

УДК 66.017

Н.С. Перов¹**КОНСТРУИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРИНЦИПАХ.****I. Создание полимерных материалов с дополнительными
механизмами диссипации механической энергии
при низких температурах**

DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-50-55

На основе анализа научно-технических литературных данных показана связь молекулярной подвижности в полимерных материалах при низких температурах с параметрами трещиностойкости и ударной вязкости. Проведенные расчеты методом молекулярно-динамического моделирования показали возможность создания полимерных систем с дополнительными механизмами диссипации механической энергии при низких температурах. Для проверки теоретических подходов проведен анализ молекулярной подвижности в полистирольной матрице с использованием модификаторов на основе дендримеров и сверхразветвленных полимеров.

Ключевые слова: динамические механические свойства, стеклование, вторичные релаксационные переходы, молекулярно-динамическое моделирование.

Based on the analysis of scientific and technical data, the connection of molecular mobility in polymer materials at low temperatures with the parameters of fracture toughness and impact strength is shown in the article. The performed calculations by the method of molecular dynamic modeling demonstrated the possibility to develop polymer systems with additional mechanisms of dissipation of mechanical energy at low temperatures. The analysis of molecular mobility in the polystyrene matrix with the use of modifiers based on dendrimers and hyperbranched polymers is performed to check the theoretical approaches.

Keywords: dynamic mechanical properties, glass transition, secondary relaxation transitions, molecular dynamic modeling.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Полимерные материалы (ПМ) широко применяются в промышленности, они обладают низкой плотностью, высокой прочностью, коррозионной стойкостью. Одним из главных их недостатков при использовании в условиях низких (и особенно экстремально низких) температур является растрескивание при эксплуатации. Стоящая задача освоения арктической зоны Российской Федерации ставит в число приоритетных разработку материалов, длительное время работоспособных в условиях низких и экстремально низких температур. Разработка подходов к решению этой задачи важна и для создания новых ПМ авиационного назначения [1–8].

В общем случае стойкость ПМ к воздействию низких температур (морозостойкость) может быть охарактеризована температурой, ниже которой материал хрупко разрушается. Она может быть определена из температурной зависимости ударной прочности.

Отсутствие или недостаточный набор механизмов для рассеивания подводимой при отрицательных температурах механической энергии

является основной причиной снижения способности материала сохранять свои эксплуатационные свойства. Для решения этой проблемы необходимо создать в ПМ структуры для рассеивания механической энергии при низких температурах, не ухудшая при этом эксплуатационных характеристик материала.

Одним из способов улучшения эксплуатационных характеристик ПМ при низких температурах является введение в рецептуру полимерного материала низкомолекулярных веществ – так называемых пластификаторов. Однако этот способ приводит к снижению температуры стеклования ПМ и, как следствие, к снижению прочностных характеристик при обычных температурах, т. е. по этому критерию требование «не ухудшить» не выполняется.

В этой связи представляется перспективным подход, связанный с созданием в ПМ – в области температур β -переходов, расположенных ниже температур стеклования, – дополнительных областей рассеивания механической энергии. В частности, на связь между параметром трещиностойкости K_{Ic} сетчатых полиэфирсульфонов и величиной тангенса угла механических потерь в области

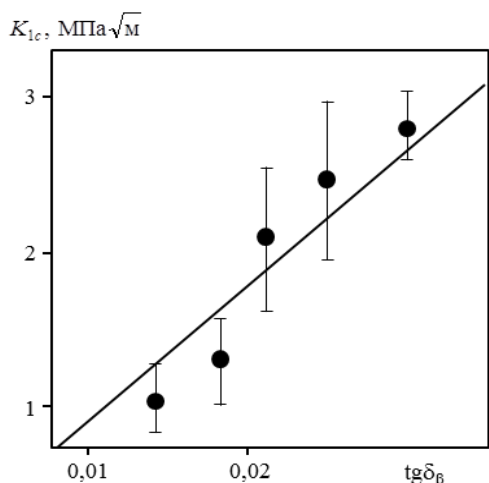


Рис. 1. Корреляция между параметром трещиностойкости K_{1c} сетчатых полиэфирсульфонов и значением тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta_\beta$ в области β -перехода [9]

