Ключевые слова: полимерные нанокомпозиты, термодеструкция, дефекты, ЭПР, фотолюминесценция, ТДМС.

(Получено 29 декабря 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в области полимерных материалов связан с разработкой и внедрением композитов, в том числе с наноуглеродными структурами в качестве наполнителей. Это позволяет значительно расширить области их применения в трибологии, биомедицине, космической технике и др. Так, композиты на основе углеродных волокон и полимерных связующих существенно улучшают характеристики ряда изделий, в том числе аэрокосмического назначения.

В настоящей работе представлены результаты синтеза и исследования свойств нанокомпозитов на основе ароматического полиамида Фенилон С-2 (ФС-2) и полиметилметакрилата (ПММА) с наноуглеродными наполнителями (фуллерен C₆₀, углеродные нанотрубки, металлизированные углеродные волокна и др.). Изучение механических, магнитных и оптических свойств композитов выполнялось с использованием трибологических методов, а также ЭПР, фотолюминесцентной (ФЛ) и термодеструкционной масс-спектрографии (ТДМС).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Композиты на основе ароматического полиамида

Ароматические полиамиды относятся к классу «суперпластиков» и являются основой для создания термостойких и высокопрочных материалов самого различного назначения. Полимеры этого ряда (Фенилон С-1, Фенилон С-2 и др.) являются одними из наиболее перспективных для многих применений, поскольку обладают рекордными по ряду параметров характеристиками. Актуальной задачей в настоящее время является также создание новых композитных материалов с использованием ароматических полиамидов и углеродных наноструктур (нанотрубок, фуллеренов и их производных, углеродных волокон, наноалмазов и др.) в качестве наполнителей. Поскольку большинство углеродных наноструктур имеют выдающиеся механические характеристики (прочность, твердость,

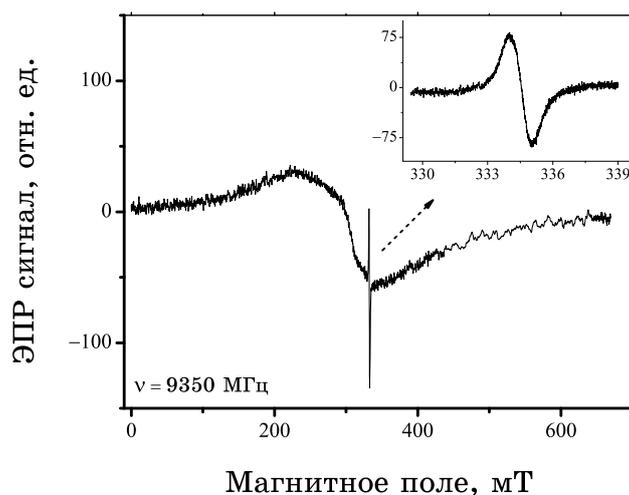


Рис. 1. Спектр ЭПР исходного полимера Фенилон С-2 (ФС-2). $T = 300$ К.

упругость), в составе композита они способны значительно улучшить свойства материалов, в первую очередь, конструкционных.

В настоящем исследовании использовался в качестве исходного полимер ФС-2 — линейный гетероциклический сополимер, содержащий в основной цепи макромолекулы амидную группу $-\text{HNCO}-$, соединенную с обеих сторон фенильными фрагментами. Он получался путём эмульсионной конденсации дихлорангидрида терефталевой кислоты со смесью *p*- и *m*-фенилендиаминов в эквимольном отношении.

Для приготовления композитов осуществлялась гомогенизация смеси полимер/наполнитель во вращающемся электромагнитном поле (аппарате с вихревым слоем), под действием которого компоненты равномерно смешивались с помощью неравноосных ферромагнитных (ФМ) частиц [1]. Затем композиции таблетировались и помещались в пресс-форму, где они выдерживались при $T \approx 600$ К в течение 5 мин без давления и 10 мин под давлением $P = 40$ МПа. На заключительном этапе изделия подвергались очистке.

В исходных образцах ФС-2 обнаружено два типа сигналов ЭПР: узкая линия 1 ($g \approx 2,004$, $\Delta H_{pp} \approx 1$ мТ) и широкая линия 2 ($g \approx 2,23$, $\Delta H_{pp} \approx 100$ мТ) (рис. 1). Установлено, что узкая линия 1 обусловлена дефектами в полимерных цепях молекул ФС-2, а широкая линия 2 — присутствием суперпарамагнитных наночастиц оксидов железа [2].

