Journal of International Scientific Publications:
Materials, Methods & Technologies, Volume 7, Part 3
ISSN 1313-2539, Published at: http://www.scientific-publications.net

RESEARCH OF INTERACTION POLYPROPYLENE WITH THE CARBON NANOTUBES SURFACE DEPENDING ON THE METHODS OF THEIR FUNCTIONALIZATION.

Victor V. Reshetnyak[1], Victor E. Vaganiv[1], Evgenia V. Nefedova[1]
[1]Alexander and Nikolay Stoletov Vladimir State University, Vladimir, Russia

Abstract

This work is devoted to the study of polymer nanocomposites with reduced flammability based on polypropylene (PP), with carbon nanotubes (CNTs) being used as additive. This research was done by density functional theory (DFT) using a software package PC GAMESS. A quantum-chemical model that characterizes the interaction of the fragments of the polymer chains (oligomers) with the filler particles surface has been proposed. The effect on the molecular structure of PP by nano-additives, the surface of which is modified by different functional groups (COOH, OH-, F-) has been studied. Results of the study allowed formulating possible mechanisms of the influence of nano-additives on the combustion parameters of nanocomposites based on PP at the molecular level. The recommendations for choice of functionalization method of CNTs in the development of polymer nanocomposites with reduced flammability has been formulated based on a comparison of different modification methods.

Key words: *carbon nanostructures, combustion of polymers, polypropylene (PP).*

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большее внимание уделяется вопросу создания полимерных нанокомпозитов пониженной горючести, использующих в качестве наполнителя наночастицы слоистых силикатов, углеродные нановолокна и нанотрубки, а так же комбинации наночастиц. Из литературы известно[1-3], что нанодобавки значительно влияют на процесс термической деструкции полиолефинов. Наработан большой объем экспериментальных данных, свидетельствующий о механизмах влияния нанодобавок на горючесть полиолефинов.

Хорошо изучены экспериментально и описаны в литературе нанокомпозиты на основе полипропилена (ПП) и многослойных углеродных нанотрубок (УНТ). В работе [4] использовались УНТ, поверхность которых была функционализирована методом газофазного азонирования. Термостабильность нанокомпозита исследовалась методом термогравиметрического анализа (ТГА) в инертной среде (аргон) и на воздухе в присутствии кислорода. Результаты, полученные в инертной среде, показали незначительный рост термостабильности (температуры начала разложения и максимальной скорости разложения) нанокомпозита, тогда как эксперименты, проведенные на воздухе, выявили общую тенденцию к стабилизации нанокомпозита (70°C). Значительный эффект был достигнут уже при добавлении 0,5 мас. % УНТ.

По результатам сравнительного анализа с нанокомпозитами на основе слоистых силикатов был сделан вывод о большей эффективности многослойных УНТ для улучшения термических свойств полиолефинов. По мнению автора, УНТ выступают в роли акцепторов радикалов, которые образуются в результате деструкции ПП. Радикально-акцепторные свойства УНТ способствуют образованию защитного карбонизированного слоя, который препятствует переходу горючих продуктов деструкции в газовую фазу. Образование карбонизированной структуры подтверждено ЭПР-измерениями.

В настоящей работе с использованием методов квантовой химии выполнено моделирование взаимодействия олигомеров ПП и фрагментов углеводородов, являющихся продуктами термической деструкции ПП, с поверхностью УНТ, модифицированной различными функциональными группами.Как известно, бездефектная поверхность УНТ химическиинертна, и слабо взаимодействует с ПП и другими полимерами. Поэтому при производстве нанокомпозитов, как правило, используются технологии химической модификации поверхности УНТ функциональной периферией (карбоксильными, гидроксильными, аминными и другими группами, атомамикислорода, фтора, и т. д.) [5, 6]. Энергия связи различных функциональных групп с поверхностью УНТ различна, и во многих случаях может быть ниже энергии связей фрагментов полимера, определяющих ход термической деструкции. Таким образом, при температурах, характерных для термической деструкции молекул полимеров, может осуществляться разрыв связей, связывающих функциональные группы с поверхностью УНТ. То есть, модификация УНТ может играть не последнюю роль в процессе термодеструкции. Ионы функциональных групп могут взаимодействовать с молекулами полимера. С другой стороны, в результате отрыва функциональных групп, на поверхности УНТ образуются дефекты. Таким образом, УНТ приобретает химическую активность и может вступать во взаимодействие, как с полимерными макромолекулами, так и продуктами деструкции полимера. В случае если деструкция осуществляется по радикальному механизму, такими продуктами являются фрагменты углеводородов, которые ковалентно связываются с поверхностью УНТ, теряют свою подвижность, и не попадают в газовую фазу, где процессы окисления протекают значительно быстрее. Таким образом, как наиболее распространенные, в данной работе рассмотрены следующие типы функционализации: окисление и фторирование.

