

УДК: 541.64:539.213:536.63

Исследование структуры нанокompозитов на основе полиуретан/поли(2-гидроксиэтилметакрилатных) полу-ВПС и многостенных карбонанотрубок

Л.В. Карабанова, Ю.П. Гомза, С.Д. Несин, А.Б. Глиевой, О.Н. Бондарук

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Получены нанокompозиты на основе многокомпонентной полимерной матрицы, представляющей собой полу-ВПС, состоящую из полиуретана и поли(2-гидроксиэтилметакрилата), и многостенных карбонанотрубок (КНТ). Исследованы структурные особенности полученных нанокompозитов методом малоуглового рентгеновского рассеяния. В исходной полимерной матрице установлено наличие двух иерархических уровней гетерогенности. Первый уровень представляет собой зафиксированные на ранних стадиях спиноподобного распада флуктуации концентрации с размерами 7,5–12,5 Å. Второму соответствует более поздним этапам микрофазового разделения и характеризуется выделением микровключений практически чистого полиуретана и доменов ПХЕМА. Введение нанонаполнителя – КНТ, существенным образом изменяет структуру полимерной матрицы. Наибольшая степень модификации (и максимальная структурная гомогенность системы) наблюдается при концентрациях КНТ в области порога перколяции (0,01–0,05 %).

Ключевые слова: нанокompозиты, многостенные карбонанотрубки, полу-ВПС, малоугловое рентгеновское рассеяние.

Полимерные композиты, содержащие небольшие добавки нанонаполнителей, привлекают значительное внимание исследователей, поскольку существенного улучшения механических, термических и других свойств можно достичь при использовании малых содержаний таких наполнителей [1–6]. В связи с исключительно большой межфазной областью, нанокompозиты рассматриваются как модельные системы для изучения динамики полимеров в условиях ограниченной сегментальной подвижности. Исследованию нанокompозитов посвящено значительное количество обзоров [1–8]. На сегодня, большинство исследований сосредоточены на полимерных нанокompозитах с 2-D силикатными нанослоями или с 1-D углеродными нанотрубками (УНТ). Значительное внимание уделяется именно 1-D углеродным нанотрубкам, так как введение совсем небольших количеств этого наполнителя приводит к значительному росту модуля Юнга, прочности, устойчивости к термическому старению и износостойкости [6]. Отмечается важность нескольких факторов для достижения успеха. Среди них – равномерное пространственное распределение нанонаполнителя в матрице; высокое соотношение (например, длины к диаметру УНТ) и “функционализация” поверхности нанонаполнителя активными группами, способными реагировать с полимером, и создавать прочные межфазные связи.

Существенное внимание в последние годы уделяется также исследованию гибридных полимер-кремнеземных нанокompозитов, полученных главным образом с помощью золь-гель процесса [7–17]. В этих нанокompозитах кластеры 3-D кремнезема с размерами 10–100 нм связаны с полимерной матрицей силами Ван-дер-Ваальса. Реакционные группы полимеров в золь-гель процессе не участвуют, но они могут образовывать водородные связи с силанольными группами кремнезема, благодаря чему наночастицы кремнезема могут быть включены в наноразделенные гибридные материалы [11, 13–17].

Для получения нанокompозитов в качестве полимерной матрицы чаще всего используют индивидуальные полимеры [1–10]. Существенный интерес при этом могут представлять многокомпонентные полимерные матрицы, полученные по принципу взаимопроницающих полимерных сеток (ВПС). Наличие нескольких уровней гетерогенности в самой полимерной матрице может создать дополнительные возможности регулирования свойств нанокompозитов. Как известно, структура и свойства ВПС контролируются кинетикой формирования полимерных сеток и термодинамикой смешения составляющих полимеров [18, 19]. Введение наполнителя в такие системы может приводить к увеличению совместимости полимерных компонентов [20–23]. Согласно концепции

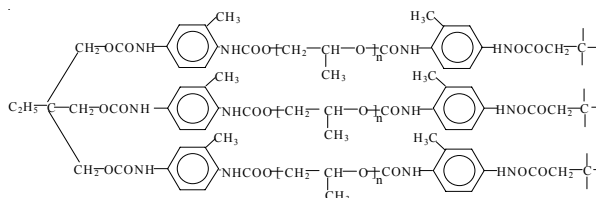
равновесной и неравновесной компатибилизации в ВПС в присутствии наполнителей [24], первая происходит благодаря уменьшению свободной энергии смешения двух сеток в присутствии наполнителей, а последняя ассоциируется с адсорбцией полимеров на твердых поверхностях наполнителей, что ингибирует процесс фазового разделения. В литературе описано несколько успешных попыток введения нанонаполнителей в ВПС [20, 25, 26]. Так, нанокompозиты на основе полиуретан-эпоксидных ВПС, содержащие нанокремнезем, продемонстрировали повышение совместимости полимеров и улучшение демпфирующих свойств по сравнению с ненаполненной матрицей [25]. Полиуретан-полиметилметакрилатные ВПС, усиленные эксфолированным органофункциональным монтмориллонитом, демонстрируют повышение модуля упругости и прочности, а также жесткости и термической стойкости по сравнению с исходной матрицей [26].

Ранее нами были синтезированы полу-ВПС на основе полиуретана (ПУ) и поли(2-гидроксиэтилметакрилата) (ПХЕМА) [27]. На основе результатов исследования их наноструктуры [28–30], термодинамики смешения полимеров в процессе синтеза и динамических механических свойств [27, 29, 30] был сделан вывод о том, что исследованные системы являются двухфазными с незавершенным фазовым разделением [27–31].

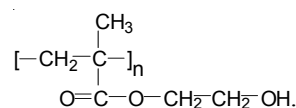
Целью данной работы было детальное исследование структурных особенностей нанокompозитов на основе вышеупомянутых ПУ-ПХЕМА полу-ВПС, наполненных многостенными карбонатными нанотрубками. Мы предполагали, что введение наноразмерного наполнителя будет оказывать воздействие на кинетику процессов формирования полимерных компонентов, что позволит варьировать степень их микрофазового разделения и, следовательно, обеспечивать возможность оптимизации макросвойств результирующего

нанокompозита.