В нанокompозитах магниторезонансный отклик существенно модифицируется. Регистрируются новые сигналы ЭПР, связанные с присутствием наполнителей. Один из примеров такой модификации для композитов с наполнителями фуллеренового типа пред-

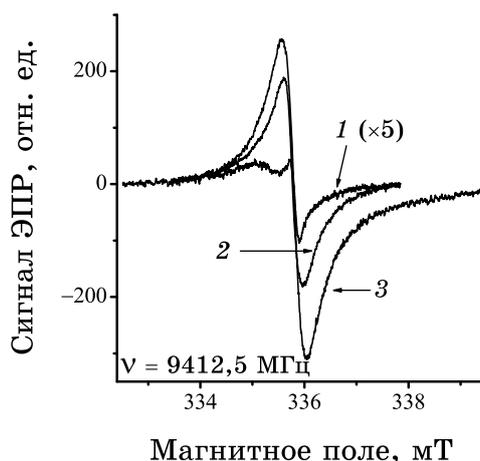


Рис. 2. Спектры ЭПР композитов: ФС-2 + 3% фуллерена C_{60} (1), фуллереновой черни (2) и сажи (3). $T = 300$ К.

ставлен на рис. 2. Величина g -факторов линий ЭПР в этих композитах ($g = 2,0024-2,0027$) совпадает с таковой для исходных наполнителей, указывая на идентичную природу дефектов — оборванные связи (ОС) углерода, локализованные в фуллерен-кислородных комплексах. Концентрация парамагнитных центров (ПЦ) N_s зависит от типа наполнителя и варьируется в пределах $N_s = 10^{16}-10^{17}$ см $^{-3}$, при этом минимальная N_s наблюдается для композита ФС-2/фуллерен C_{60} (рис. 2, кривая 1). Ширина линий ЭПР $\Delta H_{pp} = 1,9, 3,7$ и $4,5$ Гс для композитов с фуллереном C_{60} , фуллереновой чернью и сажей, соответственно. Эти значения отличаются от таковых в наполнителях вследствие взаимодействия его с полимером, позволяя, таким образом, судить о характере связи матрица-наполнитель, существенно влияющей на свойства композита. Изучение механических свойств композитов на основе ФС-2 показало, что наноуглеродные наполнители значительно (в разы) улучшают ряд трибологических характеристик материала.

Другой пример — композиты с углеродными волокнами, предварительно металлизированные гальваническим методом. Этот тип композитов обладает уникальными свойствами, объединяя в себе рекордно высокие механические свойства и активное взаимодействие с радиочастотным излучением (поглощение и отражение РЧ-энергии), что делает их перспективными для использования в технологии Stealth. В таких композитах обнаружены новые сигналы магнитного резонанса, обусловленные присутствием металлических частиц (Ni или Cu в нашем случае) (рис. 3). Интенсивные сигналы ЭПР, обусловленные никелем ($g = 2,0015$, $\Delta H_{pp} = 70$ мТ при $T = 300$ К), имеют температурное поведение, типичное для суперпа-

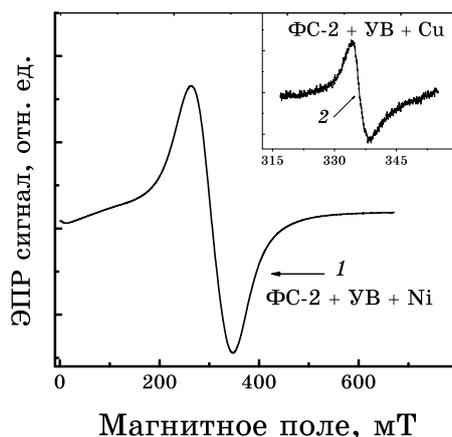


Рис. 3. Спектры ЭПР в композитах $\Phi\text{C-2} + \text{УВ} + \text{Ni}$ (1) и $\Phi\text{C-2} + \text{УВ} + \text{Cu}$ (2).

рамагнетиков. Это неудивительно, если учесть малую толщину слоя никеля, нанесенного на УВ. В случае, когда на УВ наносится медь, в композите регистрируется новый сигнал ЭПР с $g = 2,000$ и $\Delta H_{pp} \cong 4$ мТ, обусловленный проявлением парамагнитных свойств меди (вставка на рис. 3).

В случае композита $\Phi\text{C-2} + \text{УНТ}$ (многостенные углеродные нанотрубки, промышленный материал «Таунит») также обнаружены сильные сигналы суперпарамагнитной природы с $g \approx 2,0$ и $\Delta H_{pp} \approx 130$ мТ, обусловленные остаточным присутствием металлических наночастиц катализатора. В наших экспериментах интенсивность этих сигналов уменьшалась на $\cong 2$ порядка в результате дополнительной процедуры очистки.