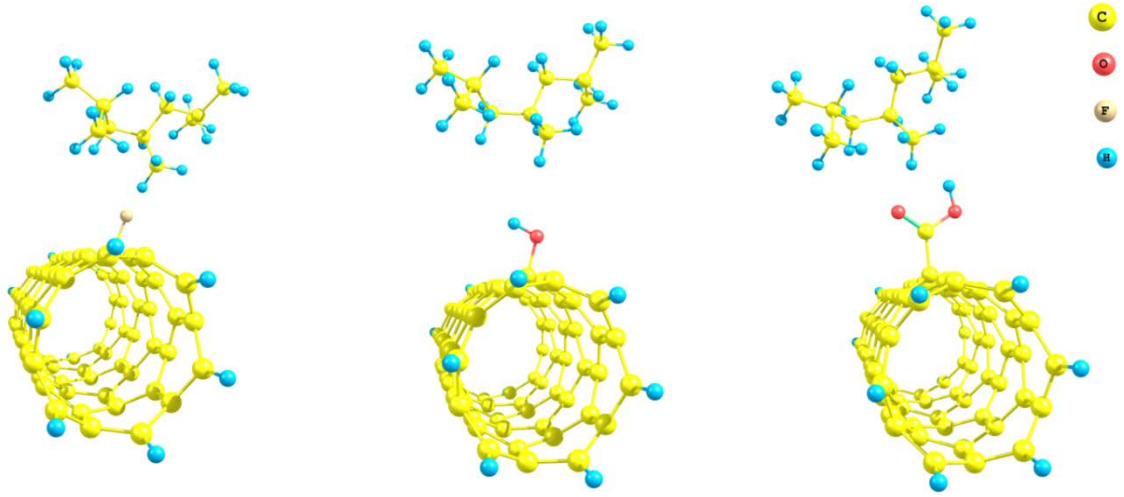
2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве квантово-химической модельной системырассматривался фрагмент однослойной УНТ (0, 6)длиной 0,1 нм, модифицированной различными функциональными группами,взаимодействующий с олигомером ПП, состоящим из трех мономерных звеньев. Для снижения влияния открытых электронных оболочек на границах фрагментов были добавлены атомы водорода. Для дополнительного снижения участия во взаимодействии граничных атомов, фрагменты располагались перпендикулярно друг к другу, а координаты граничных атомов были заморожены. Модельные фрагменты, для которых были выполнены расчеты, представлены на рис. 1.

После расчета энергии взаимодействия УНТ с олигомерами ПП, был выполнен расчет взаимодействия олигомеров с различными функциональными группами. Поскольку связь функциональной группы с атомами поверхности УНТ полярная, рассматривалось взаимодействие олигомеров с анионами OH^-, $COOH^-$, F^- с закрытыми электронными оболочками.

Исследование взаимодействия УНТ с продуктами деструкции ПП проводилось на примере однослойной УНТ и радикала $CH_3^{\bullet}$. Рассматривалась возможность взаимодействия анионов функциональных групп с радикалом с отрывом протона и образованием иона радикала $(CH_2^{\bullet})^-$, а так же варианты взаимодействия обозначенных фрагментов с бездефектной и ионизированной поверхностью УНТ.

