

DOI: 10.12737/article_5a27cba0904cd3.84567882

¹Матвеева Л.Ю., д-р техн. наук, проф.,²Ястребинская А.В., канд. техн. наук, доц.¹Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет²Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ВЗАИМОСВЯЗЬ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

karanna1@mail.ru

Рассматривается проблема зависимости свойств полимерных композиционных материалов от надмолекулярной структуры термореактивных связующих на примере эпоксидных смол. Показано, что свойства полимерных композиционных материалов связаны с дефектами надмолекулярной структуры связующих. Приведена соответствующая классификация структурных дефектов полимерных композиционных материалов. Сделано предположение и приводятся сведения о том, что большую роль в создании композиционных материалов повышенной прочности и надежности имеет упаковка полимерных макромолекул, и, особенно, первичный структурный наноразмер. При этом, чем меньше дефектов в упаковке макромолекул, тем прочнее и надежнее полимерный композиционный материал. Добавки, обеспечивающие упаковку макромолекул с меньшей дефектностью, повышают эксплуатационные характеристики композиционных полимерных материалов.

Ключевые слова: полимеры, реактопласты, композиты, надмолекулярная структура, модификаторы, дефекты структуры.

Введение. В развитии науки о полимерных композиционных материалах в настоящее время происходит существенный прорыв в связи с новыми возможностями нанотехнологий, а именно, возможностями регулирования надмолекулярной структуры полимерных связующих и композитов на нано уровне. Применение методов наномодифицирования позволяет упорядочивать надмолекулярную структуру полимерных связующих на первичном структурном уровне и снижать, в конечном счете, дефектность общей структуры получаемого композиционного материала. Снижать структурную дефектность важно при получении долговечных строительных полимерных композиционных материалов с заданными свойствами.

Ранее уже нами упоминалось о том, что прогресс в развитии строительных полимерных композиционных материалов возможен при условии понимания механизмов структурообразования и роли надмолекулярных структур в итоговом комплексе свойств полимерных композиционных материалов.

Под надмолекулярной структурой полимерных материалов принято понимать взаимное расположение в пространстве структурных элементов – фрагментов цепей макромолекул, звеньев, молекулярных кластеров (глобул, кристаллитов, доменов), образующих макроскопическое полимерное вещество. При этом важная роль принадлежит использованию эффективных приемов регулирования надмолекулярной структуры, осо-

бенно, на первичных уровнях упаковки макромолекул. Знания механизмов структурообразования и используемые при этом методики являются необходимыми при проектировании долговечных строительных материалов с требуемым комплексом заданных свойств [1–3]. Установление основных закономерностей в цепи: «состав – структура/модификация – технология получения материала – свойства» являются главенствующими и определяют цель и содержание работы.

Основная часть. По современным представлениям самоорганизацию полимерной материи следует рассматривать как набор постепенно усложняющихся структурных элементов. Изменение структуры одного элемента связано с изменениями свойств и поведения остальных структурных образований. В сложной упаковке макромолекул термореактивных полимеров не всегда явно проявляется дискретный характер поведения сложного по структуре полимерного материала. При воздействиях внешних факторов в процессе эксплуатации надмолекулярная структура подвергается изменениям и перестраивается. При этом возможно, что перестройка отдельных уровней структуры протекает относительно независимо. В тех случаях, когда возможности одного структурного уровня полностью исчерпываются, происходит реорганизация последующих уровней [3, 4].

О дискретности перестройки структурных уровней свидетельствуют данные характера величин деформационных разрушений, ранее наблюдаемых и описанных Г. М. Бартевым [5–

8]. Дискретный спектр размеров субмикротрещин и микротрещин был установлен и описан также рядом других исследователей [9, 11, 12].

