

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ SiO₂ НА САМООРГАНИЗАЦИЮ АКРИЛАТНЫХ КОМПОЗИТОВ, ОТВЕРЖДАЕМЫХ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

© 2012 г. Ю. Э. Бурункова*, канд. физ.-мат. наук; И. Ю. Денисюк, доктор физ.-мат. наук;
С. А. Семьина, аспирант

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

E-mail: burunj@list.ru*

Исследованы оптически однородные нанокпозиционные среды, содержащие до 12 вес.% наночастиц SiO₂. Метод получения нанокпозитивов основан на процессах самоорганизации при формировании тонких полимерных оболочек вокруг каждой наночастицы, что является основной причиной получения оптического квазигомогенного материала. При ультрафиолетовом облучении происходит полимеризация исходного мономерного состава с получением прозрачного твердого нанокпозитива. Методами ИК спектроскопии, определением сорбции и твердости композитивов подтверждено наличие процессов самоорганизации при формировании материала. Исследованы и определены типы химических связей наночастица–полимер.

Ключевые слова: нанокристалл, показатель преломления, наполненный полимер, УФ-отверждаемый нанокпозитив, структура нанокпозитива, наночастицы.

Коды OCIS: 160.4236, 310.6860, 310.6870, 160.5470, 240.0310

Поступила в редакцию 24.10.2011

Введение

Введение наночастиц металлов и их оксидов в полимерные матрицы в последние годы является интенсивно развиваемой областью физики наноразмерного состояния. Структурная организация таких нанокпозитивов – проблема, без решения которой сложно определить и оптимизировать области их практического использования. Необходимость повышения устойчивости нанокпозитивов и контроля над обратимыми переходами в таких системах требует исследования путей управления их морфологией и структурной организацией. Поиск и изучение саморегулирующихся систем, в которых одновременно протекают синтез полимерной матрицы и процесс зарождения и роста наночастиц, может стать наилучшим решением задачи стабилизации наночастиц полимерами и их структурной организации. Другими словами, речь идет о разработке методов создания нанокпозитивов с архитектурой “микрокапсулированная наночастица в полимерной оболочке”, образованной *in situ*. Пути для этого могут быть самые разные: полимеризация винильных мономеров в ходе интенсив-

ного механического диспергирования металлов (инициаторами служат свежееобразованные поверхности металлов), введение в полимеризующуюся систему металлорганических соединений, которые разлагаются при температуре, близкой к температуре полимеризации, совместное γ -облучение прекурсора и мономера при комнатной температуре, полимеризация металлсодержащих мономеров [1–3] и др.

Несмотря на разнообразие исследований, практически отсутствуют данные по оптическим наноматериалам, в которых высокая концентрация наночастиц сочетается с хорошими оптическими свойствами. Трудность задачи заключается в том, что высокая концентрация структурирующих добавок обычно сопровождается значительным светорассеянием либо на них, либо на флуктуациях их концентрации.

Данная работа является продолжением исследований в области наноструктурирования полимеров оптического назначения [4, 5]. Нами были изготовлены оптически прозрачные нанокпозитивы, получаемые при синтезе полимерной матрицы в присутствии наночастиц, активно воздействующих на морфологию материала.

Целью работы является исследование полимерных УФ-отверждаемых композитов, а именно, было изучено формирование структуры под действием наночастиц SiO₂, что является определяющим для таких свойств, как механические, сорбционные и оптические. Было обнаружено, что наночастицы SiO₂ активно участвуют в процессе УФ-полимеризации. Введение в полимеризуемый состав наночастиц SiO₂ приводит к образованию прозрачного и малорассеивающего нанокомпозита с хорошими эксплуатационными свойствами.

Условия эксперимента

В работе использовались мономеры 2-Карбокси-Этилакрилат (2Carb, Aldrich № 552348) и бисфенол А глицеролат (BisA, Aldrich № 41,116-7), инициатор УФ-отверждения 2,2-диметокси-2-фенилацетонфенон (Aldrich 19,611-8) в концентрации 0,2 вес.%. В качестве структурирующего модификатора использованы наночастицы SiO₂ размером 14 нм (SiO₂, Aldrich № 066K0110). Полимерные пленки (толщина 100 мкм) получали из мономерных растворов, помещенных между двух лавсановых пленок для исключения ингибирующего воздействия кислорода воздуха, с последующим УФ-отверждением мономера (365 нм).

