

НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ АКРИЛАТНЫЕ КОМПОЗИТЫ

© 2008 г. Ю. Э. Бурункова; С. А. Семьина; Л. Н. Капорский, канд. физ.-мат. наук; В. В. Левичев

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий,
механики и оптики, Санкт Петербург

E-mail: burunj@list.ru, semina.svetlana@mail.ru

Исследованы наномодификация УФ-отверждаемых акрилатных композитов при введении низкомолекулярной нанодобавки ZnO и ее влияние на оптические, прочностные свойства и влагопоглощение. Обнаружен эффект аномального снижения влагоемкости более чем в 5 раз при введении 10% наночастиц в композит при сохранении его прозрачности. Внутренняя структура и поверхность полученных нанокompозитов исследованы методами атомно-силовой микроскопии.

Коды OCIS: 090.0090, 090.2900.

Поступила в редакцию 10.04.2008.

Применение полимеров во многих оптических устройствах обусловлено тем, что они дешевы, технологичны и их эксплуатационные свойства можно изменять в зависимости от области применения. Вопросы оптической однородности и стабильности свойств полимерных материалов по сравнению с традиционными материалами требуют дальнейшего изучения.

Взаимодействию воды с полимерами и изучению процессов массопереноса в этих системах уделяется большое внимание, так как вода является наиболее распространенной контактной средой, с которой приходится сталкиваться при их хранении, производстве и эксплуатации. Влагопоглощение оптических полимеров приводит к необратимому ухудшению оптических характеристик и является основным фактором, ограничивающим их применение. Знание закономерностей процессов диффузии и сорбции воды необходимо для оценки возможности использования полимерных материалов в условиях длительного нахождения в атмосфере паров воды, разработки научно обоснованных методов оценки работоспособности оптических устройств на основе полимеров. Кроме того, существуют аномальность и неаддитивность сорбционных свойств таких систем, например, отрицательная концентрационная зависимость коэффициентов диффузии для одних полимеров и постоянная для других.

Свойства полимеров зависят от химического строения, размеров макромолекул и их взаимного расположения (структуры). Согласно двумерной модели фибриллы со складчатыми доменами дискретная структура аморфных полимеров описывается следующим образом: участки макромолекулярных цепей доменов уложены параллельно друг другу, домены соединены проходными цепями, плотность которых значительно ниже, чем внутри домена. Весь полимер представляет собой набор фибрилл, которые вза-

имодействуют между собой. Наличие пространства между макромолекулами приводит к тому, что часть объема тела остается не занятой его массой, так называемый свободный объем [1, 2].

Водяные пары могут адсорбироваться на внешней и внутренней поверхностях полимеров или растворяться в их микропорах и более мелких пустотах, возникающих между макромолекулами. Взаимодействие паров органических веществ или воды с полимерами зависит от их химической природы. Неполлярные полимеры лучше сорбируют пары неполярных веществ, полярные полимеры – пары полярных веществ и воды [3]. При этом происходят существенные изменения структуры полимеров, которые набухают и даже растворяются. Плотность упаковки макромолекул всегда оказывает влияние на проницаемость – при более рыхлой упаковке наблюдается большая сорбция. Поэтому любые факторы, изменяющие характер упаковки макромолекул (например, введение низкомолекулярных веществ), способствуют изменению сорбции полимеров.

Исследованию вопросов диффузии и сорбции воды индивидуальными полимерами посвящено достаточно большое число работ [4–6]. Однако проблемы, возникающие при введении низкомолекулярных добавок, которые осложняют анализ сорбции и изменение оптических свойств полимеров, являются вопросом, требующим детального обсуждения.

Постановка задачи

Основная задача работы состоит в исследовании зависимости влагопоглощения полимерных композиций от свободного объема и влияния, которое оказывает наличие паров воды в системе, на оптические характеристики полимерного композита и его структуру.

Таблица 1. Используемые мономеры

Название/№ Aldrich	Обозначение	Химическая формула
2-карбоксиэтилакрилат 552348	2Carb	
Бисфенол А-глицеролат 41,116-7	BisA	
три-метилолпропанэтоксилат-диакрилат 415871	TMP	$(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

Уменьшение влагопоглощения чрезвычайно важно для разработки полимерных интегрально-оптических устройств, поскольку повышенное влагопоглощение приводит к ухудшению и нестабильности практически всех характеристик: потере света в результате светорассеяния, изменению показателя преломления, нестабильности характеристик электрооптических полимеров, существенному понижению лучевой прочности и т. д.