Проведенные исследования микромеханики разрушения полимерных материалов методами малоуглового рентгеновского рассеивания показали, что под нагрузкой в слабых местах структуры быстро возникают субмикротрещины размерами до 10 нм. По своим размерам они совпадают с размерами первичных молекулярных структур. Но разрушающими композиционный полимерный материал являются не субмикротрещины, а гораздо более большие по размерам микротрещины. Трещины микронных размеров и более крупные – растут при внешних нагрузках, сливаются между собой и приводят к разрушению материала [3, 4].

Согласно А. Петерлину зародышами микротрещин являются границы первичных структур и дефекты, находящиеся на стыках последующих структурных уровней. Это наиболее слабые места надмолекулярных структур [8]. Дефекты структуры могут вызываться разными причинами: геометрическими причинами, например, стерическими затруднениями, пространственной неупорядоченностью; при этом геометрические дефекты могут иметь различные размеры в зависимости от уровня структуры; термодинамическими причинами – вследствие термодинамической неустойчивости образований (группировок и кластеров) и флуктуаций на разных структурных уровнях.

Очевидно, что чем выше структурный уровень (более дальнего порядка), тем он более дефектный, т.к. имеет место накопление и суммирование дефектов.

Дефекты, образованные кинетическими причинами, образуются в том случае, если скорость релаксационных процессов меньше скорости формирования структурных элементов.

Об относительно упорядоченной ступенчатой структуре терморезактивных полимеров свидетельствуют экспериментальные данные измерений механических, электрических и некоторых других свойств. Измерение характеристик и свойств терморезактивных полимеров свидетельствует о том, что в их структуре сохраняются не только структурные элементы размерами в десятки ангстрем, но и более крупные структурные элементы [4, 9].

Ранее нами был отмечен дискретный характер изменения характеристик полимерных материалов и композитов при исследовании механических свойств в зависимости от изменения скорости нагружения материала [4, 10]. Замечено, что при плавном увеличении скорости нагружения в сериях испытаний образцов на определение

предела прочности при растяжении и сжатии был установлен ступенчатый характер изменения соответствующих характеристик [4, 10–12]. Эту особенность мы связываем с проявлением дискретного характера деформирования структурных элементов различных уровней упаковки макромолекул и связанными с ними определенными структурными несовершенствами (дефектами).

Полимерное макромолекулярное вещество не может быть совершенным по своей структуре вследствие громоздкости макромолекул, имеют место различные нарушения упаковки, обусловленные рядом указанных выше причин: геометрического, термодинамического и кинетического характера. Таким образом, можно предположить, что различным факторам воздействия могут соответствовать определенные «слабые» места различных структурных уровней.

Предлагаемая классификация структурных дефектов упаковки макромолекул терморезактивных полимеров представлена в табл. 1; при этом можно выделить как минимум 4 структурных уровня и соответствующие им несовершенства в упаковке макромолекул, т.е. дефекты структуры [3, 4] (табл. 1).

Основной концепцией при проектировании долговечных полимерных материалов и композитов с повышенными эксплуатационными характеристиками должен стать учет дефектности структурных элементов в упаковке полимеров, т.е. структурных дефектов различного уровня.

Снижать дефектность структуры и воздействовать на структурную упаковку макромолекул полимеров возможно вполне целенаправленно. При проектировании композитных материалов с заданными свойствами необходимо научиться связывать структурную дефектность с внешними факторами воздействия на полимерную материю.

При использовании модифицирующих структурирующих или упрочняющих добавок следует использовать такие модификаторы надмолекулярной структуры, действие которых распространяется на определенный заранее структурный уровень (табл.2).

В связи с развитием методов нанотехнологии в последнее время стало возможно управлять структурообразованием полимерных макромолекул на наноуровне. Очевидно, что в свете данных представлений первичный структурный уровень (наноуровень) образований имеет важнейшее значение, поскольку от его дефектности зависит вся последующая упаковка макромолекул и дефектность последующих структурных элементов. На первый план применения методов наномодифицирования выходит проблема диспергирования и распределения в массе полимерного

материала нанодобавок – частиц наноразмерного диапазона: однослойные и многослойные угле-

родные нанотрубки, фуллерены и фуллереноидные частицы, нановолокна и микрочастицы нанослойных глин (монтмориллонит и др.).

