

Самоорганизация в нанокompозитах на основе нанодалмазов детонационного синтеза

© А.П. Возняковский

ФГУП „Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева“,
198035 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vniisk@mail.rcom.ru

На примере полиблочных полисилоксановых сополимеров изучено влияние модифицирующих добавок нанодалмазов детонационного синтеза на комплекс упруго-деформационных свойств полимерных нанокompозитов. Найдено, что формирование физической сетки супрамолекулярных структур (как результат процессов самоорганизации под воздействием силовых полей высокоактивных наноразмерных частиц) позволяет осуществить преимущественный рост физико-механических параметров в области небольших деформаций (до 100%) без изменения микроструктуры цепи. Использование композиций наполнителей *H*-типа (с высокой поверхностной активностью) и *L*-типа (с низкой поверхностной активностью) позволяет реализовать в максимальной степени потенциал взаимодействия силовых полей единиц супрамолекулярной структуры. Последнее обстоятельство приводит к более эффективной супрамолекулярной организации полимера и обеспечивает при использовании наполнителя (*L-H*)-типа синергический рост физико-механических параметров.

В современном полимерном материаловедении особое внимание уделяется решению проблемы целенаправленного улучшения упругих свойств при малых деформациях. Часто используемым приемом является переход к наполненным композициям. Однако в случае необходимости сохранения физико-химических параметров полимеров (например, газопроницаемости, прочности адгезионного контакта) невозможно использовать высокие степени наполнения. Последнее обстоятельство обуславливает необходимость модификации полимеров высокодисперсными веществами (размер частиц 10–100 nm), т. е. получения нанокompозитов [1].

Полиблочные полисилоксановые сополимеры типа (АВ)_{*n*}, состоящие из жесткого с высокой температурой стеклования (А) и гибкого (В) полисилоксановых блоков, обладают комплексом ценных с прикладной точки зрения свойств. На их основе созданы пленкообразующие материалы с широким спектром потенциального применения (от протекторных покрытий до селективно-проницаемых мембран) [2].

Целью настоящей работы является исследование влияния модифицирующих добавок высокодисперсных веществ на физико-механические свойства пленок полисилоксановых полиблочных сополимеров.

1. Эксперимент

Полимер. Характерный пример полисилоксановых блок-сополимеров — полиблочный сополимер лестничного фенилсилсеквиоксана и полидиметилсилоксана (ЛФС–ПДМС). Соотношение длин последовательностей звеньев жесткого *x* и гибкого *y* блоков $x : y = 25 : 61$. Массовая доля гибких ПДМС-блоков составляет 42 wt.%.

Высокодисперсные вещества. Нанодалмазы детонационного синтеза — технический алмазосодержащий нанодалмаз (ТАУ) и нанодалмазы детонацион-

ного синтеза (НАДС) — представлены СКТБ „Технолог“ (Санкт-Петербург). Высокодисперсная окись кремния (торговая марка А-300) получена из Калужского химкомбината. Стеклообразные сферы (СС) предоставлены фирмой „Новые технологии стекла“ (Санкт-Петербург). Данные по полидисперсности наполнителей получались методом динамического светорассеяния. Максимально возможная степень дисперсности достигалась обработкой суспензии частиц высокодисперсных веществ полем ультразвука [3].

Пленки ЛФС–ПДМС получались по ранее разработанной растворной методике [4].

2. Результаты и их обсуждение

Индивидуальные наполнители. Предварительным, но необходимым этапом работы является получение эталонных параметров дисперсности для каждого исследуемого наполнителя в жидкой среде. В качестве такого эталона была выбрана дисперсность исследуемых наполнителей в водной среде, так как именно в этом случае удается достичь максимальной степени дисперсности гидрофильных наночастиц [5]. Построенные по данным динамического светорассеяния кривые полидисперсности приведены на рис. 1. Данные рисунка свидетельствуют о том, что выбранные вещества по дисперсности действительно могут быть отнесены к нанодисперсным.