В работе исследован способ решения проблемы влагопоглощения полимерной композиции путем введения в полимер наночастиц ZnO, заполняющих свободный объем и структурирующих матрицу.

Используемые вещества

Для создания полимерной матрицы в работе использовались вещества, представленные в табл. 1. Для УФ-отверждения использовали инициатор 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон (Aldrich 19,611-8) в концентрации 0,2 вес.%. Модифицирование полимеров проводилось наночастицами ZnO размером 20 нм.

Методы исследований

В работе влагопоглощение изучалось гравиметрическим методом. В течение суток образцы выдерживались в термокамере при постоянной температуре 50 °С и влажности 95–98%, после чего их взвешивали с точностью 0,001 г. Влагопоглощение образцов α рассчитывали по изменению массы ΔM , отнесенному к ее исходному значению M

$$\alpha = (\Delta M/M)100\%$$

Для каждого вида полимера использовалось 3–8 образцов.

Рассеяние света на полимерах измеряется в соответствии с рекомендациями европейского стандарта ASTM D1003. По методике этого стандарта светорассеяние образцов определяется как относительная доля излучения, которое при прохождении через образец отклоняется на угол более 2,5° от направления падающего на образец хорошо сколлимированного зондирующего пучка. Измерения проводятся с использованием фотометрического шара. При этом учитывается рассеяние от поверхностей, ограничивающих как испытываемый образец, так и его внутренние части.

Исследование профиля поверхности образцов на атомно-силовом микроскопе Ntegra проводилось в контактном режиме. Точность исследования определяется размерами зонда. В данном случае использовались зонды с радиусом закругления 10 нм.

Спектры пропускания пленок были измерены на спектрофотометре Perkin-Elmer 555 UV-Vis.

Результаты и их обсуждение

Значения влагопоглощения свободных полимеров и их композиций представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, величина сорбции для бинарных композиций не является аддитивной. Это

Таблица 2. Влагопоглощение полимеров и их бинарных композиций

Состав	α , % (эксперимент)	α , % (расчет)
TMP	7,4	—
2Carb	56,9	—
BisA	1,37	—
2Carb/BisA (70/30)	23,10	26,52
TMP/2Carb (50/50)	35,31	32,15

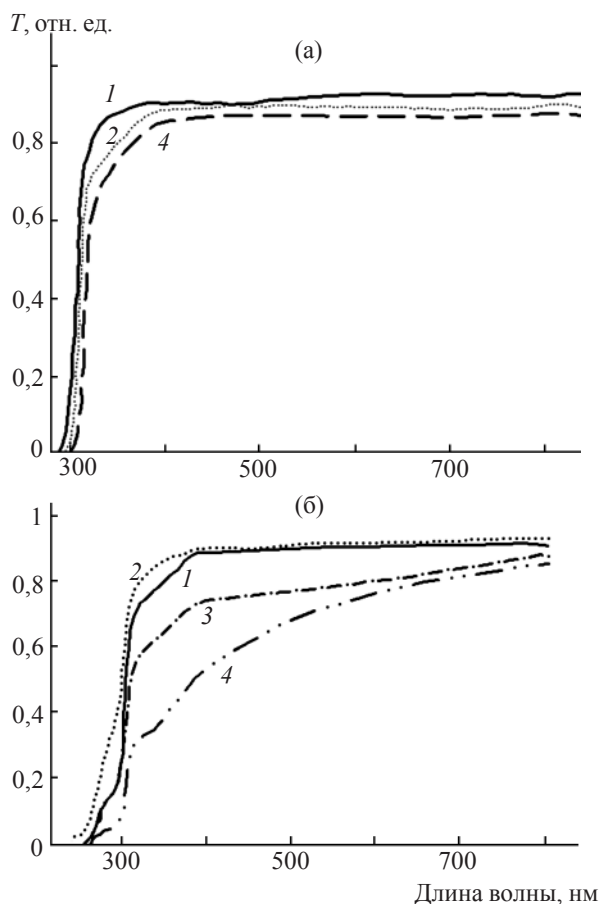


Рис. 1. Спектры пропускания пленок составов BisA/2Carb (а) и TMP/2Carb (б) при введении ZnO. 1 – 0, 2 – 4, 3 – 7, 4 – 10 вес.% ZnO.

можно объяснить тем, что при введении второго полимера происходит переформирование исходной структуры и свободный объем изменяется неаддитивно.

Нами предложен способ решения проблемы уменьшения влагопоглощения путем введения в полимер наночастиц ZnO. Создан нанокompозит на основе полимера и структурирующей добавки порошкообразного ZnO. Совместимость ZnO с системой BisA/2Carb наблюдается до 14 вес.%. При введении в мономерную композицию TMP/2Carb более 10 % частиц ZnO после проведения УФ полимеризации образуются непрозрачные пленки, т. е. происходит расслоение системы, она становится гетерогенной в данной области составов.