Таблица 1

Классификация структурных дефектов упаковки макромолекул терморезактивных полимеров в зависимости от размеров структурных элементов

Структурный уровень	Дефекты упаковки макромолекул	Размерность дефектов
I	Дефекты ближнего порядка (нанодефекты), связанные с нарушением конформаций в расположении отдельных фрагментов полимерной цепи и ее первичной укладкой, асимметрия и пропуски образования узлов пространственной сетки; размеры дефектов соизмеримы со структурными элементами начального (первичного) структурного уровня упаковки макромолекул.	10–100 нм
II	Дефекты глобулярного порядка при нарушениях упаковки глобул, свернутых в конгломераты или клубки длинных участков полимерных цепей, дефекты их взаимного расположения, сконцентрированные по границам раздела глобулярных образований, также дефекты, образованные концами цепей и свободными (неупакованными) частями макромолекул, проходными цепями и макромолекулами низкой молекулярной массы. Размеры дефектов соизмеримы с размерами глобулярных образований.	100–1000 нм
III	Дефекты, связанные с асимметрией и нарушениями кластерных ассоциатов, пачек, домен и прочих объемных структур более высокого уровня в результате внутренних напряжений, а также дефекты на границах этих структурных элементов	0,1–10 мкм
IV	Макродефекты надмолекулярной структуры композита или изделия в целом – нерегламентированные микро- и макропоры, посторонние включения, микро- и макротрещины в результате внутренних напряжений и т.п.	10–100 мкм

Рядом публикаций показано, что имеются весьма удачные попытки существенно улучшить свойства полимерных материалов путем наномодифицирования углеродными наночастицами, фуллеранами и другими наномодификаторами [13, 14, 17, 18].

Традиционные модификаторы терморезактивных полимеров – термопласты и олигомерные системы (каучуки и эластомеры) достаточно сложно распределить соответствующим образом в объеме полимерной матрицы, т.е. с помощью этих модифицирующих добавок практически невозможно воздействовать на наноуровень. Действие этих модификаторов проявляется, как правило, на микроуровне и создает возможность улучшения физико-механических характеристик при статических и динамических нагрузках полимерных композитов. При внешних критических нагрузках каучуки и эластомеры, образуя самостоятельную фазу в терморезактивной (эпоксидной) матрице, не позволяют срастаться и распространяться «большим» макротрещинам, ответственным за механическое разрушение полимера. Рост макротрещин останавливается демпфирующими микро- и макрочастицами.

В то же время, для упорядочивания молекулярной структуры на наноуровне необходимо использовать наноструктурные модификаторы, т.е. добавки, которые следует диспергировать до

наноразмерных частиц и равномерно распределять в матрице полимера. Разумеется, это является непростой технологической задачей. К примеру, таким требованиям удовлетворяют молекулы жидких органосиланов и силоксанов при условии их диспергирования в жидкофазной полимерной матрице с помощью ультразвука [14–18]. Опыт показывает, что органосиланы и органосилоксаны в малых количествах хорошо совмещаются с большинством полимеров в расплавах или в растворах [10, 11, 16–18].

Органические силаны и силоксаны – достаточно инертные химические соединения. Чаще всего они не вступают в химическое взаимодействие с молекулами полимерного связующего. В процессе формирования надмолекулярных структур полимера эти добавки облегчают конформационные повороты и обеспечивают большую подвижность фрагментов макромолекулярных цепей, а сами добавки вытесняются в зоны локального беспорядка, концентрируясь в дефектах и пустотах структуры. Таким образом мономолекулярные соединения оседают на первичном структурном уровне – наноуровне полимерной материи. Первичный уровень является наименее дефектным, и он ответственен за химические и физико-химические процессы, происходящие в полимере: старение, термоокислительная деструкция, фотодеструкция, воздействие газообразных и жидких сред и др.