В качестве полимерных компонентов исследуемых нанокompозитов использовали трехмерный ПУ и линейный ПХЕМА. Полиуретановая сетка была получена из полиоксипропиленгликоля (ММ 2000) и аддукта триметиллолпропана со смесью изомеров 2,4- и 2,6-толуилдиизоцианата (соотношение 1:2 г-экв.) при температуре 353 К в атмосфере азота [27]. Структура синтезированного полиуретана приведена ниже:



Для получения полу-ВПС, которая являлась матрицей нанокompозитов, полиуретановую сетку подвергали набуханию в мономере 2-гидроксиэтилметакрилате, содержащем инициатор фотополимеризации, до равновесного состояния. После чего проводили фотополимеризацию мономера. В результате фотополимеризации был получен второй полимер – линейный ПХЕМА, структура звена которого представлена ниже:



Для формирования нанокompозитов многостенные карбонатные нанотрубки вводили в реакционную смесь на стадии синтеза полиуретана в количестве 0,01–0,25 % по весу. Равномерное распределение карбонатных нанотрубок обеспечивали ультразвуковой обработкой смеси в течение 5 мин. с использованием диспергатора УЗДН-А.

Особенности микрогетерогенной структуры исходных ненаполненных полу-ВПС и нанокompозитов

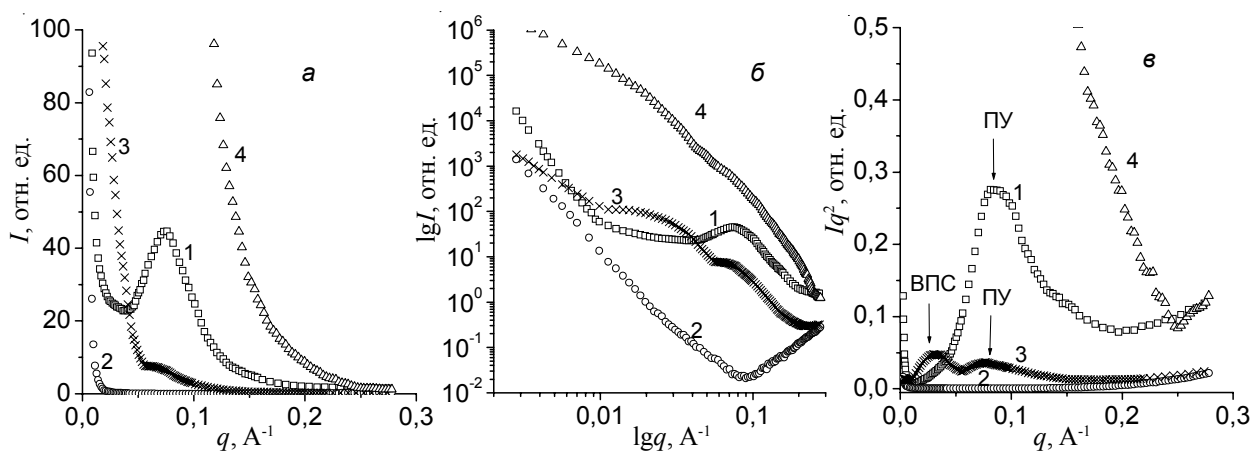


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеяния $I(q)$ от вектора рассеяния q (а); $\log I(q)$ от $\log q$ (б); $I(q)q^2$ от q (в) для ПУ сетки (1), ПХЕМА (2), полу-ВПС (3) и КНТ (4). Стрелками на рис. 1в отмечены дифракционные максимумы ПУ и ВПС

на их основе исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУР). Кривые МУР получали в вакуумной камере типа Кратки, в излучении медного анода, монохроматизированном полным внутренним отражением и никелевым фильтром [32]. Съемка проводилась в режиме многократного шагового сканирования сцинтилляционного детектора в диапазоне углов рассеяния от 0,03 до 4,00°, что соответствует величинам волнового вектора (q) от 0,022 до 2,860 nm^{-1} ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, θ – половина угла рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения). При этом обеспечивается возможность изучения микрогетерогенных образований (участков с большей или меньшей, чем у матрицы, плотностью или микропустот) с характеристическими размерами (определяемыми как $2\pi/q$) от 2 до 280 нм. Предварительную обработку кривых МУР проводили с использованием программы FFSAXS [33]. При этом использовали процедуры удаления доли рассеяния камерой и материалом окон кюветы, нормировки рассеянной интенсивности к абсолютным единицам и введения коллимационной поправки.

Кривые рассеяния образцами индивидуальных полиуретана, ПХЕМА, полученной на их основе полу-ВПС и карбонатроек представлены на рис. 1а–в. Видно, что на кривой зависимости $I(q)$ от q для полиуретана (рис. 1а, кривая 1) проявляется четко выраженный интерференционный максимум при 0,077 \AA^{-1} , который соответствует брегговской периодичности 82 \AA . Наличие такого максимума обусловлено существованием характерного для большинства трехмерных полиуретанов квазипериодического типа распределения областей микрофазового разделения, обогащенных жестким или гибкоцепным фрагментами

полиуретановой цепи [34]. Кривая МУР для ПХЕМА (рис. 1а, кривая 2) характеризуется низким уровнем рассеянной интенсивности и отсутствием интерференционных эффектов (имеет диффузный характер). Профиль рассеяния полу-ВПС, содержащей 17 % ПХЕМА в формате $I(q)$ от q (рис. 1а, кривая 3), демонстрирует наличие интерференционного эффекта, отвечающего за проявление характерного для исходного полиуретанового компонента дифракционного максимума. Это свидетельствует о наличии в материале полу-ВПС микровключений, сохраняющих структуру исходного полиуретанового компонента. Положения соответствующих полиуретановых пиков и отвечающая им периодичность приведены в табл. 1. Профиль рассеяния нанонаполнителем – карбонатроек, носит диффузный характер и свидетельствует об отсутствии каких-либо интерференционных эффектов (рис. 1а, кривая 4).

Представление экспериментальных данных в двойных логарифмических координатах (рис. 1б) дает наиболее приемлемый вариант сопоставления столь сильно различающихся по уровням кривых МУР во всем интервале значений q . Однако, поскольку сегментированные полиуретаны, как правило, характеризуются квазиодномерным ламелярным типом распределения жестко- и гибкоцепных областей микрофазового разделения [34], наиболее наглядным для предварительного анализа форматом представления данных МУР для полиуретанов и полу-ВПС на их основе является $I(q) \cdot q^2$ от q (рис. 1в), т.е. в виде выражения, учитывающего поправку Лоренца [35]. При этом на соответствующих кривых хорошо видны дифракционные эффекты как от полиуретана, так и от полу-ВПС, отмеченные на рисунке стрелками.

