

Нанокompозиции алифатического полиуретана с двуокисью кремния, полученные методом совместного синтеза: морфология и механические характеристики

© И.В. Гофман, Т.Е. Суханова, М.Э. Вылегжанина, И.В. Абалов,
И.С. Степанова, А.Е. Трофимов, А.В. Теньковцев

Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gofman@imc.macro.ru

(Поступила в Редакцию 16 июня 2009 г.)

Методом параллельного синтеза с использованием золь-гель-технологии получены пленки композиций алифатического полиуретана с наночастицами двуокиси кремния, содержащие до 27.3 mol.% последней. Обнаружен нетривиальный характер изменения механических свойств этих материалов с увеличением концентрации наночастиц — последовательный рост предельной деформации до разрушения и снижение модуля упругости и предела пластичности. Установлена корреляция наблюдаемых изменений механических характеристик с увеличением свободного объема в материале при повышении содержания SiO₂. Методом атомно-силовой микроскопии подтверждено наличие в изучаемых материалах развитой системы нанопор с характеристическими размерами от 15 до 100 nm.

1. Введение

Среди различных методов, используемых для создания полимерно-неорганических нанокompозиций, в настоящее время наиболее широко применяются подходы, основанные на процессах введения в полимерные матрицы (на разных стадиях их формирования) уже готовых предварительно синтезированных наночастиц, нередко — подвергнутых специальному поверхностным обработкам для улучшения совместимости с матричным полимером. Существуют, однако, альтернативные технологические схемы приготовления нанокompозиций. Один из таких альтернативных подходов использует так называемые методы совместного синтеза, когда оба компонента нанокompозиции — и полимер, и распределенные в нем неорганические наночастицы — формируются одновременно, в ходе одного синтетического процесса.

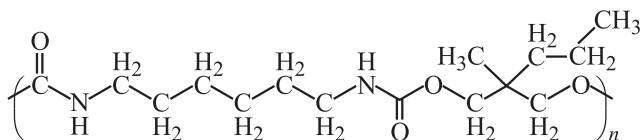
Для реализации этих методов в реакционную среду вводятся такие сочетания мономеров, при реакциях которых идет параллельное образование двух продуктов. Один из таких продуктов — высокомолекулярное соединение, формирующее матрицу нанокompозита, молекулы же второго — низкомолекулярного, образующегося в существенно более низкой концентрации, формируют в результате процессов конденсации частицы второй фазы в объеме полимера. Характеристические размеры этих частиц определяются совокупным действием многих факторов, таких как концентрация соответствующих мономеров в реакционной среде, концентрация тех активных центров, которые выступают в качестве зародышей при образовании частиц, и условия проведения реакции — температура, природа растворителя и т.п.

Потенциальные возможности использования этих подходов для получения нанокompозиций исследованы весьма мало, хотя очевидно, что метод совместного синтеза имеет определенные достоинства. К ним следует отнести в первую очередь возможность обеспечить высокую однородность распределения наночастиц в объеме полимерной матрицы и добиться высокого качества взаимодействия компонентов композиции.

В то же время к принципиальным недостаткам этой схемы нужно отнести прежде всего возможность получения с ее помощью (в силу понятных термодинамических соображений) композиций с наночастицами только сферической и близкой к ней формы. Поэтому при реализации этого метода создания нанокompозиций вряд ли следует рассчитывать на существенное изменение (по сравнению с исходным матричным полимером) таких практически важных свойств материала, как механические, электрические, барьерные и т.д. Как показывает уже накопленный опыт создания и исследования полимерных нанокompозиций для решения этих задач следует использовать наночастицы с выраженной анизотропией геометрических характеристик — нанослои и частицы цилиндрической геометрии, причем преимущественно те из них, которые характеризуются высоким осевым отношением [1–4].

В свете этих фактов особый интерес представляют такие полученные рассматриваемым методом нанокompозиции, в которых присутствие шарообразных наночастиц в полимерной матрице приводит к заметным изменениям механических характеристик получаемой композиции уже при невысоких концентрациях наполнителя. Именно такой случай изучен в настоящей работе, где рассматриваются морфология, механические и термомеханические характеристики композиций, полученных методом совместного синтеза с использованием

золь-гель-технологии и состоящих из алифатического полиуретана следующего строения:



и сферических наночастиц двуокиси кремния.

2. Материалы и методики

Синтез композиций полиуретан–двуокись кремния и изготовление композиционных пленок проведены в соответствии с [5]. Были получены пленки, представляющие собой гибридные наноструктуры, состоящие из матрицы полиуретана, наполненной наночастицами SiO_2 [6] с концентрациями от 7.1 до 27.3 mol.%.