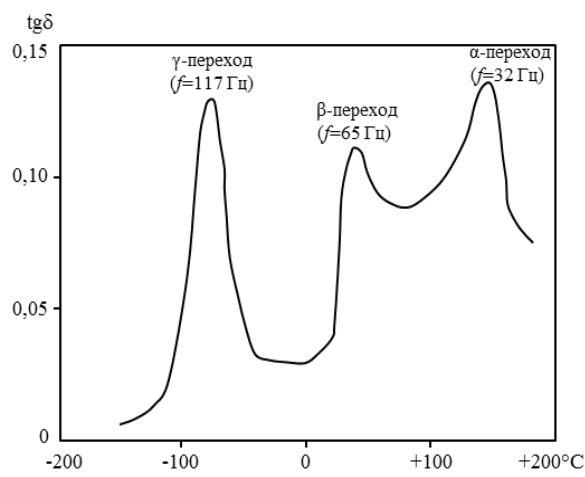


Рис. 2. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ в политетрафторэтилене (ПТФЭ) [10]

β -перехода указывалось в работе [9], данные из которой приведены на рис. 1.

Еще более выражено эта зависимость выявляется при сопоставлении релаксационного спектра (рис. 2) и зависимости ударной вязкости разрушения от температуры (рис. 3) [10]. Формирование областей диссипации механической энергии при низких температурах в этом случае является одним из способов расширить температурный интервал работоспособности материала в область низких температур. Проблема заключается в том, чтобы при такой модификации не происходило снижения температуры стеклования полимера и, соответственно, его упругодеформационных характеристик.

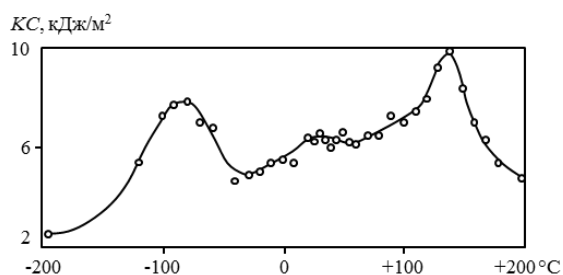


Рис. 3. Зависимость ударной вязкости разрушения от температуры в ПТФЭ [10]

Одним из способов модификации полимерной матрицы для различных целей может быть введение в нее сверхразветвленных или дендримерных макромолекул, в том числе с привитыми на внешний слой различными функциональными группами с целью создания сферической функциональной рабочей поверхности. Функциональные группы связаны либо непосредственно с узлом последнего слоя сверхразветвленного полимера или дендримера, либо, для обеспечения некоторой свободы

(чтобы исключить стерические затруднения), с использованием специальных удлинительных цепочек (спейсеров) между узлами внешнего слоя и каждой функциональной группой в отдельности.

При модификации дендримеров для повышения уровня реализуемой молекулярной подвижности, априори эффективно будет использование в качестве конечных групп длинных алифатических цепочек. При этом необходимо учитывать, что в топологической структуре дендримера преобладают именно концевые группы и большая часть его объема – периферийные области. Следует отметить особую роль концевых фрагментов, число которых экспоненциально возрастает с номером генерации дендримеров, – они формируют поверхность дендримеров, в значительной степени определяя взаимодействие с растворителем и другими молекулами. Число концевых фрагментов столь велико, что они вносят основной вклад в молекулярную массу и влияют на термодинамические свойства дендримеров и сверхразветвленных полимеров.

Длина спейсеров и межузловых фрагментов должна быть рассчитана или подобрана, поскольку недопустимо «замораживание» молекулярной подвижности внутри дендримера, приводящее к потере последним свойств функционального наполнителя и превращающего его в частицу, форма которой близка к сферической.

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных направлений 2. «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль» и 18. «Климатические испытания для обеспечения безопасности и защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов, конструкций и сложных технических систем в природных средах» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