На рис. 2 представлены профили МУР полу-ВПС

Таблица 1. Параметры полиуретановых пиков в полу-ВПС и нанокompозитах на ее основе, рассчитанные из данных малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (рис. 1)

Код образца	Содержание КНТ, %	Положение пика ПУ ($q_{m(ПУ)}$), \AA^{-1}	Периодичность пика ПУ ($2\pi/q_{m(ПУ)}$), \AA	Площадь пика ПУ, отн.ед.	Содержание фазы со структурой исходного ПУ, %
ПУ	0	0,80	82	21 850	-
Полу-ВПС 17%ПХЕМА исходный	0	0,06	106	1 170	4,5
Полу-ВПС 17%ПХЕМА+0,01%(КНТ)	0,01	0,01	66	390	1,5
Полу-ВПС 17%ПХЕМА+0,05%(КНТ)	0,05	0,10	60	540	2,2
Полу-ВПС 17%ПХЕМА+0,10%(КНТ)	0,10	0,10	62	380	1,5
Полу-ВПС 17%ПХЕМА+0,25%(КНТ)	0,25	0,07	93	910	3,5

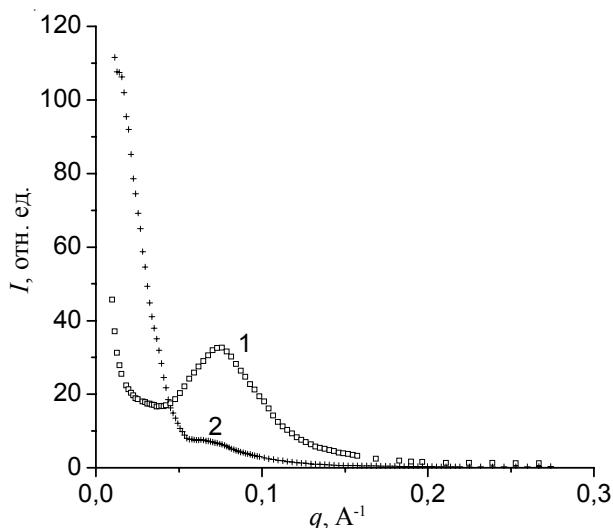


Рис. 2. Зависимость интенсивности рассеяния $I(q)$ от q для полу-ВПС на основе ПУ и ПХЕМА с содержанием ПХЕМА 17%: 1 – аддитивные значения; 2 – экспериментальная кривая

в формате $I(q)$ от q . На этом же рисунке приведен аддитивный профиль рассеяния, рассчитанный как взвешенная сумма вкладов исходных компонентов полу-ВПС (полиуретана и ПХЕМА), с использованием предположения о сохранении ими своих индивидуальных структурных особенностей. На аддитивном профиле рассеяния проявляется характерный для исходного полиуретанового компонента дифракционный максимум. На экспериментальной кривой рассеяния полу-ВПС в области полиуретанового максимума тоже наблюдается наличие интерференционного эффекта. Это свидетельствует о наличии в материале полу-ВПС микровключений, сохраняющих структуру исходного полиуретанового компонента. Положения соответствующих полиуретановых пиков, отвечающая им периодичность и значения их интегральных интенсивностей приведены в табл. 1.

Сопоставление аддитивного профиля рассеяния, рассчитанного из весовых вкладов исходных

компонентов ПУ и ПХЕМА, с кривой рассеяния полу-ВПС на их основе, представленного на рис. 2, позволяет отметить следующее:

- Общий уровень рассеяния полу-ВПС в области значений волнового вектора рассеяния от минимального до $0,05 \text{ \AA}^{-1}$ заметно превышает аддитивный уровень рассеяния. Это означает, что в результате формирования полу-ВПС гетерогенность материала существенно изменяется – возникают микрообласти с размерами приблизительно от 100 \AA и выше. Последнее, несомненно, отображает наличие микрофазового разделения на уровне индивидуальных компонентов.

- Интегральная интенсивность полиуретанового максимума полу-ВПС (табл. 1) составляет всего 6 % от значения, ожидаемого для 83 %-ного содержания этого компонента при условии полного разделения на макрофазы чистых компонентов. Следовательно, основная часть этого компонента распределилась в материале в виде включений малых размеров (не более 2–3 значений наблюдаемой для исходного полиуретана периодичности, т. е. ориентировочно не более $200\text{--}300 \text{ \AA}$).

К тому же, из кривых, представленных в форматах $\log I(q)$ от $\log q$ и $I(q) \cdot q^2$ от q на рис. 1 хорошо видно, что помимо малоуглового пика от микровключений с полиуретановым типом микрофазовой структуры, проявляющегося на двойной логарифмической кривой 3 рис. 1б, наблюдается интерференционный максимум в области малых значений q (отмечен стрелкой) – так называемый максимум полу-ВПС. Мы можем видеть, что положение интерференционного максимума полу-ВПС соответствует гораздо меньшим значениям q , чем в случае индивидуального полиуретана, который является наиболее рассеивающим компонентом полу-ВПС. Таким образом, возникновение дополнительного максимума в полу-ВПС можно объяснить только появлением в этом материале модулированных структур, являющихся результатом спинодального распада на уровне индивидуальных компонентов полу-ВПС [38–40]. Из рис. 1 и 2 видно,

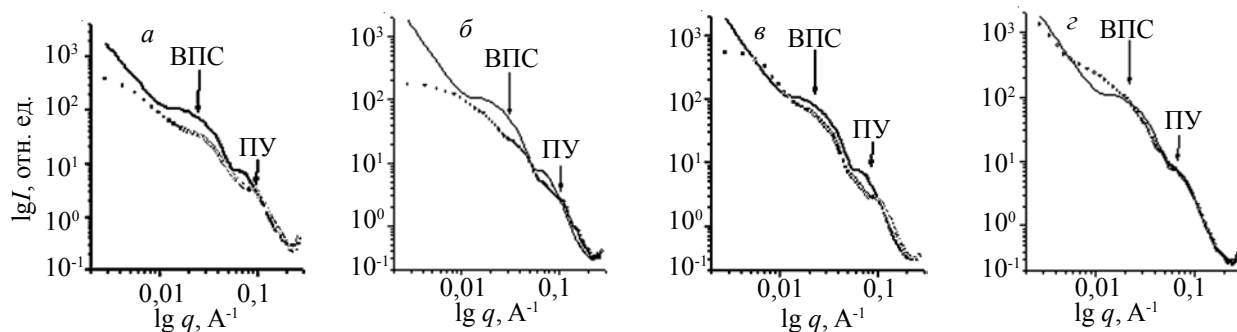


Рис. 3. Зависимость интенсивности рассеяния $\log I(q)$ от $\log q$ для полу-ВПС на основе ПУ и ПХЕМА с содержанием ПХЕМА 17%: 0,01 (а); 0,05 (б); 0,10 (в) и 0,25 % КНТ (г); Значения рассеяния наноккомпозитами представлены точками, профили рассеяния исходной полу-ВПС-17 – сплошной линией