ISSN 1313-2539, Published at: http://www.scientific-publications.net



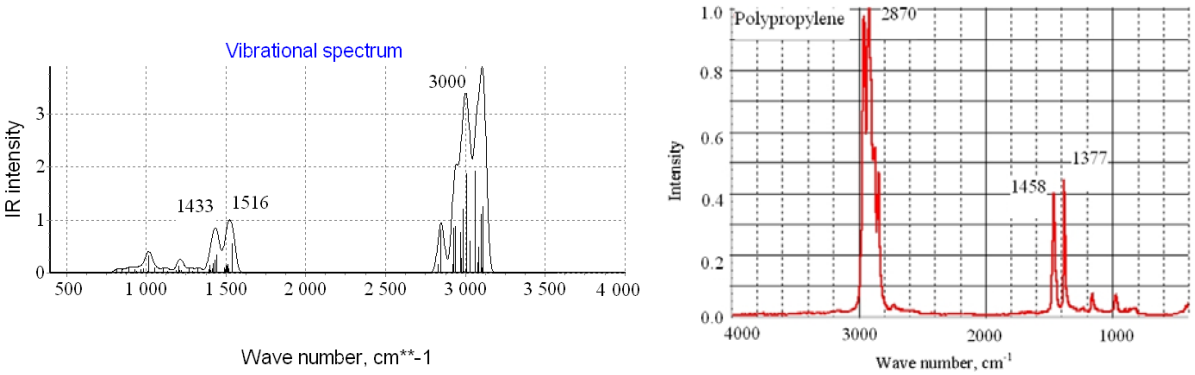
a b c

Рис.1. Моделирование взаимодействия фрагментов УНТ и ПП.

a – поверхность УНТ модифицирована атомом F, b – OH-группой, c – COOH-группой

Все расчеты выполнялись с использованием полуэмпирического метода PM3. Поскольку параметризация метода PM3 выполнялась по данным термохимических исследований широкого класса органических соединений, метод обеспечивает высокую точность вычислений при расчете энергии диссоциации органических молекул, являясь в то же время намного более быстрым, по сравнению с методами расчета из первых принципов.Все расчеты выполнены с использованием пакета PCGAMESS (firefly)[7].

Надежность метода PM3 при расчете взаимодействия углеводородов подтверждается экспериментальными данными. На рис. 3 представлено сравнение расчетного ИК спектра ПП с экспериментальным [8]. По результатам сравнения отчетливо видно совпадение характерных частот валентных колебаний (1377 см$^{-1}$, 1458 см$^{-1}$, 2870 см$^{-1}$) с точностью, не ниже 5 %.



a b

Рис.2. Расчетный (a) и экспериментальный (b)ИК-спектрыПП.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поиск равновесного состояния исходной системы, представленной на рис.1, свидетельствует о том, что взаимодействие ПП с поверхностью УНТ осуществляется по диполь-дипольному механизму с участием периферийных функциональных групп. Взаимодействие не сопровождается переносом заряда: анализ заселенностей по Малликену свидетельствует о том, что изменение заряда олигомера в результате взаимодействия с УНТ не превышает 0,001. Энергия взаимодействия не превышает 1 ккал/моль.По изменению порядков связей в полимере можно сделать вывод, что энергия связей меняется не более чем на 1%, что говорит о не значительном влиянии присутствия УНТ энергии связи в молекуле ПП, которые могут влиять на ход термической деструкции. Этот результат является общим, и не зависит от выбора способа функционализации.

Энергия связи функциональных групп с поверхностью УНТ значительно ниже, чем энергии связи атомов в полимерной цепочке. По результатам полуэмпирических расчетов, энергия связи атома фтора с поверхностью УНТ равна 65 ккал/моль, энергия связи гидроксильной группы – 44 ккал/моль, энергия связи карбоксильной группы – 38 ккал/моль. В реальных системах, в случае взаимодействия функциональных групп с дефектами поверхности УНТ, имеющими открытые электронные оболочки, энергия взаимодействия может быть намного выше, однако рассмотрение дефектных углеродных нанотрубок является отдельной задачей, и выходит за рамки настоящего исследования.

При высоких температурах, характерных для процесса горения ПП, вероятен отрыв функциональных групп от поверхности УНТ и дальнейшее их взаимодействие с молекулами полимера, фрагментами углеводородов, образующимися в результате деструкции.

Поиск равновесной геометрии олигомера ПП, взаимодействующего с анионами функциональных групп, показал заметное искажение молекулярной структуры ПП (рис.3). При этом образуются молекулярные соединения олигомеров с функциональными группами, связанные водородными связями.