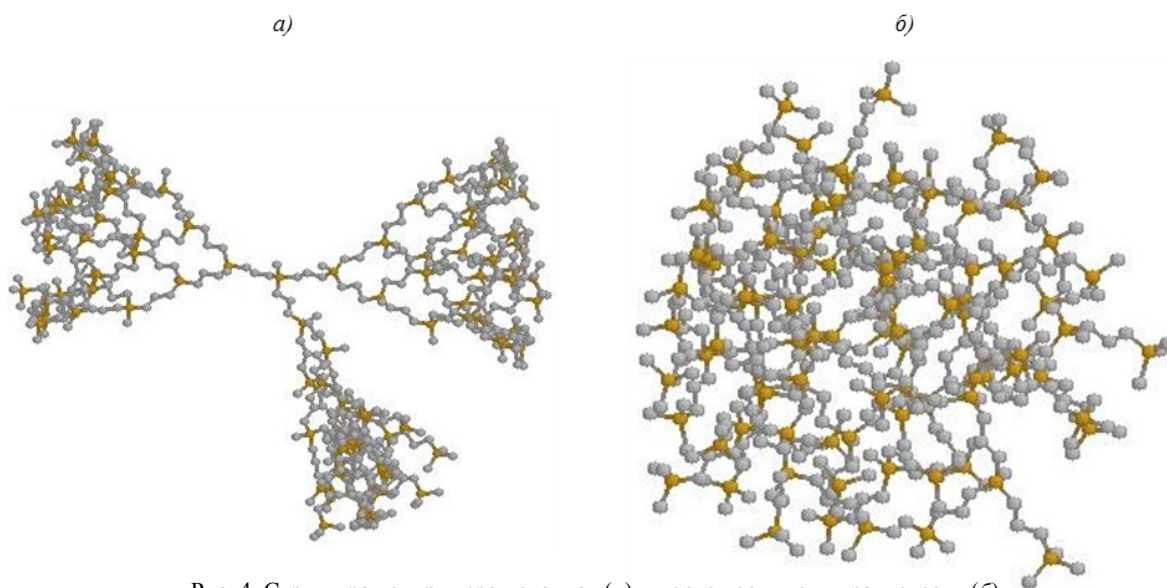


Рис. 4. Структура дендримера исходная (а) и после достижения равновесия (б)

Материалы и методы

При разработке полимерных систем с дополнительными механизмами диссипации механической энергии при низких температурах использован ряд модельных модификаторов на основе дендримерных и сверхразветвленных полимеров. Основанием для их выбора послужили результаты компьютерного моделирования, выполненные в Институте химической физики РАН. Подробное описание процесса моделирования приведено в работе [11].

Как видно из приведенных на рис. 4 структур, концевые фрагменты формируют обширную периферическую область молекулы. К концевым фрагментам могут относиться до 80% всех атомов дендримера в зависимости от номера генерации дендримеров и природы концевых групп.

Численные эксперименты проводили с помощью модифицированной программы молекулярно-динамического моделирования ПУМА. Шаг интегрирования был равен 0,001 пикосекунды (пс), а протяженность отслеживаемого в эксперименте после установления равновесия участка траектории, как правило, составляла несколько сотен пикосекунд. Структурные параметры вычисляли через каждые 0,2 пс и затем усредняли по последним 100 пс равновесного участка траектории.

Анализ проведенных численных экспериментов в ИФХ РАН им. Н.Н. Семенова [11–14] по молекулярно-динамическому моделированию карбосилановых дендримеров с различной функциональностью узлов показал, что наиболее перспективными с точки зрения возможного практического применения являются дендримеры разреженной структуры с трехфункциональным ядром дендримера и двухфункциональными узлами ветвления.

Для оценки внутримолекулярной динамики дендримеров выбрана частота конформационных переходов, которая характеризует конформацион-

ную подвижность различных звеньев. Рассчитывали среднее за 100 пс число транс-гош переходов, при этом усреднение проводили по всему равновесному участку траектории (от 500 до 1000 пс) и по всем углам, расположенным на одинаковом топологическом расстоянии от центра дендримера. Учитывали только такие переходы, которые в новой конформации находились не менее 2 пс.

Как оказалось, частота конформных переходов у внутренних звеньев дендримера практически не зависит от длины и объема концевых фрагментов, однако наблюдается заметное возрастание частоты переходов на концевых фрагментах. В связи с тем, что периферия молекул образуется в основном концевыми фрагментами, локальная подвижность дендримеров концентрируется именно на периферии [12]. Такое распределение подвижности сохраняется в широком температурном интервале. В наибольшей степени это проявляется при наличии длинных концевых фрагментов (рис. 5).

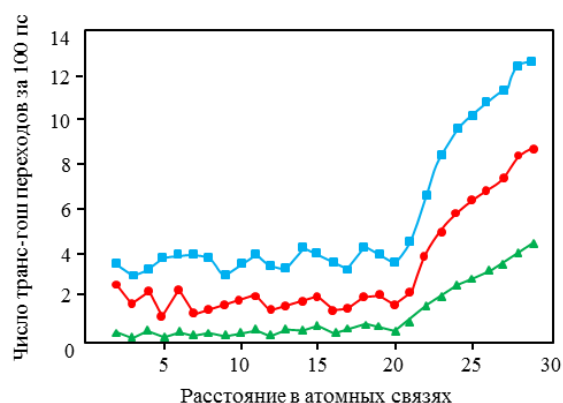


Рис. 5. Внутримолекулярная подвижность дендримера пятой генерации с децильными концевыми группами на различном удалении от центрального атома при температурах 600 (■), 500 (●) и 400 К (▲)

Значения энергии активации, определенные из зависимости Аррениуса, подтверждают локальный характер подвижности в периферийной области дендримера.