Таблица 2. Данные малоуглового рассеяния для исходной полу-ВПС-17 и нанокompозитов на ее основе

Код образца	Инвариант малоуглового рассеяния, отн.ед.		$q_{m(\text{полу-ВПС})}$, Å^{-1}	$2\pi/q_{m(\text{полу-ВПС})}$, Å
	Экспериментальные кривые рассеяния	После удаления пика ПУ		
ПУ	317	—	—	—
Полу-ВПС 17%ПХЕМА исходный	61	26	0,0183	343
Полу-ВПС 17%ПХЕМА+0,01%(КНТ)	52	44	0,0267	235
Полу-ВПС 17%ПХЕМА+0,05%(КНТ)	58	50	0,0408	154
Полу-ВПС 17%ПХЕМА+0,10%(КНТ)	54	49	0,0365	172
Полу-ВПС 17%ПХЕМА+0,25%(КНТ)	60	53	0,0126	498

что уровень рассеяния для исходной полу-ВПС существенно выше в сравнении с аддитивными величинами в области до $0,05q$, Å^{-1} . Это означает, что в результате формирования полу-ВПС гетерогенность материала существенно возрастает. Последнее, несомненно, отображает наличие микрофазового разделения на уровне индивидуальных компонентов.

На рис. 3 представлены профили МУР нанокompозитом на основе полу-ВПС, содержащей 17 % ПХЕМА, и карбонатотрубок в сопоставлении с кривой рассеяния исходной ненаполненной полу-ВПС в формате $\log I(q)$ от $\log q$.

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 3, вычитали вклад рассеяния карбонатотрубками (рис. 1, кривая 4), однако, даже при максимальном содержании этого компонента (0,25 %) соответствующий вклад в кривую рассеяния был пренебрежимо мал и практически не менял наблюдаемых профилей рассеяния. С учетом этого мы предположили, что анализируемые кривые МУР отображают структурные особенности полимерной матрицы, а наблюдаемые различия микрофазовой структуры являются результатом влияния поверхности нанонаполнителя на процессы микрофазового разделения в полимерной матрице при формировании нанокompозита. Из сопоставления представленных на рис. 3 экспериментальных кривых нанокompозитов и кривой рассеяния исходной полимерной матрицей видно, что профили рассеяния полимерной матрицей, модифицированной введением КНТ, при всех исследуемых содержаниях КНТ значительно отличаются от исходной, немодифицированной введением нанонаполнителя, полу-ВПС. Единственной общей особенностью данных кривых является сохранение при всех составах КНТ максимума рассеяния полу-ВПС в малоугловой области, и проявлений интерференционного эффекта в области максимума исходного полиуретанового компонента (отмечены стрелками на рис. 3). В табл. 2 приведены величины q , соответствующие положениям этих максимумов, и отвечающие им значения

характеристических размеров.

Из табл. 2 видно, что значение малоуглового инварианта $Q \sim \int I(q)q^2 dq$ [32], являющегося общей мерой мутности материала в спектре рентгеновского излучения, который пропорционален произведению объемных долей рассеивающих микрообластей и квадрата разности их электронных плотностей, для полу-ВПС и всех нанокompозитов на ее основе значительно ниже, чем для полиуретанового компонента. Интересно проанализировать значение данной характеристики после вычета из экспериментальных кривых дифракционного максимума, отвечающего упорядоченности полиуретанового типа (табл. 2). Видно, что эта характеристика минимальна для исходной полу-ВПС, а затем, при введении нанонаполнителя, резко возрастает. Уже при минимальном содержании нанонаполнителя она возрастает почти в два раза и сохраняет этот уровень вплоть до максимальных концентраций КНТ. С другой стороны, положение максимума полу-ВПС при повышении содержания КНТ смещается в сторону более высоких значений q , проходит через максимум в области 0,05 %-ного содержания нанонаполнителя, а затем демонстрирует тенденцию к уменьшению. Соответственно, рассчитанные из этого значения характеристические размеры имеют немонотонную зависимость от концентрации вводимого нанонаполнителя, они проходят через минимум при 0,05 %-ном содержании КНТ и дальше снова начинают возрастать.

Для анализа максимума, связанного с внутренней гетерогенностью полиуретановых микровключений, он выделялся на линейном (при использовании двойных логарифмических координат) фоне диффузного рассеяния в диапазоне значений q от 0,03 до 0,60 Å^{-1} . На рис. 4 приведено рассеяние упорядоченной части ПУ компонента, выделенное описанным выше способом.

Положения пиков на рис. 4 и значения площадей под пиками, соответствующие их интегральной интенсивности, приведены в табл. 1. Мы предполагаем,

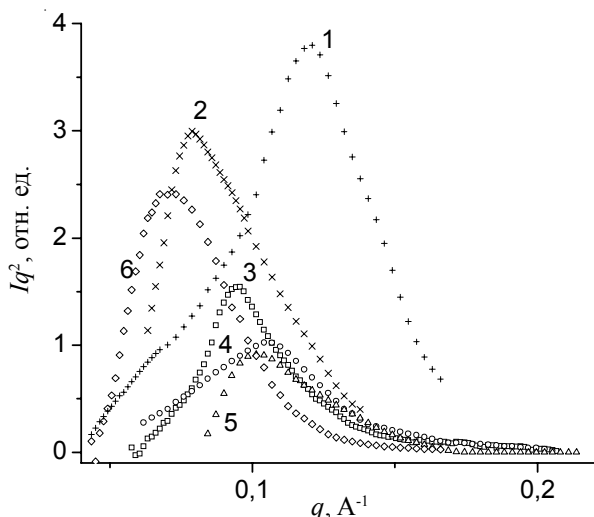


Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеяния $I(q) \cdot q^2$ от q упорядоченной частью полиуретанового компонента в чистом ПУ (1), полу-ВПС ПУ/ПХЕМА-17 (2) и нанокompозитах с разным содержанием КНТ 0,01 (3); 0,05 (4); 0,10 (5) и 0,25 % (6). Для наглядности значения интенсивности полиуретанового максимума уменьшены на десятичный порядок величины

что эти значения в первом приближении можно считать пропорциональными содержанию микровключений практически чистого полиуретана в исследуемых образцах полу-ВПС. Рассчитанные, с использованием такого предположения, значения объемных долей микровключений, обогащенных полиуретаном, также приведены в табл. 1. Видно, что в случае исходной полу-ВПС-17 объемная доля таких включений составляет 4,5 %, введение минимального количества КНТ резко снижает их содержание до 1,5 %. При дальнейшем повышении концентрации КНТ данная характеристика стремится к таковой для исходной немодифицированной полу-ВПС.