На этом этапе (как это следует из теории нанокompозитов) для наполнения блок-сополимеров использовались только индивидуальные модификаторы. Однако физико-механические характеристики сформированных в процессе оптимизации состава пленок (5 wt.% наполнения) оказались ниже параметров исходной ненаполненной пленки. Ухудшение свойств естественно связать с процессами структурирования макроцепей полимера

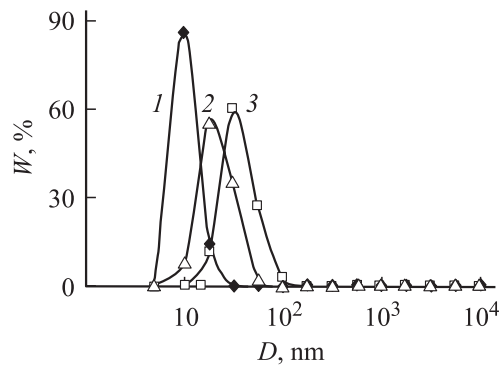


Рис. 1. Кривые полидисперсности исходных частиц А-300 (1), НАДС (2) и СС (3). Дисперсионная среда — вода.

под воздействием силовых полей высокоактивных частиц наполнителя. Процессы структурирования коррелируют с процессами агрегации гидрофильных частиц в неполярной среде и обусловленным этими процессами неравномерным распределением частиц наполнителя по объему полимерной матрицы. Более подробно этот вопрос рассмотрен в следующем подразделе.

Индивидуальные модифицированные наполнители. Подавление процессов агрегации частиц с функциональными гидрофильными поверхностными группами (в большинстве случаев группами с лабильным протоном) в неполярных средах может быть осуществлено путем химической модификации их поверхности, при которой такие группы блокируются неполярными. В настоящей работе в качестве метода химической модификации поверхности использовалась реакция силирирования [6]. Для модифицированных наполнителей обозначение дополнено буквой „м“.

Методом динамического светорассеяния установлено, что структура суспензий модифицированных частиц в толуольных растворах ЛФС–ПДМС остается стабильной не менее 12 h, что позволяло использовать их для формирования пленок. Некоторые физико-механические параметры пленок, полученных в результате оптимизации состава, приведены в табл. 1. Из данных этой таблицы следует, что использование модифицированных наполнителей в индивидуальном состоянии приводит к росту физико-механических параметров пленок на 20–30% в практически важной области деформаций (до 300%) при сохранении удовлетворительных эластических свойств. Важно подчеркнуть, что полученный эффект достигается при наполнениях не более 5 wt.%. Отметим отсутствие корреляции комплекса упруго-деформационных параметров пленок ЛФС–ПДМС с природой гидрофобизированного модификатора и, наоборот, зависимость этих свойств от природы исходного модификатора. Рассмотрим причины этого различия более детально.

Недавние работы в области наноразмерных систем показали, что физические свойства веществ монотонно меняются с увеличением дисперсности до некоторого

порогового значения, при достижении которого происходит не предсказываемое термодинамикой Гиббса скачкообразное изменение комплекса физических и физико-химических свойств [7]. Для многих веществ такой скачок наблюдается при увеличении дисперсности до значений размеров частиц < 10 nm. Приблизительная оценка показывает, что при достижении этого размера доля высокоактивных поверхностных атомов приобретает заметную величину (2–5%) [8], что является причиной значительного изменения поверхностных свойств. Следовательно, можно предположить, что эффект действия высокодисперсного вещества при использовании его в качестве наполнителя будет определяться в большей степени долей частиц с размерами менее 10 nm, чем средним диаметром, рассчитанным для всего распределения.

Используем это предположение для анализа данных о физико-механических параметрах полученных композиционных материалов.