Концентрацию двуокиси кремния в композициях изменяли путем вариации концентраций компонентов: 1,6-гексаметилендиизоцианата и 2-метил-2-пропилпропан-1,3-диола, добавляемых к 3,9-диметил-3,9-дипропил-1,5,7,11-тетраокса-6-сила-спиро-[5,5]-ундекану (табл. 1). Полученные смеси нагревали до 90°C , после чего добавляли эквивалентное количество воды и выдерживали реакционную смесь несколько часов при 90°C . Для приготовления пленок вязкий прозрачный расплав, полученный в результате реакции, выливали на стеклянную подложку и термостатировали при 100°C в течение 12 h.

Изучение топографии поверхности образцов проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе Nanotop NT-206 („Микротестмашины“, Белоруссия). Измерения осуществляли в контактном режиме в атмосферных условиях с использованием кремниевых кантилеверов CSC12/15. Получали АСМ-изображения обеих поверхностей пленок: свободной поверхности и поверхности „к подложке“. Обработка экспериментальных данных производилась с помощью программы Surface View 1.0.

Механические характеристики пленок определяли в режиме одноосного растяжения на образцах в виде полос шириной 2 mm и длиной рабочей части 20 mm. Испытания проводились на универсальной установке для механических испытаний UTS 10 (фирма UTStestsysteme, Германия). Растяжение образцов проводили со скоростью 10 mm/min (50% начальной длины образца в минуту). В процессе испытаний регистрировали диаграмму растяжения образца (в режиме on-line), по результатам испытаний определяли модуль упругости E , предел пластичности σ_y , напряжение σ_b и деформацию ϵ_b при разрушении образца.

Температуры релаксационных переходов определяли термомеханическим методом на установке УМИВ-3 (НПО „Точприбор“, Россия) в режиме одноосного растяжения пленок под действием растягивающего усилия 0.25 МПа в условиях нагрева образца с постоянной скоростью 5 deg./min.

Продольные коэффициенты термического расширения (КТР) в плоскости пленки определяли термомеханическим методом на лабораторной установке в диапазоне температур $50\text{--}150^\circ\text{C}$.

Термогравиметрический анализ (ТГА) пленок проводили с помощью лабораторных термовесов при скорости нагрева образца 5 deg./min. в самогенерируемой атмосфере. По результатам ТГА определяли температуры, по достижении которых масса материала уменьшается на 5 и 10% (τ_5 и τ_{10} соответственно).

Плотность пленок наноконпозиций определяли флотационным методом в смеси толуола с четыреххлористым углеродом.

3. Результаты и обсуждение

Исследования топографии поверхности образцов проводили для композиций, содержащих 7.1, 20.0 и 27.3 mol.% SiO_2 . На рис. 1–3 приведены наиболее характерные АСМ-изображения топографии участков верхней (свободной) и нижней поверхностей пленок. Оценка размеров формирующихся наночастиц по АСМ-изображениям (частицы — светлые пятна на изображениях) показала, что для всех исследованных составов минимальный размер наночастиц составляет ~ 8 nm. Кроме того, наблюдаются более крупные наночастицы размерами 20–50 nm, которые составляют основную популяцию. Следует отметить, что для верхней поверхности каждой из композиций (рис. 1–3, *a, b*) характерно наличие небольшого количества крупных агрегатов размерами от 100 до 250 nm, которые, по-видимому, состоят из наночастиц меньших размеров. На нижней поверхности (рис. 1–3, *d, e*) крупные агрегаты отсутствуют.

Результаты механических испытаний пленок синтезированных наноконпозиций (табл. 1, рис. 4) показывают, что комплекс механических характеристик этих материалов существенным образом зависит от концентрации наночастиц SiO_2 . Однако эти зависимости качественно отличаются от тех, которые часто наблюдаются при введении наночастиц в полимерные матрицы [3,7,8]. Действительно, обычно повышение концентрации наночастиц в материале приводит к последовательному росту модуля упругости и предела пластичности и, одновременно к снижению предельной деформации до разрушения образца.

Изученные в настоящей работе композиции демонстрируют прямо противоположный характер концентрационных зависимостей механических свойств. По мере повышения концентрации SiO_2 в наноконпозиции наблюдаются последовательное снижение модуля упругости и предела пластичности материала и рост предельной деформации до разрушения. Отметим, что исходный полиуретан, использованный в качестве матричного полимера в исследуемых композициях — чрезвычайно хрупкая система, из которой не удается изготовить