Известно, что профили МУР в случае наличия характерных для ранних этапов спиноподального распада флуктуаций состава с достаточной степенью

точности описываются выражением Орнштейна-Цернике. При дальнейшем развитии процессов микрофазового разделения происходит изменение состава (возрастание содержания одного из компонентов) и укрупнение размеров таких флуктуаций. Малоугловое рассеяние систем, находящихся на этой стадии спиноподального распада, описывается с использованием выражения (или подхода), предложенного Дебая-Бике [36]. При этом обычно наблюдается присутствие двух характеристических размеров флуктуаций, что обуславливает необходимость аппроксимации кривых рассеяния с использованием двух вкладов Дебая-Бике [36]. С учетом этого факта мы аппроксимировали экспериментальные кривые рассеяния объединенным уравнением, учитывающим все вышеупомянутые вклады:

$$I(q) = \frac{I_{OZ}(0)}{(1 + q^2 \xi_{OZ}^2)} + \frac{I_{DB1}(0)}{(1 + q^2 \xi_{DB1}^2)^2} + \frac{I_{DB2}(0)}{(1 + q^2 \xi_{DB2}^2)^2}, \quad (1)$$

где: $I_{OZ}(0)$, $I_{DB1}(0)$, и $I_{DB2}(0)$ – величины вкладов интенсивности в рассеяние членами Орнштейна-Цернике и Дебая-Бике соответственно при $q = 0$; ξ_{OZ} , ξ_{DB1} , и ξ_{DB2} – значения корреляционных длин для различных областей гетерогенности.

Процедура аппроксимации экспериментальных кривых состояла в следующем. На первом этапе на кривой находили участок, соответствующий вкладу члена Орнштейна-Цернике в общую кривую. Для этого перестраивали угловую зависимость интенсивности в координатах $I^{-1}(q)$ от (q^2) и анализировали хвост кривой на предмет наличия достаточно протяженного линейного участка. При наличии такого участка, в его пределах экспериментальные данные интерполировали первым членом уравнения (1).

Следующим этапом являлось нахождение и вычет вклада Дебая-Бике из экспериментальной кривой рассеяния. Полученную описанным выше способом разностную кривую рассеяния $I(q) = I(q) - I_{OZ}(q)$ перестраивали в виде $I(q)^{-0.5}$ от q^2 . После этого еще раз повторяли описанную выше процедуру нахождения

Таблица 3. Параметры интенсивности рассеивания для исходной полу-ВПС и полу-ВПС с нанотрубками в рамках объединенной Орштейна-Цернике и Дебая-Бике теории

Код образца	Параметры рассеивания для различных вкладов					
	Орнштейна-Цернике		Дебая-Бике - 1		Дебая-Бике - 2	
	$I_{OZ}(0)$, отн.ед.	ξ_{OZ} , Е	$I_{DB1}(0)$, отн.ед.	ξ_{DB1} , Е	$I_{DB2}(0)$, отн.ед.	ξ_{DB2} , Е
Полу-ВПС17% ПХЕМА исходный	-	-	10	12,5	157	38
Полу-ВПС17% ПХЕМА +0,01КНТ	-	-	3,2	7,5	80	42
Полу-ВПС17% ПХЕМА +0,05КНТ	-	-	3,5	7,6	2300	80
Полу-ВПС17% ПХЕМА +0,10КНТ	-	-	6,5	9,8	1200	74
Полу-ВПС17% ПХЕМА +0,25КНТ	-	-	6,8	10,588	687	67