Было установлено также, что композиты на основе $\Phi\text{C-2}$ обладают хорошими фотолюминесцентными (ФЛ) свойствами, которые, в свою очередь, зависят от типа наполнителя и степени его диспергированности в композите. Среди изученных композитов максимальная интенсивность ФЛ зарегистрирована нами в композите $\Phi\text{C-2} + 0,5\%$ ультрадисперсного алмаза (УДА) (рис. 4).

2.2. Композиты полиметилметакрилат (ПММА)/фуллерен C_{60}

Композиты (ПММА)/ C_{60} в силу особенностей схемы их синтеза, позволяют получать очень высокую степень дисперсии наполнителя, практически до размеров $\cong 1$ нм. Это делает перспективным их применение во многих областях, в том числе фотоэлектронике [3]. При этом актуальными во многих случаях становятся вопросы термической стабильности нанокомпозитов.

В данной работе, с целью установления корреляции между фор-

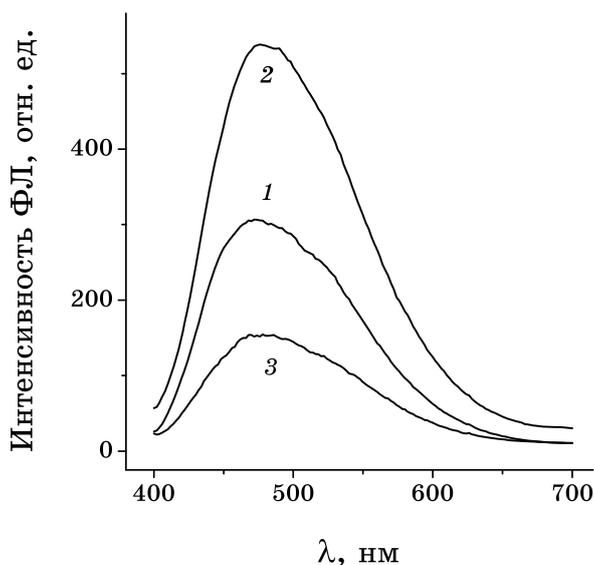


Рис. 4. Спектры ФЛ в полимере ФС-2 и композитах. 1 — ФС-2, 2 — ФС-2 + 0,5% УДА, 3 — ФС-2 + 3% C_{60} ; $\lambda_{\text{возб.}} = 375$ нм; $T = 300$ К.

мированием дефектной структуры нанокompозита и его термостабильностью, выполнен синтез композитов (ПММА)/ C_{60} и изучены их свойства методами ЭПР, ФЛ и термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС). В качестве исходных компонентов использовались: ПММА радикальной полимеризации со среднечисленным молекулярным весом, $M_n \cong 5 \cdot 10^5$ [4], фуллерен C_{60} (чистота более 98%, фирма «Фуллереновые Технологии», Санкт-Петербург, РФ, время хранения около двух лет), и химически чистый толуол. В работе изучены композиты с концентрацией наночастиц по отношению к сухому ПММА $\cong 5$ масс.%. Композиты получали методом испарения растворителя (толуола) после нанесения суспензии ПММА с наночастицами на стеклянную подложку.

На рисунке 5, кривые *a–ж*, представлена эволюция наблюдаемых спектров ЭПР в ПММА- C_{60} в зависимости от термообработок композита в различных условиях.

Видно, что, помимо слабого сигнала от фуллерен-кислородных комплексов [5] ($g = 2,0024$, $N_s \leq 10^{16}$ см $^{-3}$, $H_{pp} \cong 1,4$ Гс) (рис. 5, кривая *a*), уже на начальных этапах отжига формируются два новых сигнала ЭПР с $g = 2,000$, $\Delta H_{pp} \cong 2,2$ Гс и $g = 2,0029$, $\Delta H_{pp} \cong 8$ Гс (рис. 5, кривые *b, в*, линии 2 и 3 соответственно). С ростом $t_{\text{отж.}}$ линия 2 постепенно исчезает, и в ЭПР спектре остаются линии 1 и 3 (рис. 5, кривая *e*). При последующей выдержке образцов при $T = 300$ К в условиях слабого вакуума или на воздухе происходит дальнейшая эволюция спектра (рис. 5, кривые *д–ж*). Линия 3 при этом также