Спектры пропускания пленок были измерены на спектрофотометре Perkin-Elmer 555 UV-Vis. Для получения ИК-спектров использовался ИК фурье-спектрометр ФСМ 1201, производитель ООО “Мониторинг”. Образцы для исследований изготавливали методом пресования таблеток с KBr.

Показатель преломления измерялся на рефрактометре ИРФ-454 методами в соответствии с рекомендациями европейского стандарта ASTM D542. Владопоглощение изучалось гравиметрическим методом. Твердость измерялась по методу Бринелля с помощью твердомера “Булат-Т1”.

Рассеяние света измерялось при помощи фотометрического шара методами в соответствии с рекомендациями европейского стандарта ASTM D1003. Исследование образцов на атомно-силовом микроскопе Ntegra проводилось в контактном режиме.

Эксперимент и обсуждение результатов

При введении SiO₂ в мономерную композицию BisA/2Carb (30/70), начиная с concentra-

ции 8 вес.%, происходит заметное увеличение вязкости растворов. При более высоких концентрациях (10 вес.% и выше) раствор приобретает характер малотекучего геля.

Совместимость наночастиц SiO₂ с мономерной смесью BisA/2Carb (30/70) с образованием прозрачной пленки при УФ-полимеризации наблюдается вплоть до 12 вес.%. При введении в мономерную композицию BisA/2Carb (30/70) более 12 вес.% частиц SiO₂ при УФ-полимеризации происходит коагуляция наночастиц с образованием непрозрачной сильно-рассеивающей пленки. Происходит расслоение системы, она становится гетерогенной.

На рис. 1а представлены расчетные и экспериментально полученные значения показателей преломления нанокомпозиционных материалов.

Для расчета значений показателя преломления использовалась модель эффективной среды Максвелла-Гарнета [6]

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_2}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_2} = f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2},$$

где ϵ_1 – диэлектрическая проницаемость среды, ϵ_2 – диэлектрическая проницаемость включений, ϵ_{eff} – диэлектрическая проницаемость композитной среды, $f_1 = (1/V)\sum_i V_i$ – объемный фактор заполнения (V_i – объем i -й частицы, V – объем композитной среды).

Данная модель применима в том случае, когда объемный фактор заполнения $f_1 \leq 1/3$, т. е. доля включений невелика.

Значения показателей преломления, полученные на рефрактометре для пленочных образцов, ниже рассчитанных. Мы предполагаем, что это происходит из-за неполной полимеризации. При введении максимально возможной концентрации SiO₂ (12 вес.%) показатель преломления композиции уменьшается на 0,05 по сравнению с исходной мономерной смесью.

На рис. 1б приведена зависимость светорассеяния полимерной композиции BisA/2Carb от концентрации наночастиц SiO₂. Измерения проводили на длине волны $\lambda = 633$ нм. До концентрации 8 вес.% вследствие недостатка вводимого наномодификатора структурированный полимерный композит неоднороден, что проявляется в немонотонном изменении величины светорассеяния. При концентрации нанодобавки свыше 8 вес.% светорассеяние постоянно незначительно увеличивается, но не достигает значений чистого полимера. По-видимому, количества введенных наночастиц SiO₂ становит-