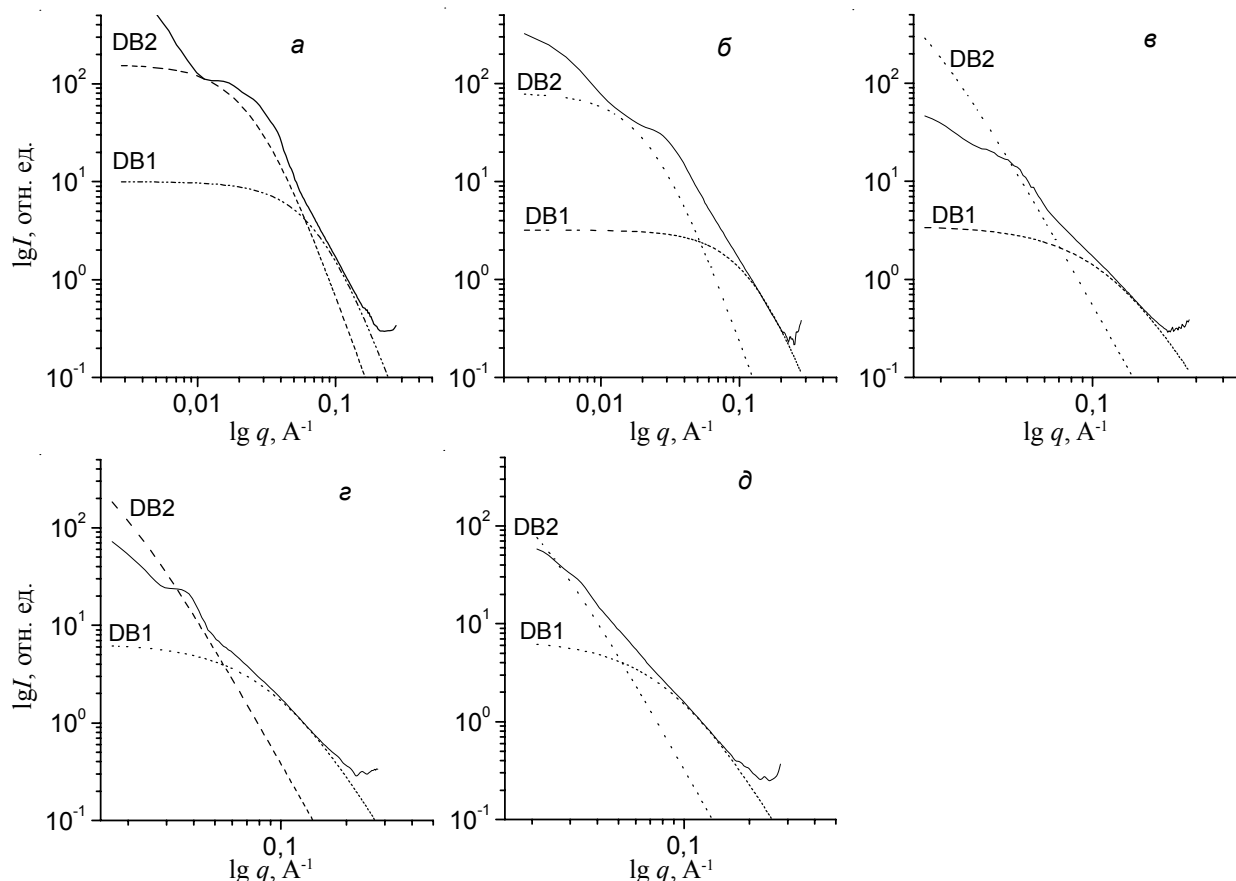


Рис. 5. Экспериментальные зависимости интенсивности рассеяния $\log I(q)$ от $\log q$ для полу-ВПС-17 и нанокompозитов на ее основе с различным содержанием КНТ в сопоставлении с модельными кривыми, построенными по объединенной теории Дебая-Бике и Орнштейна-Цернике. Кривые соответствуют содержанию КНТ: 0 (а); 0,01 (б); 0,05 (в); 0,10 (з) и 0,25 % (д). Точки представляют экспериментальные значения, сплошная линия – суммарный результат моделирования, штриховые линии – отдельные вклады

линейного участка, его аппроксимации вторым членом выражения (1) и получения следующей разностной кривой $I'(q) = I(q) - I_{OZ}(q) - I_{DB1}(q)$. Значения $I'(q)$ снова перестраивали в виде $I''(q)^{-0.5}$ от q^2 и снова повторяли процедуру аппроксимации третьим членом выражения (1). В результате был получен набор значений интенсивностей в нулевом угле рассеяния для различных вкладов $I_{OZ}(0)$, $I_{DB1}(0)$, $I_{DB2}(0)$ и соответствующих корреляционных длин ξ_{OZ} , ξ_{DB2} , ξ_{DB1} . Результаты последовательной реализации описанного выше подхода в рамках комбинированного уравнения (1) представлены на рис. 5 и в табл. 3.

Следует отметить, что как в исходной полу-ВПС-17, так и в нанокompозитах с различным содержанием КНТ, вклад Орнштейна-Цернике отсутствует. Из представленных в табл. 3 результатов моделирования видно, что кривые рассеяния (за вычетом полиуретанового пика) всех исследуемых материалов с достаточной степенью точности аппроксимируются двумя вкладками Дебая-Бике (т.е. вторым и третьим членами выражения (1)).

Отсутствие вклада компонента Орнштейна-Цернике в кривые МУР полу-ВПС-17 и нанокompозитов

на ее основе, и наличие хорошо выраженных характерных для полу-ВПС максимумов (см. рис. 5а-д) указывает на более глубокое прохождение процессов микрофазового разделения в этих материалах. Данный вывод подтверждается также тем, что кривые рассеяния данными материалами достаточно близко аппроксимируются двумя вкладками Дебая-Бике (вторым и третьим членами выражения (1)).

Анализ приведенных в табл. 2 и 3 значений структурных параметров исследуемых материалов позволяет сделать следующие выводы об особенностях их гетерогенной структуры. Для исходной полу-ВПС характерен минимальный уровень МУР (при вычете ПУ пика) и, соответственно, минимальное значение малоуглового инварианта (табл. 2). В то же время, в ней, как следует из табл. 3, наблюдаются микрообласти со средними размерами около 12,5 Å. Эта величина близка к значению контурных размеров отдельных жесткоцепных фрагментов полиуретанового компонента.

Часть полиуретанового компонента в исходной полу-ВПС-17 выделяется в виде микровключений, сохраняющих особенности микрофазово-разделенной

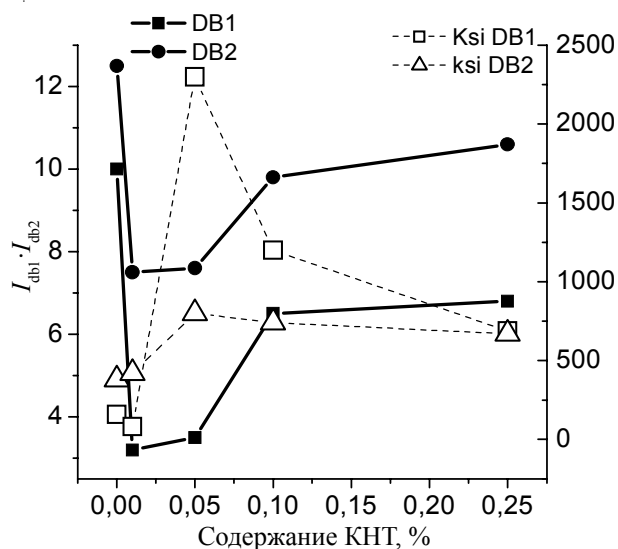


Рис. 6. Значения параметров моделирования экспериментальных кривых рис. 5 уравнением (1)

ламельной структуры исходного полиуретана. Из теоретических соображений, представленных в работе Хоземанн-Багчи [37], следует, что для получения слабо выраженного дифракционного пика требуется наличие областей с пространственно-упорядоченным распределением рассеивающих элементов, протяженность которых не может быть меньше 3–4 значений периодичности, рассчитанной из положения вершины соответствующего пика. Следовательно, размеры таких микрообластей не могут быть меньшими 200 Å. Такие микрообласти полиуретана распределены в матрице, которая сама по себе является микрогетерогенной, поскольку состоит из проходных полиуретановых цепей, связывающих соседние полиуретановые микровключения, и из доменов, обогащенных линейным компонентом – ПХЕМА. Детали структуры ненаполненных полу-ВПС аналогичного состава и способа формирования описаны в работе [28].

Размеры микровключений всех отмеченных разновидностей мы оценивали, как уже упоминалось, из результатов моделирования кривых МУР уравнением (1), они представлены в табл. 3. Как видно, основная часть включений имеет размеры порядка 7,5–12,5 Å, но присутствуют и более крупные, с размерами порядка 40–80 Å.

На рис. 6 приведены параметры моделирования – соответствующие значения интенсивностей I_{DB1} , I_{DB2} и корреляционных длин ξ_{DB1} , ξ_{DB2} .

Из рис. 6 видно, что значения интенсивности, соответствующие объемной доле кладов микрообластей меньшего и большего размера, проходят через минимум в области концентраций нанонаполнителя от 0,01 до 0,05 %. Размеры соответствующих микрообластей в этом диапазоне концентраций проявляют выраженный максимум.

Важно отметить, что данная концентрационная область характеризуется еще и минимальным содержанием фазы чистого ПУ, минимальным значением ПУ периодичности (табл. 1) и минимальным значением инварианта малоуглового рассеяния (табл. 2).