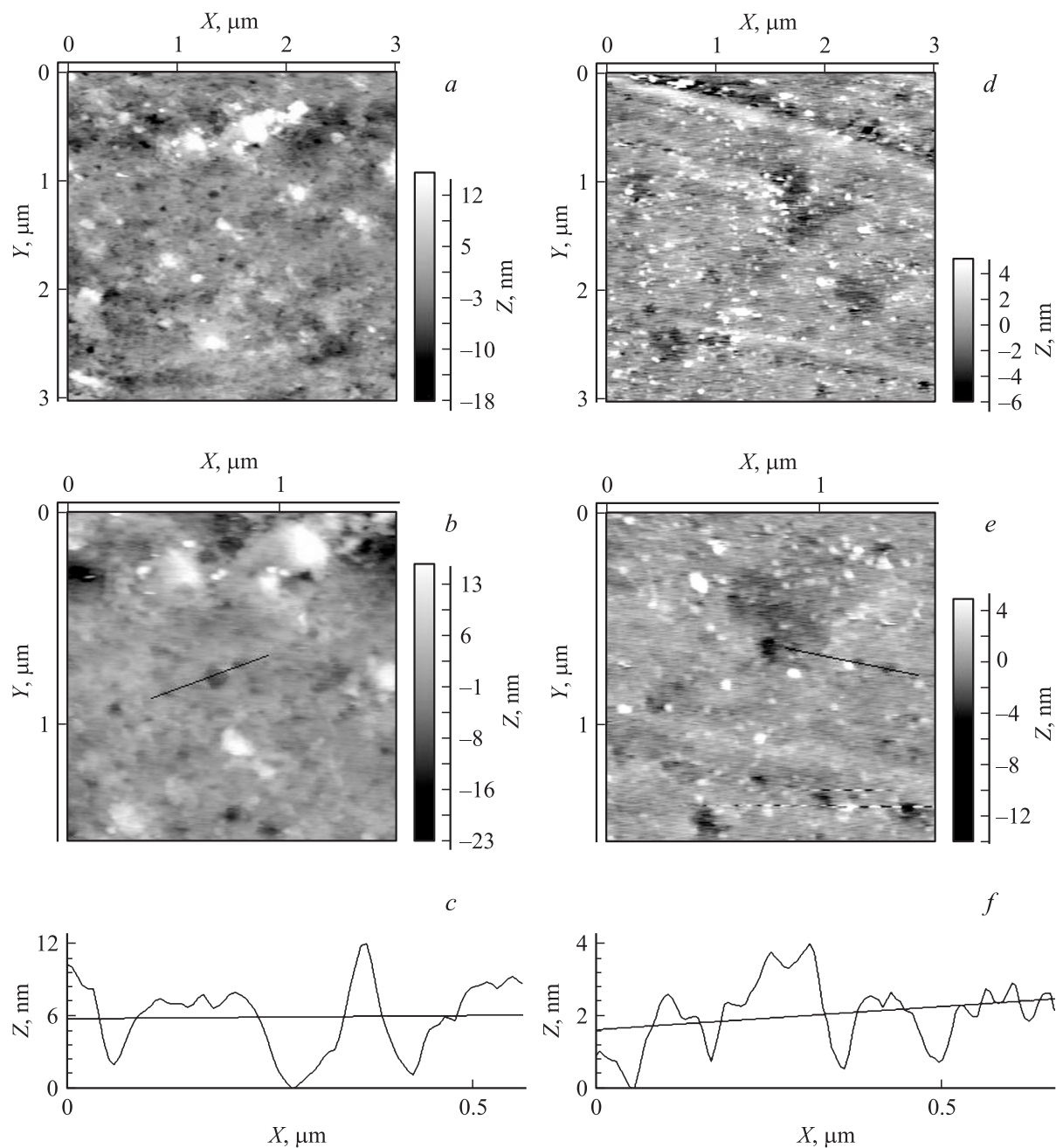


Рис. 1. АСМ-изображения топографии поверхности образца (*a, b, d, e*) с содержанием SiO_2 7.1 mol.% (*a, b* — верхняя поверхность, *d, e* — нижняя поверхность) и профилограммы отмеченных участков поверхности (*c, f*).

Таблица 1. Соотношения концентраций компонентов реакционной смеси при синтезе нанокмпозиций с различным содержанием SiO_2

Концентрация SiO_2 , mol.%	3,9-диметил-3,9-дипропил-1,5,7,11-тетраокса-6-сила-спиро-[5,5]-ундекан		Гексаметилен-диизоцианат		2-метил-2-пропил-пропан-1,3-диол	
	mol.	g	mol.	ml	mol	g
7.1	0.5	0.67	2.5	4.04	1.5	1.98
11.1	1	1.34	3	2.43	1	0.66
20.0	2	1.07	5	1.62	1	0.26
25.0	3	2.72	7	3.77	1	0.44
27.3	1	1.93	2	2.17	0	0