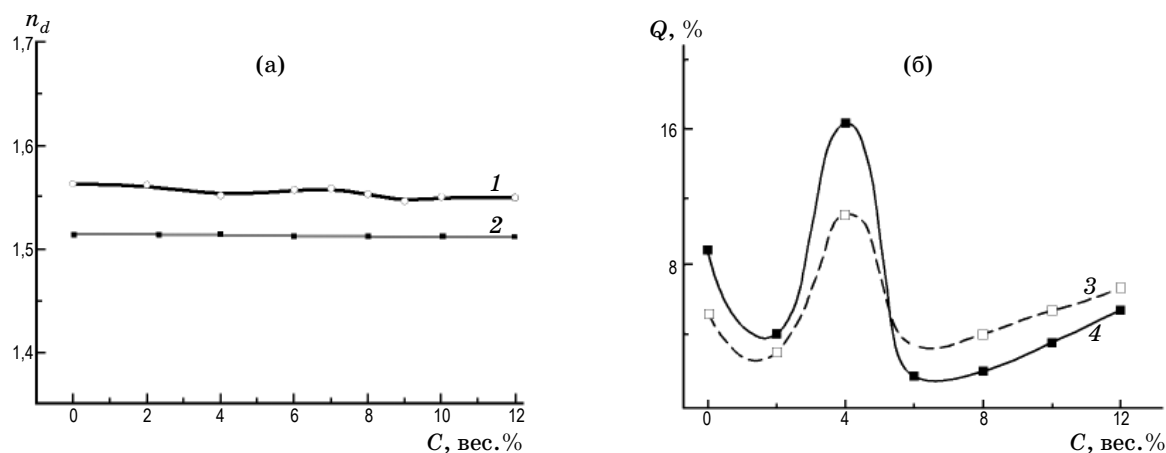


Рис. 1. Зависимость показателя преломления (а) и светорассеяния (б) для композиций BisA/2Carb от концентрации наночастиц SiO₂: 1 – значения показателей преломления, полученные по методу Аббе; 2 – значения показателей преломления, рассчитанные с использованием модели эффективной среды Максвелла–Гарнета; 3 – светорассеяние до влагопоглощения, 4 – светорассеяние после влагопоглощения.

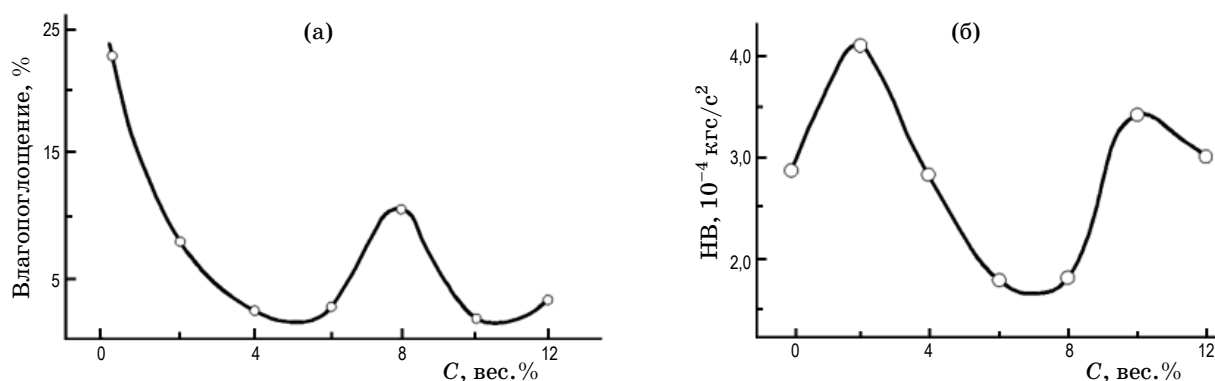


Рис. 2. Влагопоглощение (а) и твердость по Бринеллю (б) для композиции BisA/2Carb (30/70) в зависимости от концентрации наночастиц SiO₂.

я достаточно для равномерного распределения их по всему объему материала так, что происходит формирование однородного композита с иной структурой, чем исходный BisA/2Carb-полимер. Для полимеров модифицированной структуры наблюдается снижение рассеяния света по сравнению с чистым полимером практически в два раза.

Для оценки изменения внутреннего объема полимера в результате его наномодификации были проведены эксперименты по изучению влагопоглощения.

Для чистого полимера величина влагопоглощения (рис. 2а), составляет 23%. При введении 12 вес.% наночастиц SiO₂ влагопоглощение

уменьшается, достигая 2,5%. Таким образом, введение наночастиц снижает влагопоглощение на порядок. Существование экстремума (при 8 вес.% SiO₂), возможно, обусловлено особенностями формирования внутренней структуры полимера.

Косвенным способом изучения влияния SiO₂ на структуру формирующегося композита является метод исследования твердости (рис. 2б). Твердость образцов при введении 2 вес.% SiO₂ резко возрастает по сравнению с исходной. В области концентраций от 2 вес.% до 8 вес.% SiO₂ наблюдается резкое уменьшение твердости композита, т. е. происходит разрыхление полимерного каркаса из-за того, что