В связи с отмеченными выше особенностями поведения материала полу-ВПС под влиянием нанонаполнителя можно предположить следующий механизм формирования нанокompозита, схематически проиллюстрированный на рис. 7. Введение минимальных количеств нанонаполнителя (0,01 %) ускоряет кинетику фазового разделения, происходящего в процессе формирования матричного материала. При возрастании содержания нанонаполнителя до 0,05 % увеличение его поверхности, доступной для контакта с компонентами формирующейся полимерной матрицы, еще более усиливает процесс микрофазового разделения полимерных компонентов. Данная область концентраций нанонаполнителя, очевидно, соответствует области его перколяции, т.е. образования непрерывного кластера в объеме полимерной матрицы [6]. Дальнейшее повышение содержания нанонаполнителя до

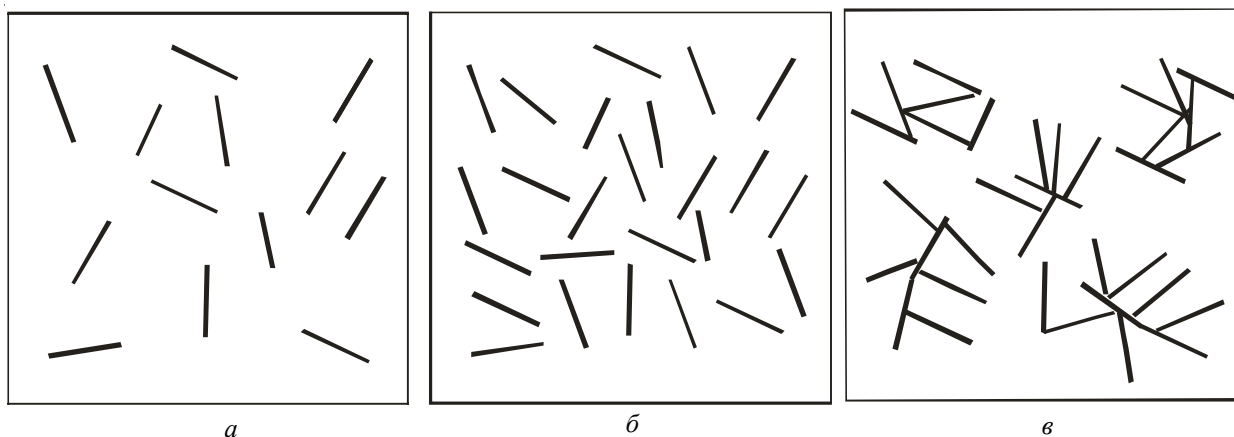


Рис. 7. Схема распределения 1D нанонаполнителя в нанокompозите на основе полу-ВПС при его содержании: 0,01 (а); 0,05 (б); 0,10 % (в)

0,1 % и выше соответствует началу формирования обогащенных им микрообластей, что сопровождается разрушением сплошности перколяционного кластера и уменьшением доступной для влияния на компоненты формируемой полимерной матрицы поверхности. В этой области концентраций все структурные параметры полимерной матрицы проявляют тенденцию к возврату к характерным для немодифицированной матрицы значениям.

Таким образом, показано, что исследованные материалы являются двухфазными системами с неполным микрофазовым разделением. В исходной полу-ВПС-17, являющейся полимерной матрицей, установлено наличие двух иерархических уровней гетерогенности и проанализированы особенности каждого из них. Первый уровень представляет собой зафиксированные на

ранних стадиях спиноподобного распада флуктуации концентрации с размерами 7,5–12,5 Å. Второй уровень гетерогенности соответствует более поздним этапам микрофазового разделения и характеризуется выделением микровключений практически чистого полиуретана и доменов ПХЕМА. Введение нанонаполнителя – карбонанотрубок, существенным образом модифицирует структуру полимерной матрицы. Наибольшая степень модификации (и максимальная структурная гомогенность системы) наблюдается при концентрациях КНТ в области порога перколяции (0,01–0,05 %).

Работа выполнена в рамках проекта № 6.22.7.21 Государственной целевой научно-технической программы “Нанотехнологии и Наноматериалы”.