Исследуемые образцы нанокompозита, как видно из рис. 1, представляют собой прозрачные пленки в УФ и видимой областях спектра.

Из рис.1 видно, что спектры пропускания пленок, полученных на основе BisA/2Carb и TMP/2Carb различаются. Это может быть обусловлено различ-

ной упаковкой макромолекул в указанных составах и разной совместимостью мономерных компонентов с ZnO. При введении наночастиц ZnO пленки состава BisA/2Carb прозрачны в видимой области спектра, а пропускание полимерной композиции TMP/2Carb заметно уменьшается с увеличением концентрации ZnO более 4 вес.%, т. е. структурирующая добавка ZnO менее совместима с составом TMP/2Carb.

При введении ZnO в составы мономерной композиции влагопоглощение изменяется немонотонно (рис. 2). Подобный характер изменения свойств полимерной композиции позволяет предположить, что в результате введения структурирующей нанодобавки ZnO происходит переформирование структуры (укладки макромолекул), аналогично тому, что наблюдалось в работе [7].

Из рис. 2 видно, что для обоих составов при концентрациях до 4 вес.% количества частиц ZnO недостаточно для равномерного распределения

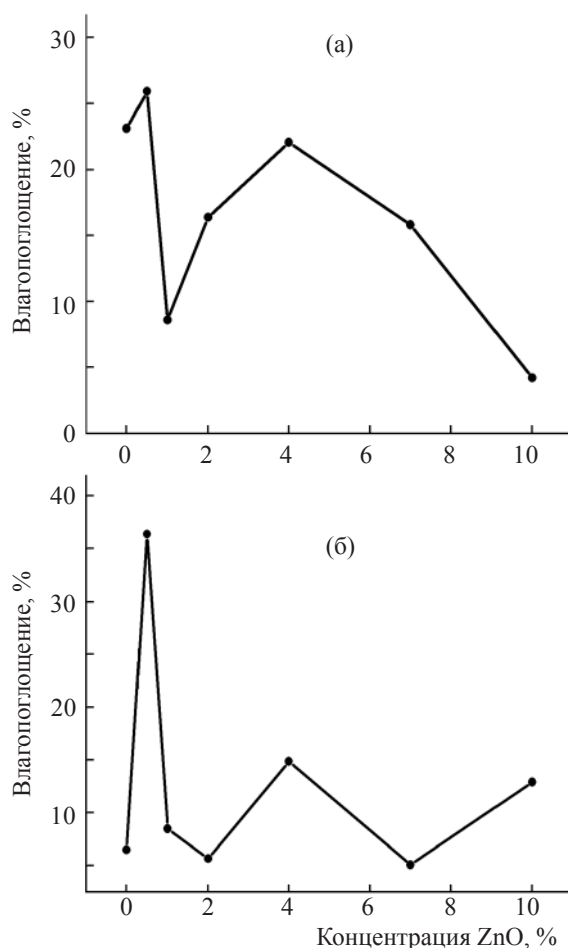


Рис. 2. Зависимость сорбции полимерной композиции 2Carb/BisA (а) и 2Carb/TMP (б) от концентрации наночастиц ZnO.

их по всему объему полимера, поэтому структура композита имеет рыхлый, неоднородный характер, что отражается на изменении сорбции (наличие экстремумов).

При введении в полимер свыше 4 вес.% наночастиц (рис. 2) сорбция для обоих составов изменяется по-разному. В композиции BisA/2Carb при концентрации частиц ZnO, начиная с 4 и до 10%, идет равномерное уменьшение сорбции, т. е. происходит такое изменение укладки макромолекул, при котором свободный объем системы монотонно уменьшается. По сравнению с влагопоглощением ненаполненного композита при введении в композит BisA/2Carb 10 вес.% ZnO сорбция воды уменьшается практически в пять раз. Для составов TMP/2Carb в данной области концентраций сорбция практически не изменяется, а по сравнению с влагопоглощением ненаполненного композита сорбция воды даже возрастает.