Рассмотрим сначала немодифицированные высокодисперсные вещества. Рассчитанные на основании данных светорассеяния доли компонента с размером частиц менее 10 nm приведены в табл. 2. Данные этой таблицы свидетельствуют о том, что содержание частиц с диаметром менее 10 nm в рассматриваемом ряду модификаторов варьируется от их полного отсутствия в СС до максимального значения 86% для А-300. Таким образом, наблюдается хорошая корреляция параметра

Таблица 1. Прочностные параметры пленочных материалов, наполненных индивидуальными модифицированными высокодисперсными веществами ($T = 20^\circ\text{C}$)

Номер образца	Состав наполнителя	M_{100} , МПа	M_{300} , МПа	P , МПа	L , %
1	Исходный образец	2.6	4.4	6.0	500
2	5% А-300м	3.9	5.4	5.9	400
4	5% ССм	3.6	5.5	6.0	390
6	3% НАДСм	3.1	4.3	5.2	505

Примечание. M_{100} — усилие сопротивления при 100% деформации, M_{300} — усилие сопротивления при 300% деформации, P — условная прочность, L — относительное удлинение.

Таблица 2. Некоторые характеристики кривых полидисперсности частиц высокодисперсных веществ

Параметры кривой полидисперсности	А-300	НАДС	СС
Средний диаметр частиц D , nm	11.2 (51.8)*	23 (17.9)	39 (20.3)
Содержание частиц размером ≤ 10 nm, %	86 (0)	8 (43.0)	0 (27.0)

* В скобках приведены значения для частиц модифицированных нанонаполнителей.

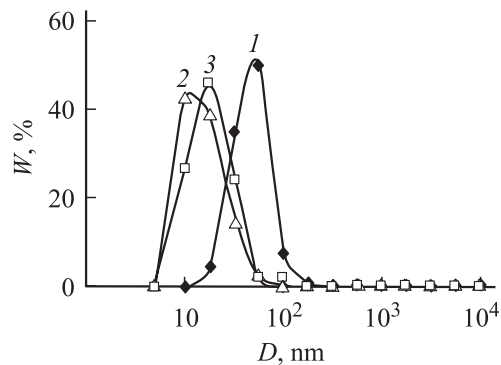


Рис. 2. Кривые полидисперсности модифицированных частиц А-300 (1), НАДС (2) и СС (3). Дисперсионная среда — толуол.

полидисперсности наполнителей с отмеченными выше физико-механическими характеристиками пленок на их основе.

Перейдем теперь к рассмотрению модифицированных наполнителей. Кривые полидисперсности последних в неполярной среде представлены на рис. 2. Данные рисунка позволяют заключить, что судя по ширине распределения модификация не выводит рассматриваемые наполнители из класса нанодисперсных. Некоторые статистические данные полученных кривых распределения приведены в табл. 2. Данные таблицы указывают на резкий рост значения среднего диаметра для модифицированного А-300 (\approx в 5 раз), в то время как соответствующие значения для модифицированных НАДС и СС, напротив, уменьшаются. Модельные представления, иллюстрирующие причины этого сложнопредсказуемого изменения значений среднего диаметра для НАДС, представлены на рис. 3.

С учетом литературных данных используемая модель позволяет рассматривать частицы НАДС как агрегат

фрактальной природы [9]. При условии, что агрегат можно моделировать сферической частицей, выражение для эффективного радиуса такой частицы имеет вид $R' = r_0 N^{1/d_f}$, где N — число первичных частиц в агрегате, d_f — фрактальная размерность. Агрегат стабилизирован за счет водородных связей разнородных функциональных групп поверхности внутренних частиц, а также молекулами воды „цеолитного“ типа. В процессе силилирования происходит разрушение стабилизирующих связей и соответственно меняются параметры полидисперсности. Фрактальная модель агрегатов НАДС теоретически предполагает возможность их распада на N исходных частиц. Однако стерические затруднения прохождения реакции силилирования делают возможным распад только наиболее рыхлых агрегатов, после чего система вновь стабилизируется.

Таким образом, различие физико-механических параметров композитов ЛФС–ПДМС с индивидуальными исходными и гидрофобизированными модификаторами является следствием изменения статистики распределения частиц модификаторов по размерам за счет реакций силилирования (снижение доли частиц с размером менее 10 nm). Из этого непосредственно следует, что высокодисперсное вещество тем более обоснованно может быть отнесено к нанонаполнителям, чем больше мода относительного числа частиц с размером менее 10 nm.