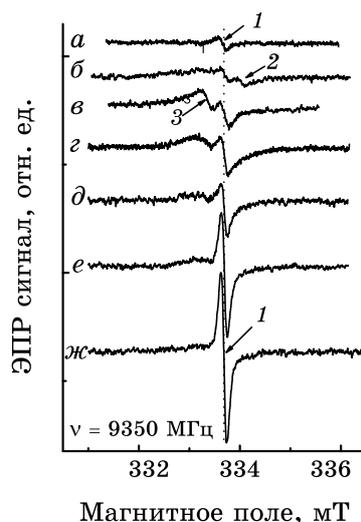


Рис. 5. Спектры ЭПР композита ПММА/ C_{60} в различных условиях: *а* — исходный образец на воздухе; *б, в* — отжиг при $T = 250^\circ\text{C}$ в условиях динамического вакуума 2 и 4 часа; *г, д* — хранение при $T = 300\text{ K}$ в условиях форвакуума 24 и 36 часов; *е, ж* — хранение на воздухе 12 и 24 часа. $T_{\text{изм.}} = 300\text{ K}$.

постепенно исчезает и на конечном этапе эволюции спектр ЭПР вновь представлен лишь линией 1, интенсивность которой, однако, значительно выше по сравнению с исходным образцом композита, и соответствует $N_s \cong 2 \cdot 10^{17}$ (спин/г) (рис. 5, кривая *ж*).

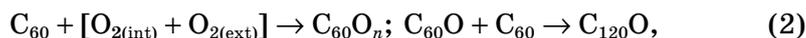
В предыдущих работах [6, 7] методом термодесорбционной масс-спектрометрии, ТДМС, было обнаружено снижение термостабильности матрицы ПММА в присутствии в ней молекул фуллерена, выражающееся в возникновении низкотемпературной деполимеризации макромолекул. Было также показано, что с этим эффектом коррелирует и наблюдаемая модификация спектров ЭПР композиционных образцов в ходе их отжига. В частности, в согласии со схемой, описывающей термоиндуцированные изменения ЭПР-спектра [6], в процессе отжига композита ПММА- C_{60} генерируются дефекты типов 2 и 3, обусловленные анион-радикалами C_{60}^- (аддукты C_{60} /полимерная цепочка) ($g = 2,000$) и P^+ -дефектами в полимерных цепочках ($g = 2,0029$) (рис. 5, линии 2 и 3 соответственно):



Последующее накопление дефектов происходит параллельно с их преобразованием (рис. 5, *в-ж*), так что дефекты типов 2 и 3, связанные с основными структурными элементами композита, прак-

тически исчезают, и на заключительных этапах эволюции спиновая плотность локализуется преимущественно на фуллерен-кислородных комплексах.

Наблюдаемую нами кинетику процессов термического дефектообразования в композите ПММА–C₆₀ можно представить в виде расширенного варианта схемы (1), учитывающего дополнительные возможности формирования парамагнитных дефектов, обусловленные возможным взаимодействием структурных элементов композита с кислородом в ходе низкотемпературной деструкции [6]:



где O_{2(int)} и O_{2(ext)} — кислород, предварительно запасённый в приповерхностных слоях фуллерена и поступающий из окружающей среды, соответственно. В (1)–(3) продукты реакции (C₁₂₀O), (C₆₀–ПММА) и (P⁺) регистрируются в ЭПР как линии 1, 2 и 3 (см. рис. 5) соответственно.

ФЛ в ПММА–C₆₀ (λ_{взб} = 405 нм) изучалась также с целью установления влияния отжига на свойства композита (рис. 6). Анализ ФЛ спектров композита ПММА–C₆₀ показывает, что он формируется, в основном, «фуллереновыми» пиками 1,7 эВ, 2,08 эВ и 1,3 эВ. При этом отжиг образцов при T = 250°C не меняет структуру полос ФЛ, а приводит лишь к общему гашению сигнала ФЛ (рис. 6, кривая б). Это происходит потому, что в процессе термодеструкции генерируются парамагнитные дефекты (см. рис. 5), которые являются центрами безызлучательной рекомбинации [8], и, следовательно, гасят интенсивность ФЛ. Таким образом, данные, полученные по ФЛ, подтверждают вывод о решающей роли фуллерена в формировании ряда свойств композита ПММА–C₆₀.

На рисунке 7 показаны ТДМС-спектры для C₆₀, ПММА и композита ПММА–C₆₀. Видно, что ТДМС-спектр композита ПММА–C₆₀ (рис. 7, кривая 3) содержит явно выраженную дополнительную стадию десорбции мономера. Это указывает на вероятную низкотемпературную деполимеризацию макромолекул ПММА, вызванную наличием в образце молекул фуллерена, хотя непосредственно десорбция молекул C₆₀ происходит при более высоких T ≈ 300–400°C [4]. Наблюдаемое поведение спектров ТД находится в хорошем согласии с общей моделью, развитой в данной работе.