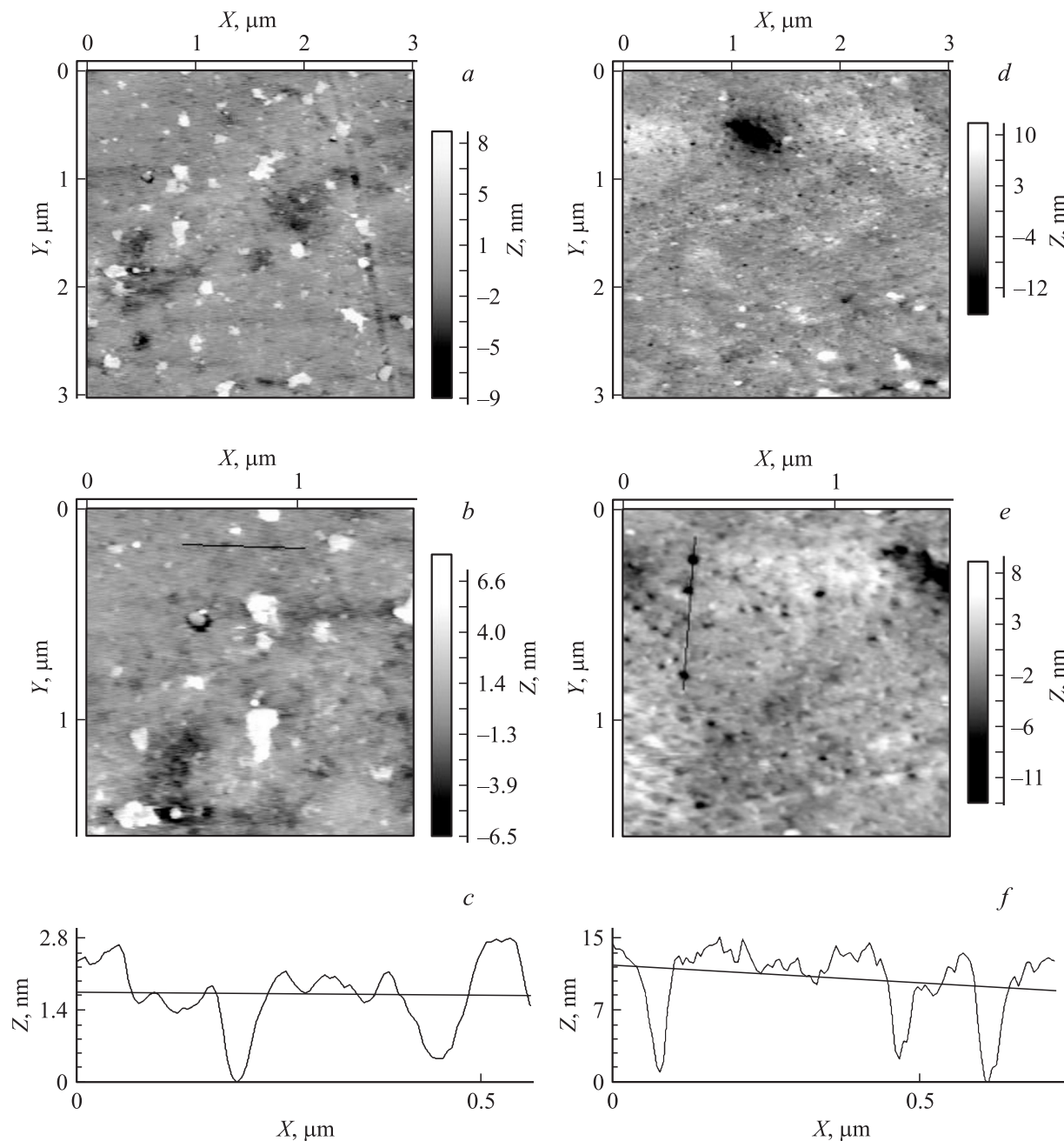


Рис. 2. АСМ-изображения топографии поверхности образца (*a, b, d, e*) с содержанием SiO₂ 20 mol.% (*a, b* — верхняя поверхность, *d, e* — нижняя поверхность) и профилограммы отмеченных участков поверхности (*c, f*).

какие-либо полимерные материалы (пленки, листовые материалы и т.д.). Уже в процессе их изготовления происходит интенсивное трещинообразование. Пленки же нанокomпозиций, полученные описанным методом — это материалы, демонстрирующие пластический характер деформационного процесса во всем исследованном диапазоне изменения концентрации SiO₂. На диаграммах растяжения (рис. 4) присутствует отчетливый „зуб пластичности“, а дальнейшее деформирование осуществляется путем распространения шейки вдоль образца (участок деформационной кривой, параллельный оси

абсцисс). Таким образом, формирование нанокomпозиций на основе рассматриваемой полимерной матрицы и наночастиц SiO₂ позволяет получать нехрупкие пленочные материалы, пригодные для практического использования.