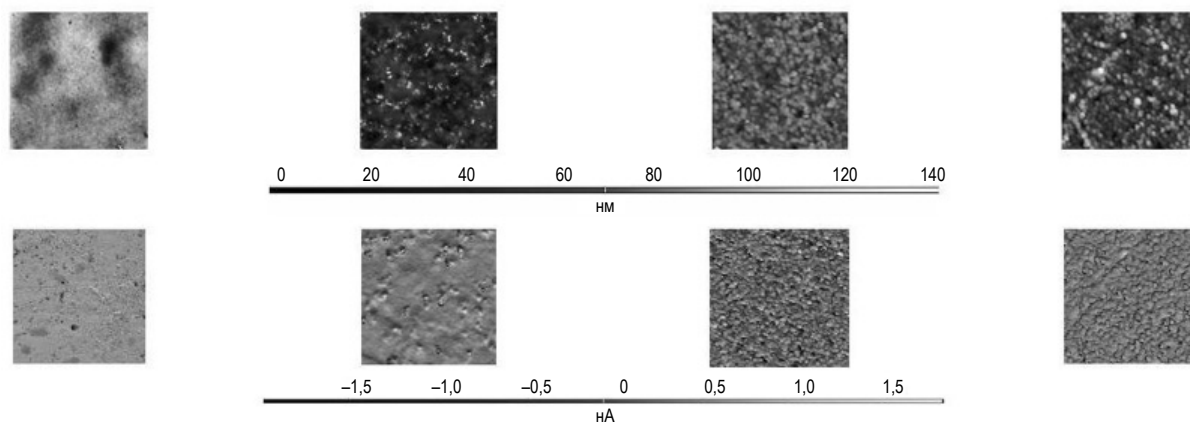


Рис. 3. Рельеф (верх) и жесткость поверхности (низ) полимерных пленок без добавления наночастиц (а) и при введении наночастиц SiO₂: 4 вес.% (б), 8 вес.% (в), 12 вес.% (г). АСМ. 5×5 мкм.

количества аэросила недостаточно для равномерного распределения по всему объему. Далее при увеличении концентрации SiO₂ значения твердости увеличиваются и при максимальной концентрации SiO₂ (12 вес.%) становятся сопоставимы с величиной чистого полимера.

Характер изменения исследуемых в работе свойств полимерного нанокомпозита (влагопоглощение, светорассеяние, твердость) говорит о модификации надмолекулярной структуры исходного полимера путем введения наночастиц в результате возможного взаимодействия наночастиц SiO₂ с активными группами мономера при полимеризации [7].

Подтверждением вышеизложенного является изучение, проведенное методом атомно-силовой микроскопии в режимах исследования рельефа и жесткости поверхности (рис. 3).

Как видно, уже при введении 4 вес.% наночастиц SiO₂ происходят существенные изменения структуры композиции по сравнению с исходной структурой чистого полимера. Отчетливо наблюдается формирование отдельных полимерных областей, модифицированных SiO₂. При введении 12 вес.% SiO₂ мы видим зернистую структуру, равномерную по всему материалу. Данная зернистая структура обусловлена, по-видимому, как способностью наночастиц SiO₂ образовывать слабые связи с активными группами мономерных молекул, так и выступать в качестве центров полимеризации последних. При малых концентрациях наночастиц сосуществуют две фазы: полимерная и структурированная. Начиная с концентраций SiO₂ более 8 вес.%, практически исчезает сво-

бодная полимерная фаза, а весь имеющийся полимер образует сферы на наночастицах.

Возможности наночастиц SiO₂ образовывать слабые связи с активными группами мономерных молекул, так и выступать в качестве центров полимеризации подтверждаются исследованием методом ИК-спектроскопии (рис. 4).

Полосы 471 см⁻¹, 1107 см⁻¹ атрибутированы нами как полосы, характерные валентным колебаниям Si–O–Si-групп на поверхности SiO₂, а также 1737 см⁻¹ полоса валентных колебаний C=O группы в акрилатах [8]. Исчезновение мощных полос SiO₂ и значительное усиление интенсивности полосы карбонильной группы могут свидетельствовать о полимеризации на поверхности наночастиц и о взаимодействии

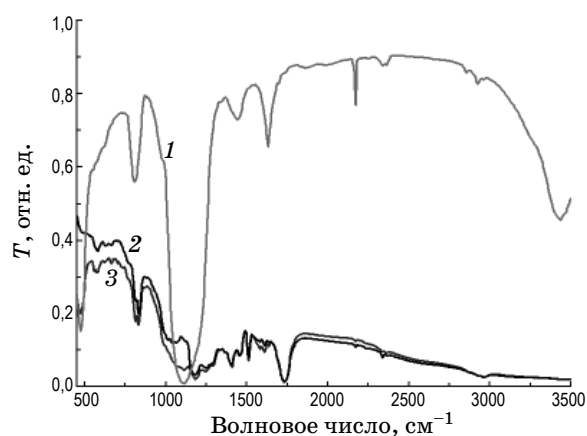


Рис. 4. ИК-спектры пропускания: SiO₂ (1); чистый полимер BisA/2Car (30/70) (2); нанокомпозит BisA/2Car (30/70) + 8 вес.% SiO₂ (3).

