

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СТРУКТУРУ
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПЭТФ**

В. В. Решетняк, к. т. н., В. Е. Ваганов, к. т. н., доц., Е. В. Нефедова

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых.

Снижение воспламеняемости и горючести полимеров и созданий пожаробезопасных материалов, в первую очередь применяемых в качестве строительных материалов - актуальная и сложная проблема, на решение которой направлены многочисленные работы последних 50 лет [1]. При горении полимерных материалов внутри и на поверхности конденсированной фазы имеет место сложные физико-химические процессы, фазовые переходы термо и термоокислительное разложение, образование новых фаз. Таким образом, горение полимеров включает совокупность различных физико-химических процессов, в результате которых исходное вещество превращается в нагретые до высокой температуры продукты сгорания.

В последнее время все большее внимание уделяется вопросу создания полимерных нанокомпозитов, использующих в качестве наполнителя наночастицы слоистых силикатов, углеродные нановолокна (УНВ) и нанотрубки (УНТ), а так же комбинации наночастиц, которые способствуют снижению горючести композитов, не ухудшая их механических свойств [2, 3].

Результаты исследования механизма снижения пожарной опасности полимерных нанокомпозитов представлены в работе [3]. В работе отмечена важность образования в нанокомпозите непрерывного защитного слоя сетчатой структуры. Этот защитный слой характеризуется значительно меньшим, чем исходный полимер, выделением тепла при горении, а так же выступает в роли теплового экрана, и, по предположению авторов, является первопричиной снижения горючести нанокомпозитов. В работах, посвященных композитам на основе УНТ, высказывается, в том числе, предположение о снижении горючести полимеров за счет антиоксидантных свойств используемых нанодобавок [2]. Однако фундаментальных результатов, которые бы позволили оценить степень влияния того или иного механизма на процесс горения полимерного нанокомпозита, на сегодняшний день не существует.

Целью настоящей работы является изучение структурообразующих факторов углеродных нанодобавок в полимерной матрице в контексте проблемы снижения пожарной опасности полимера. По мнению авторов, результаты исследований помогут в дальнейшем трактовать механизмы снижения горючести полимерных материалов с позиций структурного анализа, и установить способы оптимального использования нанодобавок.

На данном этапе исследования выполнен квантово-химический расчет атомной и электронной структуры системы ПЭТФ - однослойная УНТ. Диаметр УНТ составлял 1 нм, хиральность (0,10). Расчеты выполнялись с использованием некоммерческого программного пакета PC GAMESS (firefly) [4]. Как известно, проведение ресурсоемких вычислений, адекватно описывающих энергетические характеристики системы, затруднительно уже для системы размером порядка 100

частиц. В связи с этим использовались широко используемые для подобных задач допущения [5]. УНТ моделировалась фрагментом, обрезанным по длине, а молекулы полимера моделировались олигомерами. Для снижения роли граничных эффектов, оборванные связи на границах частиц замыкались атомами водорода.

Длины фрагментов подбирались эмпирически. Считалось, что в случае незначительного изменения оптимальной геометрии при уменьшении размера фрагментов, их энергетические характеристики изменятся незначительно. Оптимизация структуры выполнялась с использованием полуэмпирического метода РМ3. Согласно результатам, молекула ПЭТФ была заменена мономером, а УНТ – фрагментом, длиной 1 нм. Среднеквадратическое отклонение частиц такой системы от соответствующих частиц системы 5нм УНТ и 4-фрагментного олигомера ПЭТФ не превышало 0,03 Å. Предложенная упрощенная система состоит не более чем из 200 легких атомов, и расчеты ее энергетических характеристик *ab initio* представляют хотя и достаточно сложную, но разрешимую задачу.

Потенциал ионизации системы УНТ-ПЭТФ, рассчитанный по теореме Купманса, составляет -0,1321 а.е., что примерно в 2 раза ниже, потенциала ионизации мономера ПЭТФ, а сродство к электрону -0,1288, т.е. примерно в 1,7 раз выше. Энергии НОМО и ЛУМО уровней системы близки соответствующим энергиям для УНТ. Это означает, что электронные свойства такой системы будут определяться электронными свойствами УНТ. Если рассматривать процесс горения как передачу электрона от молекулы горючего атому кислорода, результаты расчетов можно интерпретировать следующим образом. Энергия первого потенциала ионизации чистого ПЭТФ приблизительно соответствует 20-му потенциалу ионизации системы ПЭТФ-УНТ. Считая незначительным из-за слабого взаимодействия с УНТ изменение электронных энергетических уровней ПЭТФ, можно судить о предпочтительном окислении УНТ в системе. Такая оценка позволяет сделать вывод о том, что добавление УНТ повлечет повышение кислородного индекса системы, и преимущественный механизм их действия для снижения горючести композитов связан с антиокислительными способностями.