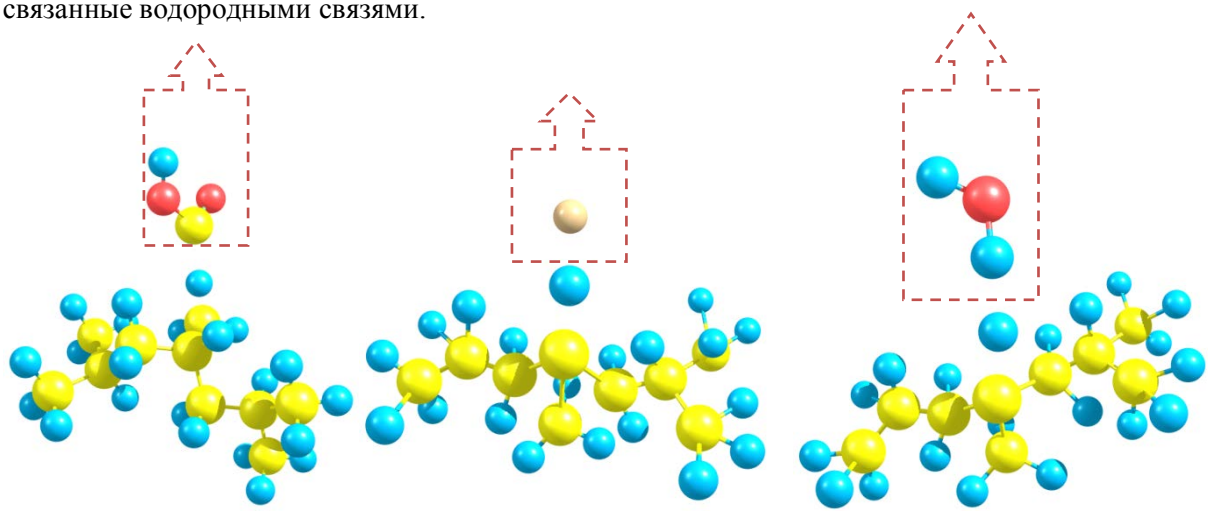


Рис.3. Взаимодействие ПП с функциональными группами

a – $COOH^-$, b – F^-, c–OH^-

Далее рассматривался отрыв протона от олигомера, который возможен в результате взаимодействия с анионами функциональных групп. Для оценки влияния функциональной группы на связь атомов водорода с ПП выполнено сканирование поверхности потенциальной энергии. При этом выполнялось пошаговое увеличение расстояния между молекулой R-H (R– функциональная группа) и олигомером, и для каждого состояния рассчитывалась энергия. Релаксация геометрии на каждом шаге не выполнялась. Зависимость энергии взаимодействия фрагментов от расстояния представлена на рис.4, за нулевое принято расстояние между атомом водорода и поверхностным атомом УНТ для равновесной конфигурации.

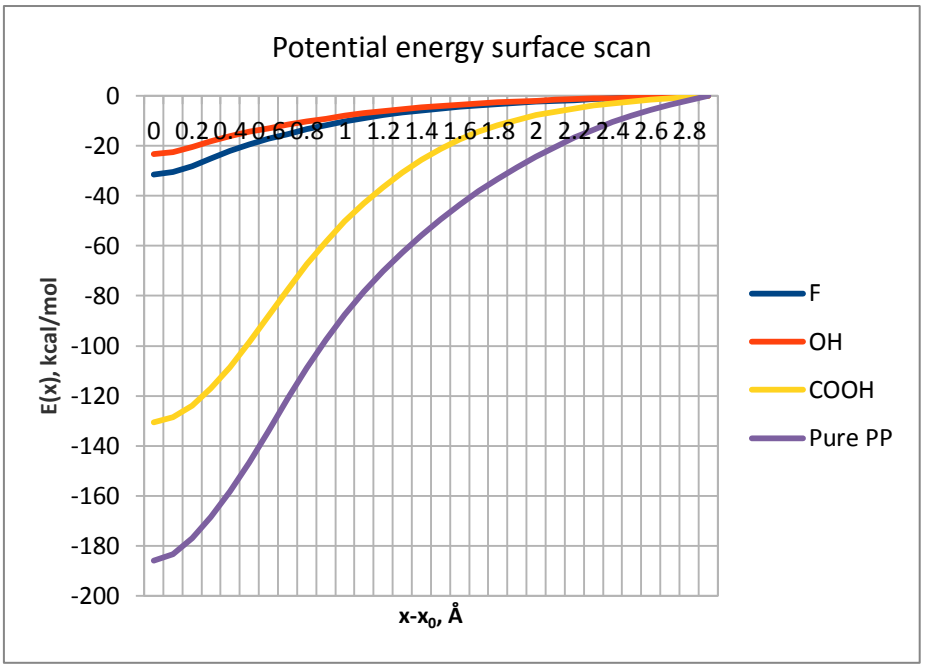


Рис.4. Зависимость потенциальной энергии системы R-H-ПП в зависимости от расстояния между атомом водорода и олигомером.