Следует обратить внимание на тот факт, что отмеченные эффекты — последовательное понижение модуля, предела пластичности и рост деформации до разрушения — наблюдаются вплоть до максимальной концентрации SiO₂ (27 mol.%). Таким образом, в исследуемой системе отсутствует выраженная тенденция к агломера-

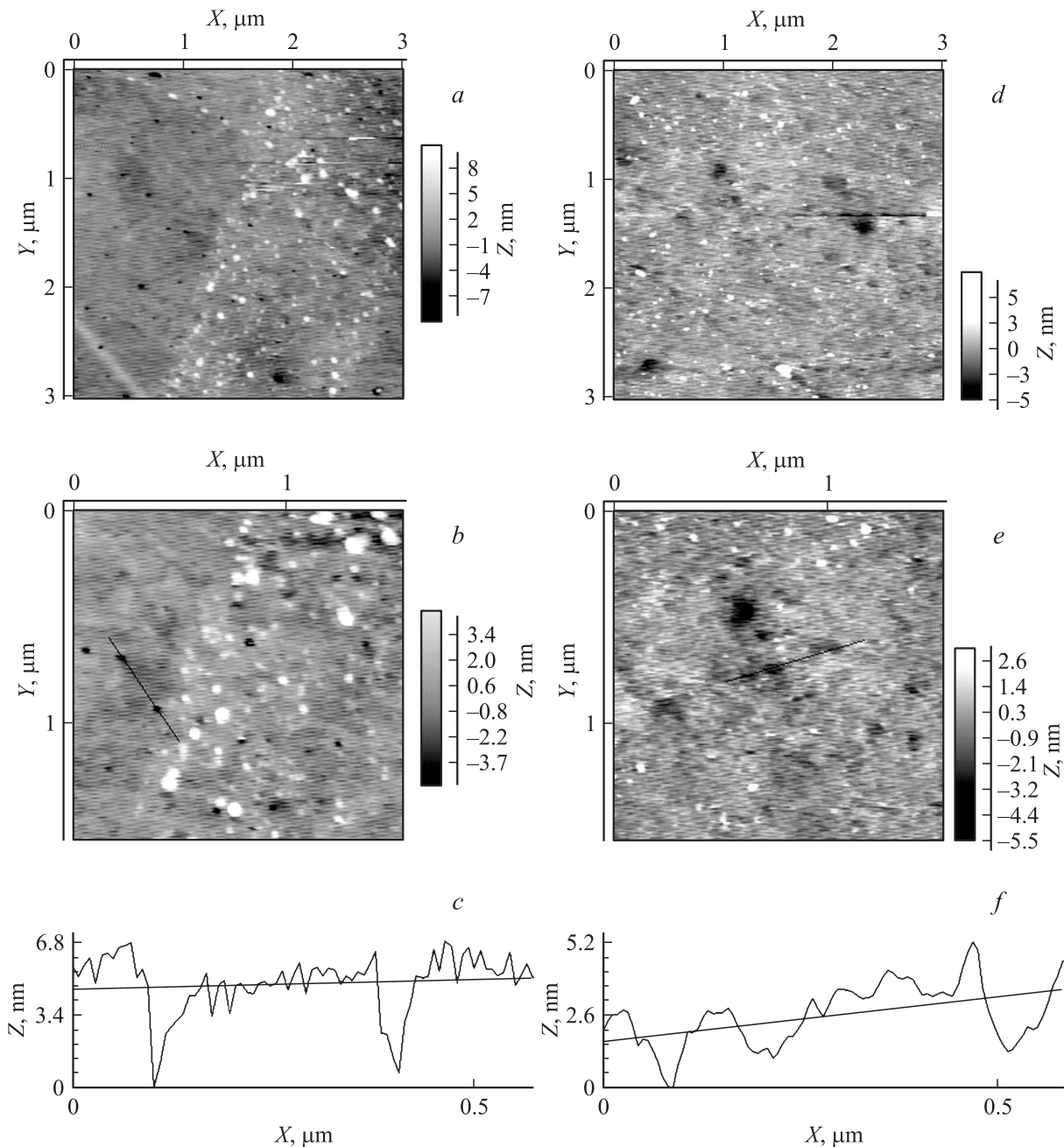


Рис. 3. АСМ-изображения топографии поверхности образца (*a, b, d, e*) с содержанием SiO₂ 27.3 mol.% (*a, b* — верхняя поверхность, *d, e* — нижняя поверхность) и профилограммы отмеченных участков поверхности (*c, f*).