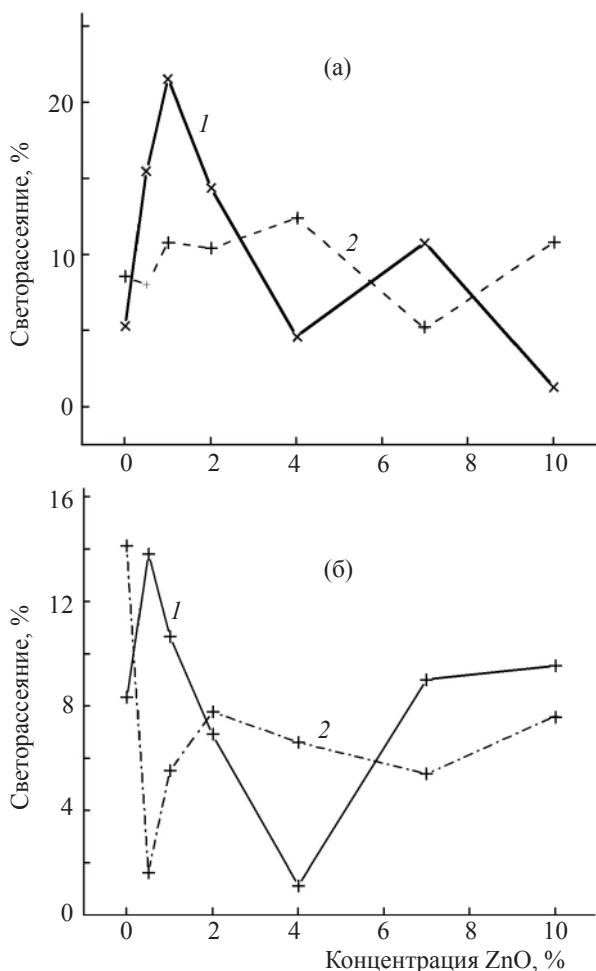


Рис. 3. Зависимость светорассеяния полимерной композиции 2Carb/BisA (а) и 2Carb/TMP (б) от концентрации наночастиц ZnO. 1 – до влагопоглощения, 2 – после влагопоглощения.

Поскольку данные полимерные составы часто используются при создании микроэлементов в интегрально-оптических схемах, было целесообразно исследовать их светорассеяние.

На рис. 3 представлены зависимости светорассеяния полимеров от концентрации введенных частиц ZnO до и после испытаний на влагопоглощение.

В области концентрации наночастиц до 4 вес.% для обоих составов светорассеяние изменяется немонотонно. При концентрации 1 вес.% светорассеяние максимально, а затем резко уменьшается. При содержании наночастиц в полимере более 4 вес.% в зависимости от состава изменение светорассеяния пленок имеет различный характер. Для состава BisA/2Carb наблюдается незначительное изменение светорассеяния, и при наибольшей концентрации ZnO (10 вес.%) оно составляет примерно 2,5%, что практически не отличается от светорассеяния ненаполненного композита. Для пленок состава TMP/2Carb после концентраций выше 4 вес.% ZnO светорассеяние резко увеличивается и далее практически не изменяется, достигая 11% при 10 вес.% ZnO, тогда как для чистого композита рассеяние составляет 8%.

После испытаний пленок на влагопоглощение характер изменения рассеяния света в зависимости от содержания наномодификатора для состава BisA/2Carb резко изменяется, плавно возрастая с увеличением содержания ZnO до 4 вес.%, а затем практически не меняется. Для состава TMP/2Carb резко немонотонное изменение свойств сохраняется до 2 вес.% добавки и далее практически не меняется. Такое изменение светорассеяния после испытаний пленок на влагопоглощение может объясняться тем, что при повышенной температуре в водной атмосфере активно идут релаксационные процессы и происходит переупаковка макромолекул в более равновесное состояние.

Наблюдаемая корреляция изменения влагопоглощения пленок с уровнем светорассеяния подтверждает наши предположения о структурирующем воздействии добавки ZnO на взаимное расположение макромолекул полимеров в обоих составах. Надо заметить, что для составов BisA/2Carb добавка ZnO активнее изменяет свойства композиции, чем для составов с TMP/2Carb.

Изменения рельефа поверхности и внутренней структуры полимера при введении наночастиц были исследованы методами атомно-силовой микроскопии (рис. 4). Для фотографий использовались образцы пленок размерами 15×15 мкм.