Таблица 2

Связь структурных уровней упаковки макромолекул термореактивных полимеров со свойствами композитов

Наименование структурного уровня	Модификаторы, добавки	Структурные элементы и дефекты структуры	Характеристики и свойства композитов
I Субмикроскопический уровень (молекулярный, наноуровень)	Мономолекулярные вещества или наночастицы, диспергированные методами нанотехнологии	Цепи и фрагменты цепей полимеров. Структура определяется упаковкой и укладкой отдельных цепей и фрагментов с размерами образований до десятков нм – наноструктура	Химическая, физико-химическая и радиационная и УФ- стойкость, старение, стойкость к термоокислительной деструкции
II Мезоскопический уровень (топологический, кластерный)	Легирующие микродобавки и олигомеры, вводимые жидкофазными методами	Глобулярные кластерные образования, межглобулярные границы, контактные зоны между пачечными структурами полимера, мезопоры, субмикротрещины	Твердость, микротрещиностойкость, диффузионные свойства, газо- и водопроницаемость, теплостойкость, биостойкость
III Надмолекулярный уровень (образование ассоциатов, доменов и пачек)	Микроразмерные частицы и добавки, наполнители, полимеры, эластомеры, каучуки и т.д.	Посторонние включения между доменами и пачками, нарушающие их структурное объединение: микрочастицы, (цемент, минеральная пыль, «аэросил», микросферы и т. п.)	Модуль упругости, модуль сдвига, хрупкость, ползучесть, капиллярное водопоглощение, морозостойкость
IV Макроскопический уровень (композит или изделие)	Порошкообразные наполнители и добавки, вносимые обычным способом. Структура композита во многом определяется технологией изготовления изделий и внесения добавок	Нерегламентированные включения, дефектные зерна наполнителей, микро- и макропоры, микро- и макротрещины	Механические характеристики: прочность, износостойкость, стойкость к статическим и динамическим нагрузкам, удару, истиранию и др.

По массе структурные модификаторы наноуровня должны вводиться в таких же примерно количествах, как, например, антиоксиданты, светостабилизирующие добавки и т.п., т.е. от 0,5 до 2,5 % масс.

Было изучено действие кремнийорганических жидких модификаторов – силанов и силосанов на надмолекулярную структуру эпоксидного связующего на основе дианового олигомера ЭД-20. С помощью сканирующего электронного

микроскопа обнаружены упорядоченные образования частиц глобулярного типа в эпоксидной матрице, отвержденной полиэтиленполиамином (ПЭПА) при комнатной температуре. Модификация эпоксидной матрицы силосанами приводит к образованию в большей степени упорядоченной надмолекулярной структуры, содержащей значительно меньше пор, микротрещин и структурных дефектов (рис. 1).