ции наночастиц SiO₂ при повышении их концентрации, что во многих случаях [8–11] приводит к исчезновению положительного эффекта введения наночастиц в полимер (уже при содержании последних до ~ 8–15%).

На композициях всех составов зарегистрированы два релаксационных перехода (рис. 5): низкотемпературный в области 35–40°C с малым изменением податливости образца и интенсивный переход в области 195–215°C с глубоким растормаживанием подвижности макроцепей материала. Отсутствие выраженной зависимости температуры перехода от состава композиции позволяет

заключить, что в этом же температурном диапазоне располагаются температуры переходов ненаполненного полиуретана, используемого в качестве матричного полимера изучаемых композиций (прямое определение этих температур термомеханическим методом невозможно в силу хрупкости соответствующего материала).

Вопрос о природе наблюдаемых переходов удалось прояснить путем расчета температуры стеклования матричного полиуретана, проведенного по методу атомных инкрементов [12]. Эти расчеты дали величину $T_g \approx 30^\circ\text{C}$. Полученный результат позволяет предпо-

Таблица 2. Характеристики пленок нанокomпозиций полиуретана с двуокисью кремния

Номер образца	Концентрация SiO ₂ , mol.%	Свойства пленок				
		<i>E</i> , GPa	σ_p , MPa	τ_5, τ_{10} , °C (exp.)	τ_5, τ_{10} , °C (calc.)	KTP, deg ⁻¹
1	7.1	1.82 ± 0.10	63 ± 5	256, 275	255, 275	3.4 · 10 ⁻³
2	11.1	1.68 ± 0.08	57 ± 3	255, 276	255, 273	3.7 · 10 ⁻³
3	20.0	1.63 ± 0.04	55 ± 2	258, 278	254, 272	4.6 · 10 ⁻³
4	25.0	1.59 ± 0.03	54 ± 2	254, 274	247, 267	5.0 · 10 ⁻³
5	27.3	1.28 ± 0.08	39 ± 2	256, 276	246, 265	5.3 · 10 ⁻³

ложить, что второй из наблюдаемых переходов (высокотемпературный) отражает процессы растормаживания подвижности в упорядоченных областях материала. Интенсивность этого перехода указывает на высокую

концентрацию в материале областей с упорядоченной структурой полимерной матрицы, что может быть одной из причин наблюдаемой хрупкости исходного полиуретана в пленках и блоках.

Полученные при этих испытаниях данные о температурах переходов были использованы в дальнейшей работе для выбора диапазона температур, в котором определяли продольный KTP пленок нанокomпозиций. Это диапазон 50–150°C, в котором не наблюдается релаксационных переходов. Результаты (табл. 1) демонстрируют последовательный рост величины KTP при повышении концентрации наночастиц в композиции.

Наконец, данные ТГА (табл. 2, τ_5, τ_{10} (exp)) демонстрируют практически постоянные значения температур 5 и 10% потерь массы для всех исследованных композиций. Однако для правильной оценки термостимулированного поведения изучаемых систем следует учитывать их композиционный характер. Действительно, один из компонентов этих композиций — двуокись кремния, причем ее концентрация существенно растет от образца к образцу. Принимая во внимание термическую инертность SiO₂ в рассматриваемом диапазоне температур (ниже 300°C), полученные экспериментальные показатели термостойкости пересчитаны с учетом массы полимерного компонента исследованных материалов. Скорректированные таким образом результаты эксперимента (табл. 2, τ_5, τ_{10} (calc.)) демонстрируют последовательное снижение показателей термостойкости полимерного компонента материала по мере роста концентрации SiO₂ в композиции (понижение обоих показателей на ~ 10 deg. в изученном диапазоне концентраций SiO₂).

Полученные нами результаты позволяют предположить, что по мере повышения концентрации наночастиц в композиции наблюдаются разрушение структуры материала и реализация все более дефектной системы межмолекулярных связей в нем — последовательное понижение концентрации межцепных взаимодействий.

Для проверки этого предположения были проведены денситометрические измерения на всех полученных композициях (табл. 3). Эксперимент показал последовательный рост плотности материала при повышении концентрации SiO₂ в композиции. Экспериментальные результаты были сопоставлены с расчетными значениями

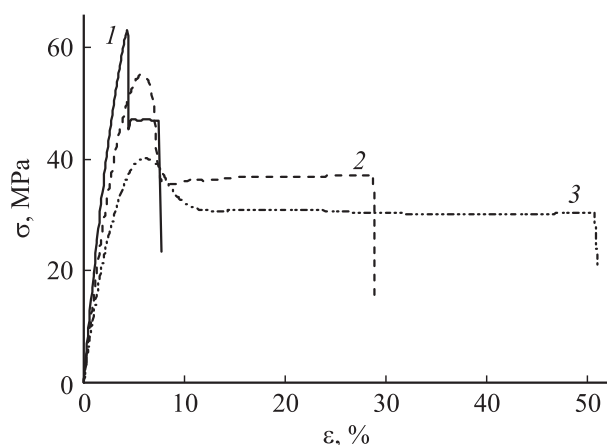


Рис. 4. Зависимость напряжения σ от деформации ϵ в процессе растяжения пленок нанокomпозиций полиуретан–SiO₂. Концентрация наночастиц в материале составляет 7.7 (1), 20.0 (2) и 27.3% (3).