Малликуновский анализ заселенностей орбиталей показал, что присутствие фрагмента немодифицированной УНТ не влечет существенного изменения распределения электронной плотности в мономере ПЭТФ (табл.1).

Анализ порядков связей позволяет предположить, что термическая деструкция будет начинаться с разрыва связи между атомами с номерами 9 и 12, порядок которой минимален, и составляет 0,775 ед. Наличие УНТ приводит перераспределению электронной плотности между атомами мономера, и ведет к изменению энергий связей. При этом порядок связи между 9-м и 12-м атомами незначительно уменьшился, и составил 0,771 ед.

Представленные результаты показывают, что перераспределение электронной плотности, вызванное присутствием не модифицированной УНТ, не существенно (изменение зарядов атомов не превышает 0,01 а.е.). Этот факт позволяет предположить незначительность изменения энергий связи в ПЭТФ, и неизменность параметров его термической деструкции (энергия начала деструкции, координаты реакции, и т.п.).

Анализ заселенностей АО ПЭТФ

№ атома *	Чистый ПЭТФ	ПЭТФ+ УНТ	ПЭТФ+ УНТ-СООН	σ (УНТ)	σ (УНТ-СООН)
1	-0,131948	-0,130654	-0,116010	0,000002	0,000254
2	-0,142767	-0,142356	-0,140039	0,000000	0,000007
3	-0,402727	-0,405188	-0,409667	0,000006	0,000048
4	0,085779	0,086022	0,084803	0,000000	0,000001
5	-0,135902	-0,135501	-0,141781	0,000000	0,000035
6	0,078399	0,079164	0,074512	0,000001	0,000015
7	-0,122497	-0,121618	-0,138559	0,000001	0,000258
8	0,414981	0,413493	0,414974	0,000002	0,000000
9	-0,502827	-0,499606	-0,487832	0,000010	0,000225
10	-0,555403	-0,555341	-0,557739	0,000000	0,000005
11	0,164810	0,164709	0,171933	0,000000	0,000051
12	-0,016728	-0,022655	-0,017114	0,000035	0,000000
13	0,157993	0,167501	0,158637	0,000090	0,000000
14	0,148210	0,147059	0,146698	0,000001	0,000002
15	0,172529	0,168678	0,169085	0,000015	0,000012
16	0,388592	0,387551	0,383242	0,000001	0,000029
17	0,178224	0,176876	0,169494	0,000002	0,000076
18	0,176627	0,176220	0,193269	0,000000	0,000277
19	-0,402372	-0,404594	-0,417707	0,000005	0,000235
20	0,164687	0,164681	0,193458	0,000000	0,000828
21	0,171470	0,169913	0,153114	0,000002	0,000337
22	-0,424622	-0,424026	-0,423078	0,000000	0,000002
23	0,391656	0,391099	0,377931	0,000000	0,000188
24	0,143835	0,141807	0,140364	0,000004	0,000012
Ср. кв. откл.				0,000557	0,002243

Примечание: *нумерация атомов выполнена согласно рисунка 1.



Рис. 1. Нумерация атомов в мономере ПЭТФ.

В совместных с ЯрГУ работах равномерное распределение УНТ в матрице ПЭТФ достигалось с помощью функционализации УНТ COOH -группами. Поэтому на следующем этапе представленного квантово-химического исследования была рассмотрена углеродная нанотрубка с COOH -группой на боковой поверхности (рис.2). Исследования выполнялись по алгоритму, описанному выше.

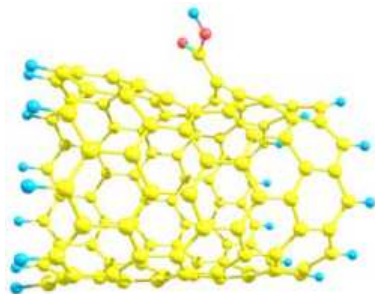


Рис. 2. Фрагмент УНТ, модифицированной COOH группой

Результаты малликовенского анализа заселенности орбиталей мономера ПЭТФ представленные в табл.1, свидетельствуют о несущественном изменении перераспределения электронной плотности. При этом, модифицированная УНТ влияет на заселенность орбиталей атомов ПЭТФ в 4 раза сильнее, чем не модифицированная (сравнение по среднеквадратическим отклонениям). Следовательно, влияние модифицированной УНТ на процесс термической деструкции полимера может быть более существенным.