Расчеты свидетельствуют о том, что энергия активации реакции отрыва протона анионами фтора или гидроксильной группы с образованием плавиковой кислоты или воды и ионизированного олигомера составляет около 20-30 ккал/моль. Энергия активации отрыва протона карбоксильной группой несколько выше, и составляет около 130 ккал/моль. Отрыв водорода от исходного олигомера, не взаимодействующего с анионами функциональных групп, составляет около 187 ккал/моль.

В результате отрыва аниона функциональной группы от поверхности УНТ, ее электронная структура нарушается. В результате, поверхность УНТ приобретает положительный заряд и становится химически активной. Олигомер ПП, прореагировавший с анионом функциональной группы, заряжен отрицательно и так же является химически активным. Тем не менее, поскольку подвижность УНТ и олигомера ПП ограничена, намного более вероятным представляется взаимодействие УНТ с легкими и подвижными радикалами и ионами радикалов ПП, которые образуются в процессе термодеструкции.

Карбоксильная функциональная группа взаимодействует сразу с двумя атомами водорода, однако энергия этого взаимодействия значительно выше. При этом у ПП и карбоксильной группы образуется общая электронная оболочка. Энергии связей каждого из атомов водорода с олигомером полипропилена значительно выше, чем в предыдущем случае, что свидетельствует о более низкой вероятности отрыва атома. Тем не менее, поскольку энергия углерод-водороднойсвязи заметно ниже, чем в отсутствии взаимодействия с карбоксильной группой - 261 ккал/моль энергия С-Н при отрыве одновременно двух протонов с карбоксильной группой. Таким образом, каждый из протонов взаимодействует с олигомером со средней энергией примерно 130 ккал/моль (что отчетливо видно из рис.4), и вероятность отрыва водорода в случае взаимодействия с функциональными группами выше, чем у исходного полимера. Однако следует учесть, что энергия связи водорода и при взаимодействии с карбоксильной группой оказывается выше, чем энергия С-С связи, равная 90 ккал/моль.

Ионы радикалов, которые образуются в результате взаимодействия радикалов с функциональными группами, активны, и склонны как к рекомбинации (что менее вероятно из-за приобретенного отрицательного заряда), так и к образованию прочных ковалентно связанных комплексов с поверхностью УНТ.

Поскольку при отрыве функциональной группы УНТ отдает электрон, поверхность УНТ становится более активной и приобретает положительный заряд, в результате чего вероятность взаимодействия с ионами углеводородов повышается. Энергия взаимодействия составляет около 136 ккал/моль. Взаимодействие легких радикалов углеводородов с поверхностью УНТ препятствует их выходу в газовую фазу (где происходит наиболее активное окисление) и увеличивает выход коксового остатка при сгорании композита. Структура, образованная в результате взаимодействия, представлена на рис.5.

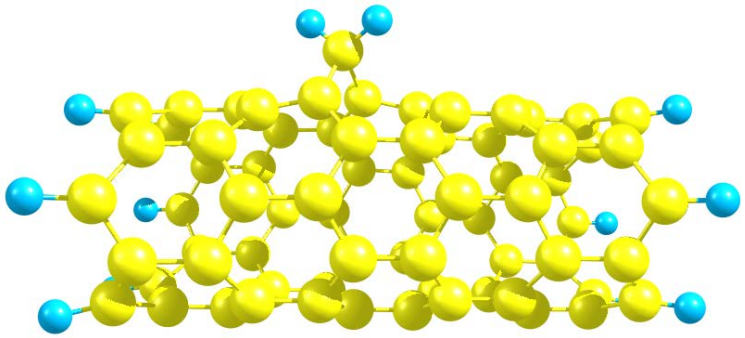
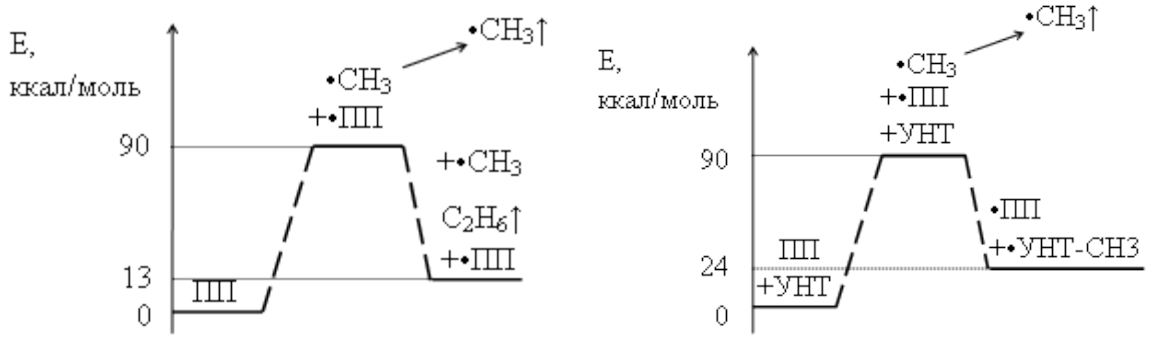