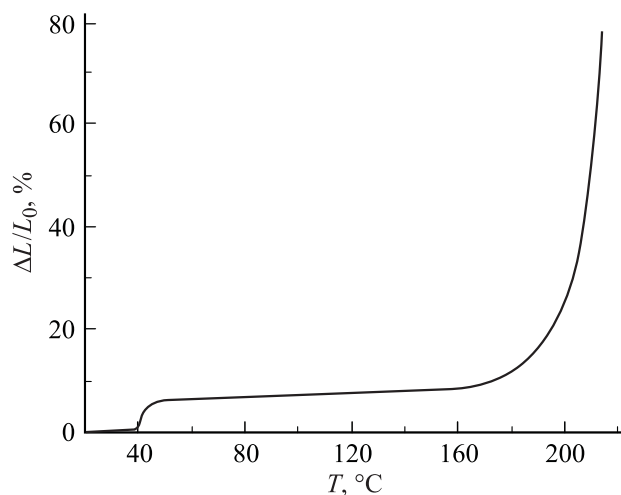


Рис. 5. Зависимость термической деформации $\Delta L/L_0$ от температуры для пленки композиции полиуретан–двуокись кремния. Испытания проведены в режиме неизотермической ползучести под действием малого растягивающего напряжения 0.25 МПа.

Таблица 3. Денситометрические характеристики исследованных композиций

Концентрация SiO ₂ , mol.%	ρ_{exp} , g/cm ³	ρ_{calc} , g/cm ³	ΔV_{free} , %
0	1.1068	1.1068	0
7.7	1.1294	1.136	0.6
11.1	1.1315	1.149	1.5
20.0	1.1371	1.184	4.0
25.0	1.1467	1.203	4.7
27.3	1.1501	1.211	5.1

плотности, полученными с использованием аддитивной схемы формирования плотности композиции

$$\rho = \rho_{\text{nano}} C_{\text{nano}} + \rho_0(1 - C)_{\text{nano}},$$

где ρ_{nano} — плотность наночастиц, ρ_0 — плотность матричного полимера, а C — концентрация наночастиц в композиции (wt.%). За ρ_{nano} принята плотность аморфной двуокиси кремния 2.2 g/cm³.

Как видно из сравнения экспериментальных значений плотности с расчетными, по мере роста концентрации наночастиц в композиции экспериментально определенные плотности (ρ_{exp}) оказываются все сильнее занижены по сравнению с расчетными (ρ_{calc}). Это указывает на рост избыточной доли свободного объема в пленках по мере повышения концентрации наночастиц. Рассчитанные по полученным результатам значения избыточного свободного объема

$$\Delta V_{\text{free}} = (1 - \rho_{\text{exp}}/\rho_{\text{calc}}) \cdot 100$$

приведены в табл. 3.

Полученные данные свидетельствуют о процессе роста свободного объема в материале по мере увеличения содержания наночастиц SiO₂ — о процессах порообразования, протекающих при синтезе рассматриваемых композиционных материалов. Наличие в композиционных пленках системы пор подтверждают данные АСМ, позволившие определить их размерные характеристики. На АСМ-изображениях топографии участков верхней (свободной) и нижней поверхностей пленок композиций (рис. 1–3) хорошо видны нанопоры (черные пятна), размеры которых изменяются от 15 до 100 nm. Оценка глубины обнаруженных нанопор по профилограммам (рис. 1–3, c, f) дает значения не менее 2–7 nm. На большую глубину оценить поры невозможно из-за конечных размеров острия кантилевера. Наличие большого количества нанопор на обеих поверхностях пленок позволяет предположить, что синтезированные композиции имеют пористую морфологию по всему объему.

Таким образом, установлено, что отличительной особенностью полученных гибридных материалов является нанопористая морфология „губчатого“ типа.

Следует отметить, что эффекты разрыхления структуры полимерной матрицы при введении в нее кластеров двуокиси кремния, подобные описанным выше, наблюдались и раньше. Так, в работе [13], посвященной исследованию молекулярной динамики гибридных полимерно-неорганических материалов, полученных путем введения двуокиси кремния в полиимидные матрицы с использованием золь-гель-технологии, сделано аналогичное заключение о росте свободного объема в материале по мере повышения концентрации кластеров и наночастиц SiO₂ и реализации при этом все более разрыхленной структуры материала.