Композиционные наполнители. Дисперсно-наполненные эластомерные материалы в рамках современных представлений рассматриваются как некоторые иерархически построенные системы с выраженными размерными уровнями [10,11]. В качестве нижнего размерного уровня выбирается объем полимера, включающего хотя бы одну частицу наполнителя с прилегающим к ней слоем матрицы. Можно ожидать, что чем выше поверхностная активность частицы, тем большее количество матрицы будет входить в структур-

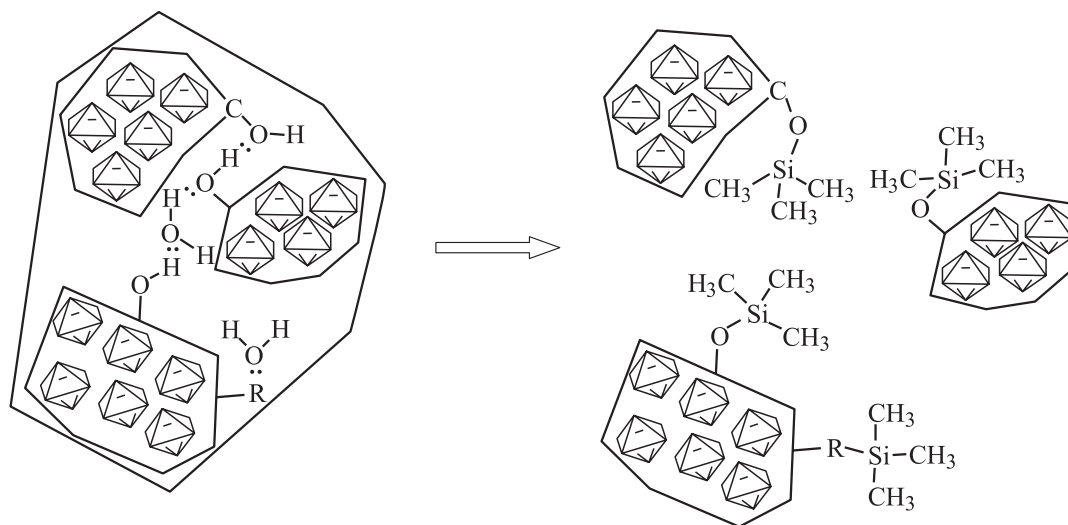


Рис. 3. Химическая модификация частиц НАДС. R — функциональная группа, содержащая „активный“ протон ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ и т.д.).

Таблица 3. Влияние композиционных модификаторов на прочностные параметры ЛФС-ПДМС ($T = 20^\circ\text{C}$)

Номер образца	Состав наполнителя	M_{100} , МПа	M_{300} , МПа	P , МПа	L , %
1	Исходный образец	2.6	4.4	6.0	500
7	1% А-300М, 4% ССм	3.4	5.2	5.9	400
8	2.5% ТАУ, 2.5% ССм	4.3	6.4	7.0	300
9	1% НАДСм, 4% ССм	3.2	5.2	5.8	350

ный элемент первого уровня и, следовательно, тем большим будет отношение объемов соответствующих структурных единиц. Если в качестве наполнителя использовать композицию двух высокодисперсных веществ с низкой (L -тип) и высокой (H -тип) поверхностной активностью, то получим систему двух иерархий, отвечающих двум типам структурных единиц частиц. При этом топологическая картина распределения структурных единиц по объему будет характеризоваться наличием ансамблей, образованных крупными структурными единицами частиц H , окруженными мелкими структурными единицами частиц L . Естественно предположить, что сформированная таким образом супрамолекулярная структура более изотропна, чем в случае использования индивидуального наполнителя H -типа. Как следствие, физико-механические параметры пленок, модифицированных композиционным наполнителем, могут оказаться выше, чем при использовании каждого типа веществ в отдельности, т.е. вероятно проявление эффекта синергии.