COOH-группировки мономера с наночастицами SiO₂.

Таким образом, наночастицы SiO₂ выступают в качестве центров образования новой полимерной фазы – нанокompозита, с иными, чем у чистого полимера, свойствами. При малых концентрациях наночастиц, образуемые ими области модифицированного полимера немногочисленны и композит неоднороден, что проявляется в его свойствах. С увеличением концентрации SiO₂ размеры и количество гибридных областей растут, обуславливая тем самым возникновение совершенно иной структуры материала. Именно это, т. е. образование субмикронных сфер вокруг каждой наночастицы и является причиной формирования квазигомогенного материала, величина светорассеяния в котором не превосходит значения для чистого полимера. Действительно, как показывают микрофотографии (рис. 3), субмикронные сферы, образованные вокруг каждой наночастицы, имеют практически идентичные диаметры, что может быть объяснено их одинаковыми скоростями роста. Результатом этого является выстраивание сферических частиц в самоорганизованную квазирешетку, что, в конце концов, приводит к однородному распределению наночастиц и формированию гомогенной среды.

Заключение

В работе исследовались пленочные полимерные нанокompозиты на основе BisA/2Carb

(30/70) при их модификации наночастицами SiO₂. В зависимости от концентрации наночастиц изучались изменения сорбции паров воды, твердости по Бринеллю, оптического пропускания, показателя преломления и светорассеяния. Композиты прозрачны в видимой области спектра при высоких концентрациях наночастиц SiO₂. При введении 12 вес.% SiO₂ показатель преломления уменьшается на 0,02. По сравнению с чистым полимером получено уменьшение влагопоглощения композита на порядок при введении 10 вес.% наночастиц SiO₂. Значения твердости при максимальных концентрациях наночастиц 12 вес.% SiO₂ не превышают значения твердости чистого полимера, при этом светорассеяние не увеличивается.

Наблюдаемая немонотонность изменения свойств, а также данные АСМ и изменение ИК-спектров свидетельствуют о способности наночастиц выступать центрами полимеризации и быть причиной образования структуры иного типа в полимерном материале – нанокompозита.

Работа выполнена при поддержке по ЛОТу Рособразования П 995 “Создание гибридного материала на базе близкорасположенных самоорганизованных наноструктур в полимерной матрице” и гранту РПН 2.1.1.3937 “Исследования путей преодоления дифракционного предела в нано-фотолитографии на базе процессов самоорганизации и нелинейного просветления нанокompозиционных фотополимерных систем”.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Rozenberg A.S., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D. Polym. Adv. Technol. 1998. V. 9. P. 527–535.
2. Pomogailo A.D., Savost'yanov V.S. Synthesis and Polymerization of Metal-Containing Monomers. Boca Raton: RC Press. 1994. 164 p.
3. Pomogailo A.D., Rozenberg A.S., Dzhardimalieva G.I., Leonowicz M. Adv. Mat. Sci. 2001. V. 1. P. 19–27.
4. Бурункова Ю.Э., Семьина С.А., Капорский Л.Н., Левичев В.В. Наномодифицированные оптические акрилатные композиты // Оптический журнал. 2008. Т. 75. № 10. С. 54–56.
5. Denisyuk I.Yu., Williams T.R., Burunkova J.E. Hybrid optical material based on high nanoparticles concentration in UV-curable polymers – technology and properties // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2008. V. 497. P. 142–153.
6. Виноградов А.П. Электродинамика композитных материалов. М.: УРСС. 2001. 208 с.
7. Jigueta S., Bertscha A., Judelewicz M., Hofmann H., Renauda P. SU-8 nanocomposite photoresist with low stress properties for microfabrication applications// Microelectronic Engineering. 2006. № 83. P. 1966–1979.
8. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров: Справочник. Физматлит, 2001. 656 с.