4. Заключение

Таким образом, обнаружена связь эффектов пластификации пленок нанокomпозиций, наблюдаемых при повышении концентрации SiO₂, с появлением в материале избыточного свободного объема, локализуемого в виде наноразмерных пор, распределенных в объеме и на поверхности пленок. Этот эффект при всей своей нетривиальности хорошо согласуется с известными данными по механике разрушения полимерных материалов с дефектами, включениями и пустотами. Так, хорошо известно, что присутствие в материале таких неоднородностей структуры в ряде случаев приводит к ингибированию процессов разрушения за счет торможения роста микротрещин, образующихся при нагружении образца, вплоть до полного подавления процессов трещинообразования [14,15].

Обнаруженные эффекты, несомненно, представляют интерес с практической точки зрения, поскольку позволяют получить материал с приемлемыми механическими характеристиками, пригодный для практического использования, на основе хрупких полимерных матриц. Нужно отметить появляющиеся в последнее время данные, свидетельствующие о возможностях такого нетривиального использования наночастиц для решения задач модификации свойств полимерных систем. Так, в работе [16] описываются пластификационные эффекты, наблюдаемые при введении в матрицу сверхвысокомолекулярного полиэтилена углеродных нановолокон, предварительно покрытых гексадециламином. В этом случае введение наночастиц в полимер не привело к росту жесткости материала — модуля упругости и предела пластичности (наблюдалось даже некоторое снижение указанных показателей), однако позволило многократно (до 10 раз при концентрации нановолокон от 0.2%) повысить предельную деформацию до разрушения материала.

Возможность создания избыточного свободного объема в полимерной матрице указанным путем можно также рассматривать как интересный подход к регулированию диэлектрических характеристик материала.

Наконец, создание нанопористой структуры полимерной матрицы за счет введения в нее наночастиц пред-

ставляет несомненный интерес как способ модификации транспортных свойств материала.

Список литературы

- [1] E.J. Garboczi, K.A. Snyder, J.F. Douglas, M.F. Thorpe. Phys. Rev. E **52**, 819 (1995).
- [2] O. Becker, R. Varley, G. Simon. Polymer **43**, 4365 (2002).
- [3] X.-L. Xie, Y.-W. Mai, X.-P. Zhou. Mater. Sci. Eng. R: Rep. **49**, 89 (2005).
- [4] V.E. Yudin, V.M. Svetlichnyi, A.N. Shumakov, R. Schechter, H. Harel, G. Marom. Composites. Pt A: Appl. Sci. Manufacturing **39**, 85 (2008).
- [5] А.Е. Трофимов, И.С. Степанова, А.В. Теньковцев. ЖПХ **80**, 627 (2007).
- [6] A. Bandyopadhyay, M. Sarkar, A.K. Bhowmick. J. Mater. Sci. **40**, 5233 (2005).
- [7] D.M. DeLozier, R.A. Orwoll, J.F. Cahoon, N.J. Johnston, J.G. Smith, J.W. Connell. Polymer **43**, 813 (2002).
- [8] И.В. Гофман, В.М. Светличный, В.Е. Юдин, А.В. Добродумов, А.Л. Диденко, И.В. Абалов, Э.Н. Корыткова, В.В. Гусаров, А.И. Егоров. ЖОХ **77**, 1075 (2007).
- [9] A. Gu, S.-W. Kuo, F.-C. Chang. J. Appl. Polym. Sci. **79**, 1902 (2001).
- [10] X. Liu, Q. Wu. Macromolecular Mater. Eng. **287**, 180 (2002).
- [11] J.-H. Chang, D.-K. Park, K.J. Ihn. J. Appl. Polym. Sci. **84**, 2294 (2002).
- [12] A.A. Askadskii. Computational materials science of polymers. Cambridge International Science Publishing (2005). 650 p.
- [13] V.A. Bershtein, L.M. Egorova, P.N. Yakushev, P. Pissis, P. Sysel, L. Brozova. J. Polym. Sci. Pt B: Polymer Phys. **40**, 1056 (2002).
- [14] Н.А. Долотова, В.И. Алешин, М.И. Бессонов. В сб.: Механизмы повреждаемости и прочности гетерогенных материалов. ФТИ, Л. (1985). С. 110.
- [15] Fracture: a topical encyclopedia of current knowledge / Ed. G.P. Cherepanov. Krieger Publishing Co, N.Y. (1998). 892 p.
- [16] X. Chen, K. Yoon, C. Burger, I. Sics, D. Fang, B.S. Hsiao, B. Chu. Macromolecules **38**, 3883 (2005).