Рис.5. Моделирование взаимодействия фрагмента УНТ и ион радикала (CH2•) -.

Энергии переходных состояний реакции термодеструкции олигомера ПП, как исходного, так и взаимодействующего с УНТ, представлены на рис.6. Считалось, что оторвавшись от поверхности УНТ, анионы функциональных групп взаимодействует с олигомером ПП, в результате чего ионизируется поверхность УНТ, образуется плавиковая кислота HF (рис.7), вода (рис.8) и ионизируется олигомер ПП. Затем, олигомер ПП испытывает деструкцию, при этом от него отрывается ионизированный радикал •CH2-. Далее рассматривается взаимодействие иона радикала с поверхностью УНТ. Расчеты свидетельствуют о том, что энергия такого взаимодействия составляет 130 ккал/моль, что значительно выше, чем энергия отрыва радикала •CH3 от молекулы олигомера 90 ккал/моль.

ISSN 1313-2539, Published at: http://www.scientific-publications.net



a b

Рис.6. Термодеструкция олигомера ПП a – исходного, b – взаимодействующего с УНТ

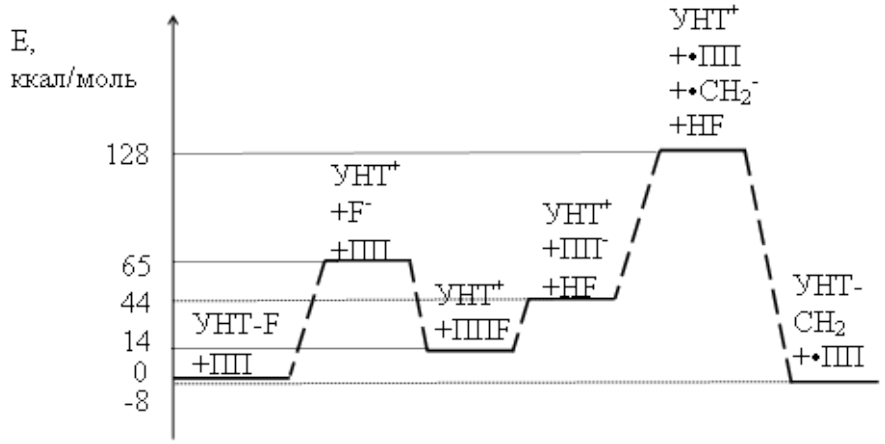


Рис.7. Термодеструкция ПП + УНТ-F

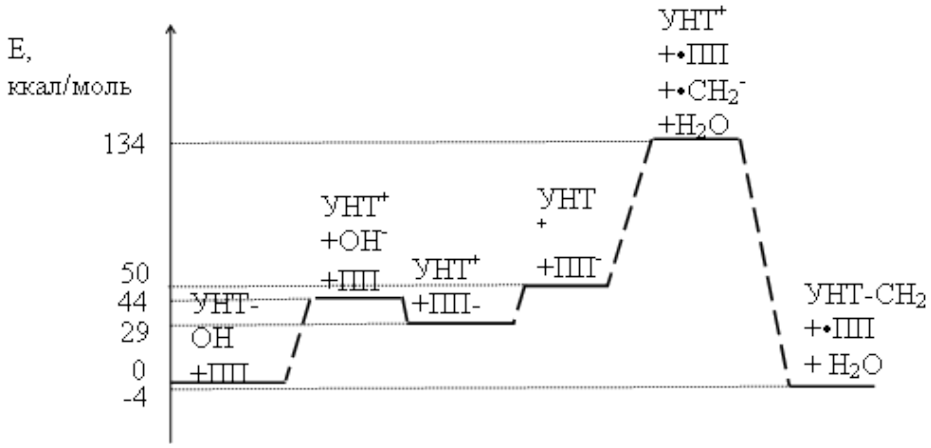


Рис.8. Термодеструкция ПП + УНТ-OH

ISSN 1313-2539, Published at: http://www.scientific-publications.net

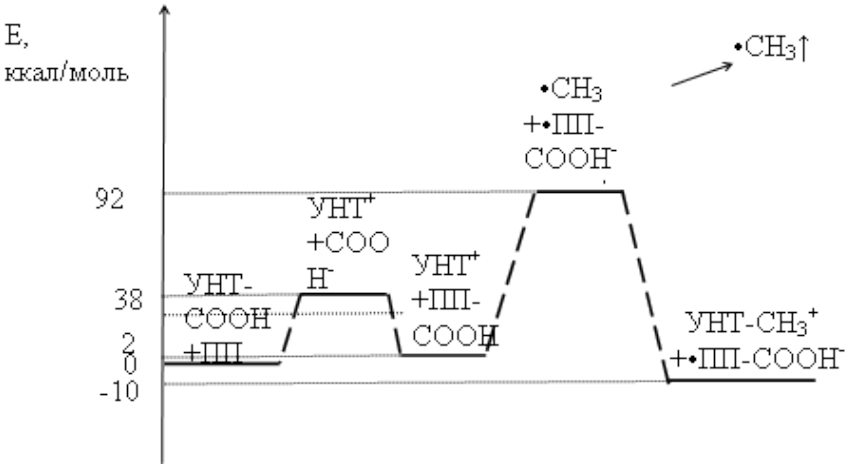


Рис.9. Термодеструкция ПП + УНТ-СООН

4. ВЫВОДЫ

- Выполнено моделирование реакции термической деструкции олигомеров ПП в присутствии функционализированной УНТ, выполняющей роль акцепторов радикалов. Показано, что на взаимодействие радикалов с поверхностью УНТ влияет наличие на поверхности функциональных групп и способ функционализации.
- Мягкая функционализация гидроксильными группами и ионами фтора, не нарушающая гексагональной структуры поверхности, способствует сорбции радикалов больше, чем функционализация карбоксильными группами.
- В результате отрыва ионов функциональных групп от поверхности УНТ, электронная структура поверхности нарушается. В результате поверхность приобретает положительный заряд и становится химически активной, что заметно повышает ее способность к сорбции радикалов углеводородов.