Таким образом, показано, что полимерные композиты с участием нанougлеродных структур имеют существенно модифицированные свойства по сравнению с исходными полимерами, значительно улучшая их по ряду показателей. Дополнительная модификация свойств композитов в направлении технологии Stealth была достигнута введением в них наноразмерных металлических частиц.

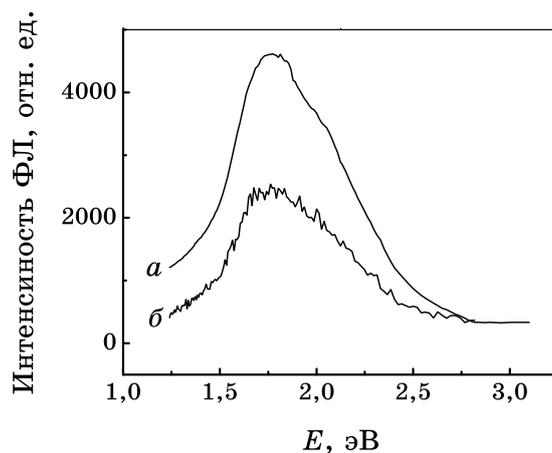


Рис. 6. Спектры ФЛ ($\lambda_{\text{воз}} = 405$ нм) образца ПММА- C_{60} до отжига (кривая *a*) и после 2 часов отжига при $T = 250^\circ\text{C}$ и последующего выдерживания на воздухе в течение 72 часов (кривая *b*).

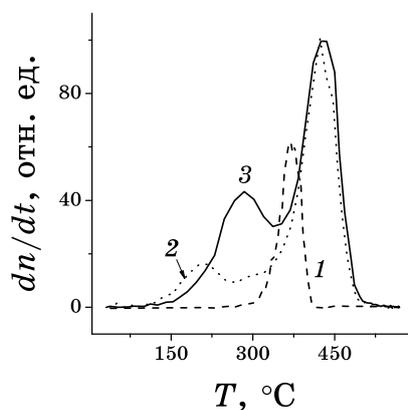


Рис. 7. ТДМС-спектры (зависимость скорости десорбции мономера ММА от T) для C_{60} (1), ПММА (2) и композита ПММА- C_{60} (3). Скорость нагревания $\cong 8 \text{ K}\cdot\text{сек}^{-1}$.

Для композитов ПММА- C_{60} , проявляющих хорошие ФЛ-свойства, обнаружен эффект термостимулированной генерации дефектов, влияющий на ФЛ-характеристики. Параллельно с этим в ТДМС-спектрах композита появляется низкотемпературный пик десорбции мономера ММА, что предполагает прямую корреляцию между процессами термодеструкции композита и формированием в нём парамагнитных дефектов.

А.О.П. благодарит гранты РФФИ № 09-08-90410-Укр-ф-а, 09-08-01076-а, 10-08-90000-Бел_а за поддержку ТДМС-исследований.

А.А.К. благодарит грант ДФФД Украины № Ф28/418-2009 за поддержку ЭПР-исследований.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Буря, О. И. Пилипенко, Т. И. Рыбак, *VI Konf. Nauk-Techniczna 'Nowe kierunki mody — fiksacji i zastosowań tworzyw sztucznych'* (Rydzyna: 1995), p. 44.
2. N. Noginova, F. Chen, T. Weaver, A. B. Bourlinos, E. P. Giannelis, and V. A. Atsarkin, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**: 246208 (2007).
3. *Polymer Nanocomposite Research Advances* (Eds. S. Thomas and G. E. Zaikov) (Hauppauge, NY: Nova Science Publishers: 2008), p. 394.
4. A. O. Pozdnyakov, *Fullerene Research Advances* (Ed. C. N. Kramer) (New York: Nova Science Pub.: 2007), ch. 4, p. 97.
5. P. Paul, K.-Ch. Kim, D. Sun, P. D. W. Boyd, and C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, No. 16: 4394 (2002).
6. А. О. Поздняков, У. А. Хандге, А. А. Кончиц, Ф. Альтштадт, *Письма в ЖТФ*, **36**, вып. 20: 67 (2010).
7. A. O. Pozdnyakov, U. A. Handge, A. Konchits, and V. Altstädt, *Polymers for Advanced Technologies*, **22**, Iss. 1: 84 (2011).
8. K. Hasharoni, M. Keshavarz-K., A. Sastre, R. González, C. Bellavia-Lund, Y. Greenwald, T. Swager, F. Wudl, and A. J. Heeger, *J. Chem. Phys.*, **107**, No. 7: 2308 (1997).