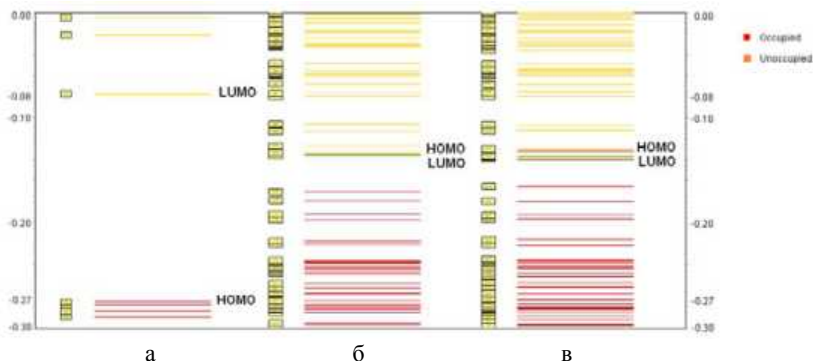


Рис.3. Энергетическая диаграмма МО вблизи НОМО и LUMO уровней ПЭТФ: а – ПЭТФ; б – УНТ- COOH ; в – ПЭТФ-УНТ- COOH

На рисунке 3 представлена энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей (МО) мономера ПЭТФ, модифицированной УНТ, и системы ПЭТФ-модифицированная УНТ, в диапазоне энергий, близких к НОМО и LUMO

уровням мономера ПЭТФ. Данные, представленные на диаграмме, убедительно показывают, что в энергетической картине МО системы ПЭТФ-УНТ определяющую роль играет УНТ. В отличие ПЭТФ, который является диэлектриком (ширина запрещенной зоны около 0,2 а.е, или около 6 эВ), система ПЭТФ-УНТ имеет металлическую проводимость (ширина запрещенной зоны - 0,004 а.е., или около -0,12 эВ). При этом несколько неожиданно, что при добавлении мономера ПЭТФ, который сам по себе является диэлектриком, ширина запрещенной зоны системы уменьшается, по сравнению с шириной запрещенной зоны УНТ (-0,0001 а.е., или примерно -0,003 эВ).

Первый потенциал ионизации ПЭТФ соответствует 24-му потенциалу ионизации системы модифицированная УНТ-ПЭТФ (оценка по теореме Купманса). Это означает, что использование модифицированных УНТ несколько эффективнее для снижения КИ материала, чем не модифицированных.

Выводы.

Результаты проведенных исследований показали, что присутствие УНТ незначительно влияет на распределение электронной плотности и порядки связей молекулы ПЭТФ, причем влияние модифицированной УНТ более существенно, чем не модифицированной. По-видимому, добавление УНТ не должно стать причиной изменения процесса термической деструкции ПЭТФ. Тем не менее, присутствие УНТ значительно влияет на энергетическую диаграмму МО системы: первому потенциалу ионизации ПЭТФ соответствует 23-й потенциал ионизации модифицированной УНТ, и 25-й потенциал ионизации системы УНТ-ПЭТФ (оценки по теореме Купманса). Этот факт свидетельствует о предпочтительном окислении УНТ в системе ПЭТФ-УНТ и возможности снижения кислородного индекса ПЭТФ путем добавки УНТ.

Использованная литература

1. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. – М.: Наука. – 1981. – 280 с.
2. Lomakin S.M. et al. The effect of multi-walled carbon nanotubes addition on the thermo-oxidative decomposition and flammability of PP/MWCNT nanocomposites // J. Mater. Sci. – 2009.
3. Kashiwagi T. Flame retardant mechanism of the nanotubes based nanocomposites. Final report. Prepared for US Department of Commerce Building and Fire Research Laboratory National Institute of Standards and Technology. – September, 2007.
4. Alex Granovsky. <http://classic.chem.msu.su/>
5. Запорожкова И.В. Углеродные и не углеродные наноматериалы и композиционные структуры на их основе: строение и электронные свойства. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2009. – 490 с.