Литература

1. Ray S.S., Okamoto M. // *Progr. Polym.* - 2003.- Vol. 28. - P. 1539-1641.
2. Alexandre M., Dubois P. // *Mater Sci Engng R.* – 2000. – Vol. 28. – P.1-16.
3. Giannelis E.P., Krishnamoorti R., Manias E. // *Adv. Polym.* – 1999. – Vol. 138 - P. 107-147.
4. Moniruzzaman M., Winey K.I. // *Macromolecules.* - 2006.- Vol.39. - P. 5194 -5205.
5. Hu Y., Shenderova O.A., Hu Z., Padgett C.W., Brenner D.W. // *Rep. Progr. Phys.* – 2006. –Vol.- 69 - P.1847-1897.
6. Shaffer M.S.P., Sandler J.K.W., Advani S. // *Carbon nanotube / nanofibre polymer composites.* Ed., World Sci. Publ.- Singapore, 2006. - . P.1-59.
7. Ke Y.G., Stroeve P. // Elsevier: Amsterdam, Holland, 2005. – Vol. 9. - 394 p.
8. Mark J.E., Lee C.Y.C., Bianconi P.A. // *ACS Symp.* - Ser. 585. - Washington, 1995.
9. Noell J.L.W., Wilkes D.L., Mohanty D.K., McGrath J.E. // *J. Appl. Polym.* -1990. - Vol. 40.- P.1177-1194.
10. Huang Z.H., Qu K.Y., Wei Y. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* -1997.-Vol. 35. - P.2403.
11. Tian D., Dubois P.H., Jerome K. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* - 1997. - Vol. 35. - P. 2295-2309.
12. Sysel P., Pulec R., Maryska M. // *J. Polymer.* -1997. – Vol. 29. - P.607-610.
13. Suizdak D.A., Mauritz K.A., Surlyn R. // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* - 1999.- Vol. 37. - P.143-154.
14. Hu Q., Marand E. // *Polymer.* -1999. -Vol. 40. - P. 4833-8430.
15. Iyoki Y., Kakimoto M., Imai Y. // *High Perform. Polymer.* -1994.-Vol. 6.- P.43-52.
16. Tamaki R., Naka K., Chujo Y. // *J. Polymer.*-1998.- Vol. 30. - P.60-65.
17. Matejka L., Dusek K., Plestil J., Lednický J. Kriz. // *Polymer.* – 1998. – Vol. 40.- P.171-181.
18. Lipatov Y. S., Klempner D., Frich K. In *Polymer Reinforcement.* - Chem Tech Publication: Toronto, 1995. - 286 p.
19. Lipatov Y. S., Karabanova L.V. In *Advances in Interpenetrating Polymer Networks.* - Sperling, L. H. Frish, K., Eds. - Tech Publ Company: Lancaster, 1994. - 191 p.
20. Karabanova L.V., Sergeeva L.M., Boiteux G. // *Composite Interfaces.* - 2001.-Vol. 8.– P. 207.
21. Lipatov Y.S., Karabanova L.V., Sergeeva L.M. // *Polymer International.* - 1994.- Vol. 34. – P. 7-13.
22. Lunatov Ю.С., Сергеева Л.М., Карабанова Л.В. / *Polymery (Warsaw) (Ukraine).* - 1988. – Вып. 33. - 169 p.
23. Sergeeva L.M., Skiba S.I., Karabanova L.V. // *Polym. Int.* - 1996. - Vol. 39. – P. 317.
24. Lipatov Y.S. // *Sci Technol Comp Mater.* - 1991. - Vol. 2. – P. 69.
25. Zhang H., Wang B., Li H., Jiang Y. – Wang // *J. Polym. Int.* - 2003. - Vol. 52. – P. 1493.
26. Jeong H.M., Lee S.H. // *J. Macromol. Sci., Physics Ed.*- 2003.-Vol. 42.- P.1153 .
27. Karabanova L.V., Boiteux G., Gain O., Seytre G., Sergeeva L.M., Lutsyk E.D. // *Polym. International.*- 2004.-Vol.53.- P. 2051- 2058.
28. Шилов В.В., Карабанова Л.В., David L., Boiteux G., Seytre G., Гомза Ю.П., Несин С.Д., Сергеева Л.М., Луцык Е.Д., Святына А.В. // *Полимер. журн. (Ukraine).*- 2005.- Т.27.-С. 255-267.
29. Karabanova L.V., Sergeeva L.M., Svyatyna A.V., Yakushev P.N., Egorova L.M., Ryzhov V.A., Bershtein V.A. // *J. Polym. Sci. Part B: Polym Phys.* - 2007. - Vol. 45. - P. 963.
30. Karabanova L.V., Lloyd A., Mikhailovsky S., Helias M., Philips G.P., Rose S., Mikhailovska L., Boiteux G., Sergeeva L.M., Lutsyk E.D., Udovichenko A. // *J. of Materials Sci.: Materials in Medicine.* - 2006. – 17, № 12. - P. 1283-1296.
31. Bershtein V.A., Karabanova L.V., Sukhanova T.E., Yakushev P.N., Egorova L.M., Lutsyk E.D., Svyatyna A.V., Vylegzhanina M.E. // *Polymer.* – 2008. - Vol. 49. - P. 836.

32. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем.- Киев: Наук. думка, 1982.- 296 с.
33. Vonk C.G. FFSAXS's Program for the Processing of Small-Angle X-ray Scattering Data. - Geleen, DSM. - 1974. - 83 p.
34. Bonatr R., Muller E.H. // J. Macromol. Sci. Part B.- 1974. - Vol. 10. - P.177-189.
35. Klug H.P., Alexander L.E. X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. - New York: Wiley, 1962.
36. Debye P., Bueche A.M. // J. Appl. Phys. - 1949. - Vol. 20. - P. 518-531.
37. Hosemann R., Bagchi S.N. Direct analysis of diffraction by matter. - Amsterdam: North Holland. Co, 1962.
38. Tran-Cong Q., Nagaki T., Nakagawa T., Yano O., Soen T. // Macromolecules. - 1989. - **22**, № 6. - P. 2720–2733.
39. Tamai T., Iwagawa A., Tran-Cong Q. // Macromolecules. - 1994. - **27**, № 25. - P. 7486–7489.
40. Imagawa A., Tran-Cong Q. // Macromolecules. - 1995. - **28**, № 24. - P. 8388–8394.

Поступила в редакцию 8 января 2012 г.

Дослідження структури нанокомпозитів на основі поліуретан / полі (2-гідроксіетилметакрилатних) напів-ВПС і багатостінних карбонанотрубок

Л.В. Карабанова, Ю.П. Гомза, С.Д. Несин, О.Б. Глієвий, О.М. Бондарук

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Отримано нанокомпозити на основі багатокомпонентної полімерної матриці, що являє собою напів-ВПС, що складається з поліуретану та полі (2-гідроксіетилметакрилату), та багатостінних карбонанотрубок (КНТ). Досліджені структурні особливості отриманих нанокомпозитів методом малокутового рентгенівського розсіювання. У вихідній полімерній матриці встановлена наявність двох ієрархічних рівнів гетерогенності. Перший рівень являє собою зафіксовані на ранніх стадіях спінодального розкладу флуктуації концентрації з розміром 7,5–12,5 Å. Другий відповідає більш пізнім етапам мікрофазового поділу і характеризується виділенням мікрочастинок практично чистого поліуретану та доменів ПХЕМА. Введення нанонаповнювача – КНТ – істотним чином змінює структуру полімерної матриці. Найбільший ступінь модифікації (і максимальна структурна гомогенність системи) спостерігається за концентрацій КНТ в області порогу перколяції (0,01–0,05 %).

Ключові слова: нанокомпозити, багатостінні карбонанотрубки, напів-ВПС, малокутове рентгенівське розсіювання.

Structure of nanocomposites based on polyurethane/poly(2-hydroxy ethyl methacrylate) semi-IPNS and MWCNT

L.V. Karabanova, Yu.P. Gomza, S.D. Nesin, A.B. Gliyevoy, O.M. Bondaruk

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

Nanocomposites were obtained on the basis of a multicomponent polymer matrix, which is a semi-IPNs consisting of Polyurethane and Poly (2-hydroxyethyl methacrylate), and multiwalled carbonanotubes. The investigations of the structural features of nanocomposites by small-angle X-ray scattering were carried on. In the original polymer matrix the presence of two hierarchical levels of heterogeneity was revealed. The first level is fixed at the early stages of spinodal decomposition fluctuations with the size of 7,5–12,5 Å. The second level corresponds to the heterogeneity of the later stages of microphase separation and it is characterized by a separation of almost pure polyurethane microinclusions and PHEMA domains. Introduction of nanofillers – multiwalled carbonanotubes – significantly alters the structure of the polymer matrix. The highest degree of modification (and the maximum structural homogeneity of the system) was observed at concentrations of carbonanotubes of the percolation threshold (0,01–0,05 %).

Key words: nanocomposites, multiwalled carbonanotubes, semi-IPNs, small-angle X-ray scattering.