Достигнутый в настоящее время существенный прогресс в области синтеза дендритных или каскадных полимеров как регулярного строения (дендримеры), так и их ближайших нерегулярных аналогов (сверхразветвленные полимеры) самой разнообразной химической природы позволяет проверить изложенные ранее модельные построения. Это представляется тем более важным потому, что сложившиеся представления о комплексе отличительных свойств данного класса полимеров уже позволили предложить широкий круг областей их возможного практического применения. Тем не менее, несмотря на значительные успехи в области синтеза дендритных полимеров, потенциал их практического использования до настоящего времени в полной мере не реализован. Этому есть несколько причин, одна из которых – необходимость подробного исследования физических свойств, а другая – сложность синтеза дендримерных систем. В этом отношении исследование природы и интенсивности молекулярных движений в нерегулярных разветвленных дендритных полимерах представляет несомненный интерес, поскольку использование вместо дендримеров сверхразветвленных макромолекул будет в значительной степени проще и дешевле. Однако для оценки возможности такой замены (в плане их дальнейшего использования) первостепенное значение будет иметь установление особенностей или отличий молекулярной подвижности. Тем не менее указанный класс дендримерных систем (и особенно аналогичных им по свойствам сверхразветвленных систем) перспективен для создания полимеров со специальными свойствами в области низких и сверхнизких температур.

Результаты

Оценку диссипативных свойств материалов с целью проверки теоретических представлений проводили с использованием метода динамического механического анализа.

Ранее, в работе [15] рассмотрены особенности образования областей диссипации механической энергии в области низких температур на примере: полиаллилкарбосиланового дендримера пятой генерации регулярного строения (ДКС); его нерегулярного аналога – сверхразветвленного карбосилана (СКС) и модифицированного сверхразветвленного карбосилана с двумя децильными алифатическими концевыми группами на внешних центрах ветвления (СКС-БД).

Изменение структуры от *a* к *б* моделирует изменение плотности внутримолекулярной упаковки, а при переходе от *б* к *в* – изменение химического строения периферийной части дендритной макромолекулы (рис. 6). Указанные системы

синтезированы в лаборатории синтеза элементо-органических полимеров ИСПМ РАН в лаборатории академика РАН А.М. Музафарова [16, 17].

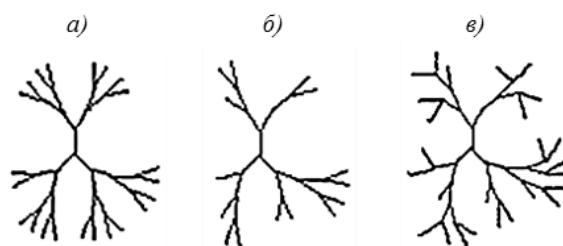


Рис. 6. Структуры исследованных дендритных систем

Динамические механические измерения проводили на образцах, содержащих 20% (по массе) исследуемого полимера, помещенного в аморфную полистирольную матрицу. Смеси полимеров с полистиролом готовили из разбавленных растворов в совместном растворителе с последующим замораживанием растворов, сушкой и горячим прессованием смеси в монолитные пленки.

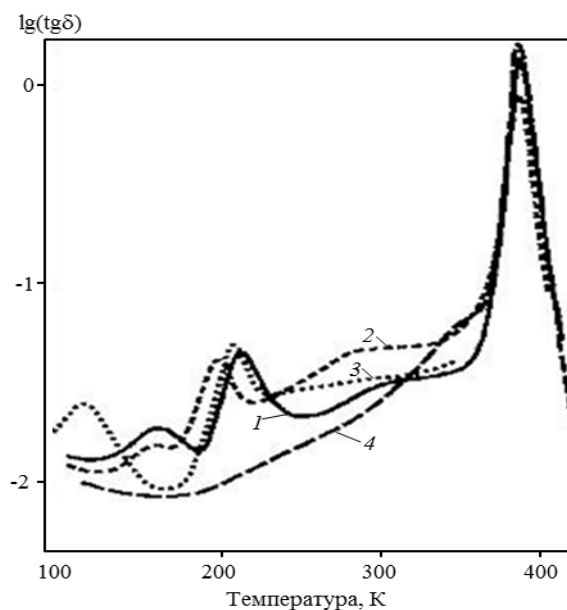


Рис. 7. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ для образцов из полиаллилкарбосилана (1), сверхразветвленного карбосилана (2), модифицированного карбосилана (3) и полистирола (4)