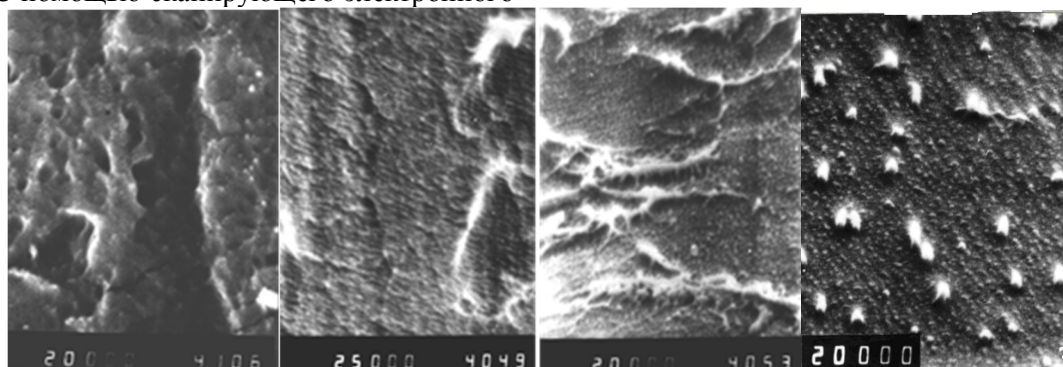


Рис. 1. Электронные микрофотографии структуры полимерной матрицы на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и ПЭПА; слева направо: немодифицированная, увеличение $\times 20000$ крат; модифицированная 1% масс. органосилоксаном, увеличение $\times 25000$ крат; модифицированная силосановыми (СКТН и СКН) каучуками, увеличение $\times 20000$ крат

Структура полимерного композиционного материала определяется в основном технологией его изготовления и использованием модифицирующих (структурирующих) добавок. Макроструктура материала зависит от комплекса технологических факторов, внешних воздействий, а также предшествующих условий ее формирования. Характеристики и эксплуатационные свойства полимерных композитов зависят от сформированной надмолекулярной структуры и уровня ее дефектности.

Выводы. Предложена классификация структурных уровней надмолекулярных образований и дефектов структуры полимерных композиционных материалов на основе терморезистивных связующих. Структурные дефекты сопоставлены с физическими и химическими свойствами композиционных материалов. Определены методы воздействия на различные структурные элементы с целью снижения напряжений и структурной дефектности.

Для формирования структуры с меньшим количеством дефектов на первичном (наноуровне) рекомендовано использовать наноструктурные модификаторы и технологические методы нанодиспергирования (например, ультразвук).

Дефектность надмолекулярных структурных элементов упаковки полимерных терморезистивных связующих и композитов можно регулировать жидкими кремнийорганическими добавками. Снизить уровень внутренних напряжений в полимере при отверждении, уменьшить дефектность надмолекулярных структур на микро- и макроуровне, повысить трещиностойкость и физико-механические характеристики позволяет модификация терморезистивных полимеров жидкими каучуками и олигомерами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Патуроев В.В. Полимербетоны. М.: Стройиздат, 1987. 286 с.
2. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Химмлер К.Г. Полимерные композиционные материалы в строительстве. Под ред. В.И. Соломатова. М.: Стройиздат. 1988. 312 с.
3. Матвеева Л.Ю., Орлова Н.В. Направленное регулирование надмолекулярной структуры полимерных связующих и композитов с учетом ее иерархии. Архитектура – строительство – транспорт // Мат-лы 71-й научн. конф. [в 3 ч.]. Ч. I. Архитектура и строительство; СПбГАСУ. СПб., 2015. С. 128–136.
4. Огрель Л.Ю. Повышение эффективности строительных полимерных композитов, эксплуатируемых в агрессивных средах: дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05. БГТУ им. В.Г. Шухова. Белгород, 2006. 414 с.

5. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984. 280 с.
6. Бартенев Г.М., Каримов С.Н., Нарзуллаев Б.М., Цой Б., Шерматов Д. Спектр времен долговечности полимерных пленок // Высокомолекулярные соединения. 1982. Т. 24. Сер. А. № 9. С. 1981–1985.
7. Bartenev G.M., Karimov S.N., Šermatov D. Gesetzmäßigkeiten und Natur des Bruchs von Polyethylenterephthalatfolien // Acta Polymerica. 1983. V. 34. Issue 1. P. 44–47.
8. Петерлин А. Механические свойства и фибриллярная структура. Сверхвысокомолекулярные полимеры. Л.: Химия. 1983. С. 205–240.
9. Васильева О.Г., Никулина Л.П., Готлиб Е.М., Артеменко С.Е., Овчинникова Г.П. К вопросу о структурообразовании в модифицированных эпоксидных полимерах // Пластмассовые массы. 2001. № 3. С. 28.
10. Ястребинская А.В. Модифицированный конструкционный стеклопластик на основе эпоксидных олигомеров для строительных изделий: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / А.В. Ястребинская, БГТУ им. В.Г. Шухова. Белгород, 2004. 152 с.
11. Матвеева Л.Ю., Ястребинская А.В. Эксплуатационные характеристики эпоксидного связующего для конструкционного стеклопластика / Актуальные проблемы архитектуры и строительства. // Мат-лы V Международной конференции. Часть 1. 25-28 июня. Санкт-Петербург. 2013. С.348–351.
12. Allen R.C., Mandelkern L. Supermolekular structure of poly(ethyleneoxide) fractions // Polymer Science. Polym.Phys. Ed. 1982. V. 20. P.1465–1484.
13. Бурункова. Ю. Э., Семьина С. А., Капорский Л.Н., Левичев В.В. Наномодифицированные оптические акрилатные композиты // Оптический журнал. 2008. Т.75. № 10. С.54–58.
14. Амиров Р.Р, Амирова Л.М., Беззаметнов О.Н., Горбачук В.В. Получение и свойства древесно-наполненных композитов на основе наномодифицированных полипропиленов различных марок // Ученые записки Казанского университета. Сер. Естественные науки. 2012. Т 154. №4. С. 71–79.
15. Комаров С. М. Искусственные объекты наномира. // Химия и жизнь. 2000. № 5. С. 10–17.
16. Строкова В.В. Огрель Л.Ю., Ли Яхо, Занг Баоде Наследование полимерными композитами структур наноразмерных неорганических наполнителей // Строительные материалы. 2009. № 9, С. 75–76.
17. Огрель Л.Ю., Строкова В.В., Чеботарева Е.Г., Владимирова В.А. Наномодифицированные

эпоксидные связующие с повышенными характеристиками // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2009. №3. С. 120–124.

18. Матвеева Л.Ю., Брацыхин Ю.Ю., Солодкий В.В. Разработка методов получения наномодифицированных каучуковых композитов и наноструктурированных резин для эксплуатации

в условиях низких температур // Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития. Гродно, Республика Беларусь: Изд-во Гр ГУ им. Я. Купалы, 2012. С. 75–78.

Информация об авторах

Матвеева Лариса Юрьевна, доктор технических наук, профессор.

E-mail: lar.ma2011@yandex.ru

Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет.

Россия, 190005, Санкт-Петербург, 2-я Красноармейская ул., д. 4

Ястребинская Анна Викторовна, кандидат технических наук, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности.

E-mail: karanna1@mail.ru,

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в октябре 2017 г.

© Матвеева Л.Ю., Ястребинская А.В., 2017

Matveeva L.Yu., Yastrebinskaya A.V.

DIRECTED REGULATION OF THE SUPRAMOLECULAR STRUCTURE OF POLYMER BINDERS AND BUILDING COMPOSITES ON THEIR BASIS

In article the problem of the directed regulation of properties by modification of supramolecular structure polymeric binding and composites is discussed. Management of structurization of polymers and introduction of the modifying additives need to be carried out taking into account concrete structural levels. Characteristics of polymeric materials are connected with defects of structure which also have the corresponding classification presented in article. At design of composite materials with the set properties it is desirable to coordinate it to the concrete destroying influence factor, using such modifiers of structure which operation extends to this structural level. The great value in hardening and regulation of strength characteristics has primary structural level (nanolevel) of supramolecular educations.

Keywords: *polymers, reaktoplasta, composites, supramolecular structure, modifiers, defects.*

Information about the authors

Matveeva Larisa Yuryevna, PhD, Professor.

E-mail: lar.ma2011@yandex.ru

Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering

Russia, 190005, St. Petersburg, 2-nd Krasnoarmeiskaya St. 4.

Yastrebinskaya Anna Viktorovna, PhD, Assistant professor.

E-mail: karanna1@mail.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in October 2017

© Matveeva L.Yu., Yastrebinskaya A.V., 2017