Как видно, уже при введении 4 вес.% наночастиц ZnO происходят существенные изменения структуры композиции по сравнению с исходной для

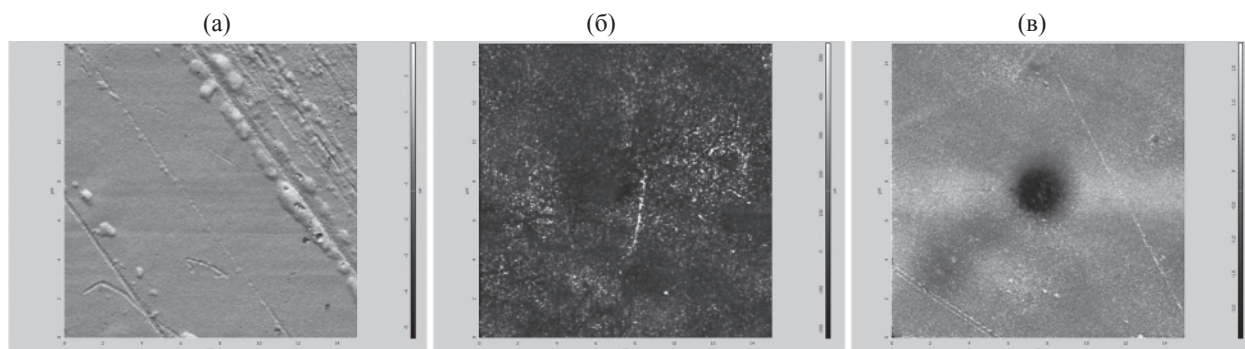


Рис. 4. Топография поверхности пленок состава BisA/2Carb (30/70) при введении наполнителя ZnO. а – 0, б – 4, в – 10 вес. %.

чистого полимера. Отчетливо наблюдается формирование отдельных полимерных областей, структурированных ZnO. При 10 вес. % ZnO мы видим уже иную укладку макроцепей, равномерную по всему материалу. Подобные изменения полимерной матрицы наблюдаются и для состава TMP/2Carb.

Заключение

В работе исследовались два широко используемых для изготовления микроэлементов в интегрально-оптических схемах полимерных состава: BisA/2Carb и TMP/2Carb с введением и без наночастиц ZnO. Изучались изменения таких характеристик, как сорбция, спектр пропускания, светорассеяние в зависимости от концентрации вводимого в них нанокомпозита ZnO.

Обнаружено, что пленки состава BisA/2Carb более прозрачны в видимой области спектра при достаточно значительных концентрациях наночастиц ZnO, а пропускание полимерной композиции TMP/2Carb быстро уменьшается с увеличением концентрации ZnO свыше 4вес. %.

При введении ZnO в полимер влагопоглощение и светорассеяние нанокомпозита изменяются немонотонно. Подобный характер изменения свойств полимерной композиции позволяет предположить, что в результате возможного взаимодействия структурирующей добавки ZnO с активными группами полимера происходит переформирование структуры (укладки макромолекул).

Характер изменения светорассеяния и влагопоглощения от концентрации наночастиц для BisA/2Carb позволяет заключить, что сродство этого полимерного состава к ZnO лучше, чем для композита состава TMP/2Carb.

Получено уменьшение влагопоглощения композита по сравнению с чистым полимером в 5 раз для состава BisA/2Carb при сохранении уровня светорассеяния.

Работа выполнена при поддержке по гранту Рособразования РНП.2.1.1.1403 “Исследование процессов формирования микрооптических поверхностей в поле световой волны при фотоотверждении мономерных композиций” и гранту РФФИ № 07-02-13562-офи_ц “Исследование эмиттеров и приемников терагерцового излучения на базе наноструктурированных электрооптических молекулярных кристаллов и разработка лабораторного прототипа фазированной антенной решетки излучателя миллиметровой и терагерцовой областей в интересах поиска мин, борьбы с терроризмом, медицины и неразрушающего контроля”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисюк И.Ю., Фокина М.И., Бурункова Ю.Э. Полимеры в интегральной и волоконной оптике – физика, технология и применение. СПб.: СПбГУ ИТМО. 2008. 89 с.
2. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1971. 344 с.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978. 543 с.
4. Кротов А.С. Диагностика процессов сорбции и диффузии влаги в полимерных композиционных материалах // Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Барнаул: Алтайский ГУ. 2002. 20 с.
5. Прокофьева Т.А., Давыдова Е.В., Майорова Н.В. Влияние сорбции низкомолекулярных веществ на структуру сшитых полиэфиров // Высокомолекулярные соединения. 1980. Т. XXII А. № 1. С. 174–178.
6. Мамаева И.А., Давыдова Е.В. Сорбция воды полиэфир-меламиновыми пленками сетчатого строения // Высокомолекулярные соединения. 1985. XXVII А. № 4. С. 844–850.
7. Гинзбург Б.М., Табаров С.Х., Туичев Ш., Шепелевский А.А. Влияние добавок фуллерена C₆₀ на структуру и механические свойства тонких пленок из органического стекла // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 23. С. 43–50.