Из данных, представленных на рис. 7, следует, что наиболее интенсивный релаксационный переход в спектре механических потерь при температурах 380–390 К в композициях соответствует расстекловыванию полистирольной матрицы и совпадает с максимумом пика потерь чистого полистирола, что свидетельствует о практически полной несовместимости компонентов в смеси. Полистирольная матрица не имеет собственных релаксационных переходов в интервале температур

100–250 К, поэтому наблюдаемые на рис. 7 два низкотемпературных перехода являются характеристиками исследуемых разветвленных полимеров. Температура максимумов в спектрах диэлектрических потерь для этих переходов зависела от частоты эксперимента, что однозначно указывает на релаксационный характер регистрируемых переходов. При этом более высокотемпературному переходу для всех образцов соответствует наибольшая интенсивность пика потерь $\text{tg}\delta$ и наиболее значительное снижение значения динамического модуля упругости E' .

Проведенная в работе [15] оценка значений кажущейся энергии активации $E_{\text{акт}}$, предэкспоненциального множителя f_0 позволила сделать вывод о типе релаксационного процесса. Рассчитанные для высокотемпературных переходов значения $E_{\text{акт}}$ и f_0 близки между собой для всех исследуемых образцов и составляют 90 ± 10 кДж/моль и 10^{26} соответственно. Для низкотемпературных переходов найдены следующие значения: $E_{\text{акт}} = 35 \pm 5$ кДж/моль – для образцов ДКС и СКС; 20 ± 5 кДж/моль – для СКС-БД; $f_0 = 10^{14}$ – для всех образцов.

Высокие значения кажущейся энергии активации, аномально высокие значения предэкспоненциальных множителей и существенное падение значения динамического модуля упругости позволяют – в соответствии с общепринятыми критериями – отнести наблюдаемые в исследуемых полимерах высокотемпературные релаксационные переходы к переходам α -типа (стеклование). Наблюдаемые низкотемпературные переходы, в свою очередь, отвечают всем критериям (более низкие энергии активации, приемлемые значения предэкспоненциального множителя, небольшие изменения динамического модуля упругости), характерным для релаксационных переходов β -типа (вторичные переходы).

Обнаруживаемые различия в характеристиках релаксационных процессов носят для исследованных полимеров скорее качественный, чем количественный характер. Так, размораживание молекулярной подвижности в области α -перехода происходит по температурной шкале раньше для образца СКС (низкая плотность внутримолекулярной упаковки), чем для образца ДКС (высокая плотность упаковки). Образец с модифицированными периферийными группами (СКС-БД) занимает промежуточное положение между дендримером регулярного строения (ДКС) и его сверхразветвленным аналогом (СКС). В области вторичного релаксационного перехода прививка по концевым группам подвижных алифатических «хвостов» (СКС-БД) приводит к значительному снижению температуры перехода, по сравнению с немодифицированным вариантом (ДКС или СКС).

Для полимеров дендритного строения размораживание сегментальной подвижности, в силу топологических особенностей дендритной структу-

ры, вовсе не означает появления заметной трансляционной подвижности ее фрагментов. Для этого необходимо, чтобы трансляционной подвижностью обладала дендритная макромолекула как целое. Очевидно, что такой процесс в дендритных макромолекулах возможен только при размораживании сегментальной подвижности материала полимерной матрицы. В связи с этим спектр молекулярной подвижности в кремнийорганических макромолекулах дендритного строения определяется их химической структурой и включает как минимум три процесса: вторичный релаксационный процесс, стеклование и трансляционную подвижность дендритной макромолекулы как целого – а это уже целый набор механизмов для диссипации энергии при низких отрицательных температурах.