- Анионы функциональных групп склонны взаимодействовать с молекулами ПП с отрывом водорода. Образовавшиеся в результате углеводороды заряжены отрицательно, химически активны, однако их взаимодействие с поверхностью УНТ затруднено низкой подвижностью.
- В результате термической деструкции ПП образуются легкие фрагменты углеводородов, вероятность сорбции которых на поверхность УНТ значительно выше. Энергия сорбции аниона радикала $(CH_2•)^-$ с поверхностью УНТ составляет 136 ккал/моль. Сорбция радикалов на поверхность УНТ способствует карбонизации и препятствует их выходув газофазную среду, где процессы окисления протекают значительно быстрее.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lomakin S.M. at al. The effect of multi-walled carbon nanotubes addition on the thermo-oxidative decomposition and flammability of PP/MWCNT nanocomposites // J. Mater. Sci. – 2009.
2. Gilman J.W., Kashiwagi T., James E.T. Brown, Lomakin S. // SAMPE Symposium and Exhibition, 43rd International Proceedings. Vol. 43. Book 1 of 2 Books. May 31-June 4, 1998, P. 1053-1066
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 Standarts and Technology. – September, 2007.
4. Zaikov G.E., Lomakin S.M., Rakhimkulov A.D., Dubnikova I.L., Berezina S.M., Kozlowski R., Kim G.-M., Michler G.H. Thermal Degradation and Combustion of Polyethylene Nanocomposites // Polymerwerkstoffe 2006 Halle / Saale, September 27 – 29. -2006, -pp. 75-76.
5. Khabashesku V. N. Covalent functionalization of carbon nanotubes: synthesis, properties and applications of fluorinated derivatives, RUSS CHEM REV, 2011, 80 (8), 705–725.
6. Vikas Mittal Carbon Nanotubes Surface Modifications: An Overview Published Online: 27 APR 2011.
7. AlexGranovsky. http://classic.chem.msu.su/
8. NicodomIRlibraries, http://www.ir-spectra.com