Для проверки предложенной модели достижения максимальных физико-механических параметров полимерных материалов был приготовлен ряд пленок с использованием композиционных наполнителей. В качестве L -компонента использовались модифицированные СС, а в качестве H -компонента — ТАУ и модифицированные НАДС. Появление в ряду модифицированных наполнителей ТАУ вполне закономерно. Синтез НАДС организован таким образом, что ТАУ справедливо можно рассматривать как особым образом модифицированные НАДС [12]. Поскольку модификация происходит непосредственно в процессе детонационного синтеза, ее эффективность весьма велика. Вследствие этого можно предположить, что частицы алмазной аллотропии в составе ТАУ сохраняют максимальную дисперсность, обеспечиваемую характером синтеза, и, как следствие, максимальную поверхностную активность.

Физико-механические параметры полученных пленок оптимизированного состава приведены в табл. 3. Оптимизация проводилась таким образом, чтобы в соответствии с целью исследования минимизировать количество компонента H -типа и обеспечить общую степень наполнения не более 5 wt.%. Сопоставление данных табл. 1 и 3 показывает, что использование композиционных наполнителей обеспечивает рост физико-механических

параметров в интересующем нас интервале деформаций на уровне модифицированных гомонаполнителей. Исключение составляет пленка 8 (с ТАУ в качестве компонента H -типа), характеризующаяся большим (в ≈ 1.7 раз) увеличением упруго-деформационных параметров. Следует отметить, что сопоставимый рост последних для композиционных наполнителей и гомонаполнителей достигается при заметно меньшей степени наполнения по H -компоненту в первом случае (1 и 5 wt.% соответственно). Последнее обстоятельство естественно связать с различиями в супрамолекулярных структурах, формируемых этими двумя типами модификаторов. Именно использование композиций наполнителей H - и L -типов позволяет реализовать в максимально возможной степени потенциал полевых взаимодействий единиц супрамолекулярной структуры, что в свою очередь приводит к более „эффективной“ супрамолекулярной организации полимера. Вероятно, именно с этими обстоятельствами связан и повышенный уровень упруго-деформационных параметров, достигнутый для композиционного наполнителя с ТАУ.

Список литературы

- [1] С.Н. Чвалун. Междунар. школа повышения квалификации „Инженерно-химическая наука для передовых технологий“. Тр. IV сессии. НИФХИ им. Л.Я. Карпова, М. (1998). С. 71.
- [2] S. Dolgoplosk, V. Savchenko, N. Martyakova, E. Aleskovskaya. Papers of 5th Int. Conf. on Silicone in Coatings. Brussel (1996). P. 17.
- [3] Л.В. Агибалова, А.П. Возняковский, В.Ю. Долматов, В.В. Клюбин. Сверхтвердые материалы 4, 87 (1998).
- [4] А.П. Возняковский, А.С. Рамш. Высокомолекуляр. соединения 42, 8, 1337 (2000).
- [5] А.П. Возняковский, В.В. Клюбин, В.Ю. Долматов, Л.В. Агибалова. Сверхтвердые материалы 2, 64 (2000).
- [6] А.А. Лурье. Хроматографические материалы. Химия, М. (1978). С. 179.
- [7] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нанокристаллические материалы. Физматлит, М. (2001).
- [8] Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев. Успехи химии 70, 4, 307 (2001).
- [9] В.Ю. Долматов. Успехи химии 70, 7, 687 (2001).
- [10] Структурные механизмы формирования механических свойств зернистых полимерных композитов / Под ред. В.В. Мошева. УрО РАН, Екатеринбург (1997).
- [11] О.К. Гаришин. Высокомолекуляр. соединения А 44, 4, 666 (2002).
- [12] А.Р. Voznyakovskij, T. Fujimura, A.Yu. Neverovskaya, V.Yu. Dolmatov. In: Mater. of 2nd Int. Conf. „Materials and Coatings for Extreme Environments“. Katsively, Crimea, Ukraine (2002). P. 201–202.