Обсуждение и заключения

Полученные экспериментальные данные о релаксационных свойствах ПМ хорошо согласуются с выводами, сделанными в ходе выполнения численного моделирования. Основной переход для дендритных и сверхразветвленных макромолекул происходит при температурах от 190 (для сверхразветвленного СКС) до 220 К (для ДКС). Этот же переход для СКС-БД находится при температуре 210 К. Очевидно, в данном случае находят свое подтверждение вывод о влиянии внутримолекулярной плотности дендритных и сверхразветвленных молекул на уровень реализуемой в них ротационной подвижности. Самая высокая температура перехода у дендримера, у которого регулярная бездефектная структура, самая низкая – у СКС, сверхразветвленная структура которого существенно более рыхлая по сравнению со структурой ДКС. Децильные «хвосты» у карбосилана СКС-БД достаточно эффективно «нивелируют дефекты упаковки», вследствие чего молекулярная подвижность в таком сверхразветвленном полимере развивается при температурах, близких к температуре соответствующего перехода в ДКС. Наблюдаемые для этих полимеров низкотемпературные переходы при температурах 120–170 К обусловлены подвижностью концевых групп, которых в подобных системах очень много. Очевидно, что подвижность децильных групп выше, чем аллильных окончаний в случае разветвленных полимеров вариантов ДКС и СКС.

Наиболее же существенным результатом применения способа модификации полимерной матрицы является то, что ее температура стеклования не изменилась. Таким образом, приведенные данные показывают, что введение сверхразветвленных компонентов в полимерную систему позволяет создать эффективные механизмы для диссипации механической энергии при низких и экстремально низких температурах, в том числе в тех полимерных системах и тех температурных областях, где их раньше не наблюдалось.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 7–17.
3. Бузник В.М., Каблов Е.Н., Кошурина А.А. Материалы для сложных технических устройств арктического применения // *Научно-технические проблемы освоения Арктики*. М.: Наука, 2015. С. 275–285.
4. Платонов М.М., Шульдешов Е.М., Нестерова Т.А., Сагомонова В.А. Акустические полимерные материалы нового поколения (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №4. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.01.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-9-9.
5. Соколов И.И., Раскутин А.Е. Углепластики и стеклопластики нового поколения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №4. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.01.2017).
6. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Y. Prospects of using carbonaceous nanoparticles in binders for polymer composites // *Nanotechnologies in Russia*. 2013. Vol. 8. No. 3–4. С. 163–185.
7. Деев И.С., Каблов Е.Н., Кобец Л.П., Чурсова Л.В. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №7. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.01.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.
8. Алдошин С.М., Бадамшина Э.Р., Каблов Е.Н. Полимерные нанокомпозиты – новое поколение полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками // *I Международный форум по нанотехнологиям «Роснанотех 08»*: сб. тез. докл. науч.-технологич. секций. 2008. С. 385–387.
9. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. М.: Химия, 1991. 342 с.
10. Vincent P.I. Impact strength and mechanical losses in thermoplastics // *Polymer*. 1974. Vol. 15. No. 2. P. 111–117.
11. Mazo M.A., Zhilin P.A., Gusarova E.B., Sheiko S.S., Balabaev N.K. Computer simulation of intramolecular mobility of dendrimers // *Journal Molecular Liquids*. 1999. Vol. 82. No. 2–3. P. 105–116.
12. Мазо М.А., Шейко С.С., Перов Н.С., Гусарова Е.Б., Балабаев Н.К. Молекулярно-динамическое моделирование структуры карбосилановых дендримеров // *Известия Российской академии наук. Сер.: Физическая*. 1997. Т. 61. №9. С. 1728–1732.
13. Mazo M.A., Perov N.S., Gusarova E.B. et al. The influence of the chemical structure of terminal fragments on the spatial-dynamic organization of dendrimers // *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2000. Vol. 74. Suppl. 1. P. S52–S58.
14. Мазо М.А., Шейко С.С., Перов Н.С., Гусарова Е.Б., Балабаев Н.К. Молекулярно-динамическое моделирование внутримолекулярной подвижности дендримеров // *Известия Российской академии наук. Сер.: Физическая*. 1998. Т. 62. №6. С. 1098–1102.
15. Перов Н.С., Мартиросов В.А., Гриценко О.Т. и др. Молекулярная подвижность в кремнийорганических макромолекулах дендритного строения // *Доклады Академии наук*. 2000. Т. 372. №1. С. 1–4.
16. Игнатьева Г.М., Ребров Е.А., Мякушев В.Д. и др. Универсальная схема синтеза кремнийорганических дендримеров // *Высокомолекулярные соединения Сер.: А*. 1997. Т. 39. №8. С. 1302–1310.
17. Музафаров А.М., Горбацевич О.Б., Ребров Е.А. и др. Кремнийорганические дендримеры. Объемнорастущие карбосиланы // *Высокомолекулярные соединения. Сер.: А*. 1993. Т. 35. №11. С. 1867–1872.