

УДК 541.64: 678.6

Л.В.Карабанова, Ю.П.Гомза, О.М.Бондарук, С.Д.Несін, Є.П.Воронін, Л.В.Носач
**НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛУРЕТАН-ПОЛІ(2-ГІДРОКСИЕТИЛ-
МЕТАКРИЛАТ)НОЇ МАТРИЦІ ТА НАНОНАПОВНЮВАЧА ДЕНСИЛУ:
ТЕРМОДИНАМІКА ВЗАЄМОДІЙ ТА ОСОБЛИВОСТІ МІКРОСТРУКТУРИ ***

Визначено термодинамічні параметри взаємодії полімерних компонентів матриці та нанонаповнювача денсилу при формуванні нанокompозитів. Досліджено структуру створених нанокompозитів методом малокутового рентгенівського розсіювання. Виявлено залежність характеристик від вмісту складових полімерної матриці та концентрації нанонаповнювача. Показано, що нанокompозити на основі матриці, що містить 17 % ПГЕМА, мають термодинамічну стабільність і високу адгезію полімерних компонентів до наповнювача денсилу. Ця полімерна матриця характеризується початковим рівнем мікрофазового поділу між полімерними складовими і дозволяє одержувати нанокompозити з підвищеними фізико-механічними властивостями за рахунок гомогенного розподілу часток нанонаповнювача денсилу в об'ємі матеріалу.

Ключові слова: нанокompозити, поліуретан, полі(2-гідроксиетилметакрилат), структура, термодинаміка взаємодій, фізико-механічні властивості.

ВСТУП. Для одержання нанокompозитів в якості полімерної матриці найчастіше використовують індивідуальні полімери [1–5]. Суттєвий інтерес для цієї мети можуть представляти багатокomпонентні полімерні матриці, що отримані за принципом взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) [6–8]. Наявність декількох рівней гетерогенності в самій полімерній матриці може створити додаткові можливості регулювання властивостей нанокompозитів. У той же час формування матриці на основі взаємопроникних полімерних сіток протікає в нерівноважних термодинамічних умовах, результатом чого є мікрофазовий поділ у полімерних складових, що виникає в процесі синтезу. Тому при створенні нанокompозитів на основі взаємопроникних полімерних сіток постає проблема взаємозв'язку між умовами фазового розподілу компонентів та особливостями їх взаємодії з наповнювачем. У залежності від природи поверхні наповнювач впливає на зміну концентрації компонентів в об'ємі та поблизу до поверхні, на рухливість макромoleкул на границі з поверхнею, що спричиняє зміну швидкості мікрофазового поділу в про-

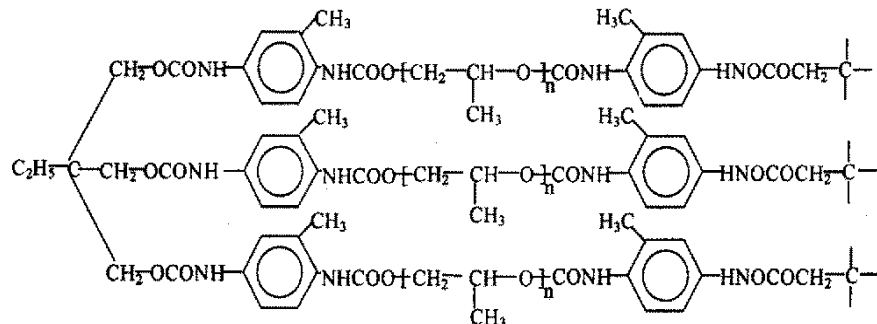
цесі формування взаємопроникних полімерних сіток та веде до формування матеріалів із значно зміненим комплексом властивостей [6, 8, 9]. Дослідження міжфазних взаємодій у таких системах є однією з найважливіших задач, бо формування контактів полімер–наповнювач у наповнених системах є критичним, і воно в цілому обумовлює структуру та властивості одержаних нанокompозитів [9]. Отже, оцінка термодинамічної спорідненості наповнювачів та полімерних компонентів у наповнених полімерних системах має практичне значення.

Метою роботи є дослідження термодинамічних параметрів взаємодії полімерних компонентів матриці та нанонаповнювача при формуванні нанокompозитів, що складаються з тривимірного поліуретану, полі(2-гідроксиетилметакрилату) та наповнювача денсилу, дослідження структурних особливостей створених нанокompозитів та їх фізико-механічних властивостей.

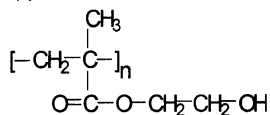
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Об'єкти дослідження одержані наступним чином. Напів-ВПС синтезовані на основі тривимірного поліуретану і лінійного полі(2-гідроксиетилметак-

* Роботу виконано в рамках Державної цільової науково-технічної програми “Нанотехнології та наноматеріали”, проект № 6.22.7.21.

рилату). Поліуретанова сітка отримана в два етапи, як описано в роботі [10]. Її структура наведена нижче:



Напів-ВПС отримані методом послідовного синтезу. Поліуретанова сітка піддавалася набряканню в мономері 2-гідроксиетилметакрилаті, що містив ініціатор фотополімеризації, до рівноважного стану. Потім проводили фотополімеризацію мономеру в температурно-контрольованому приладі з одержанням полі(2-гідроксиетилметакрилату):



Наповнювач денсил вводили в систему на стадії формування поліуретану в кількості від 1 до 15 % за вагою. Денсил є продуктом модифікації нанокремнезему А-300 механосорбційним методом, з розміром наночасток ~ 13 нм у діаметрі та насипною густиною 50 г/дм³. Спосіб його одержання описано в роботі [11]. Наповнювач перед введенням в систему попередньо сушили при температурі 100°C упродовж 24 год. Для кращого розподілу часток наповнювача в полімерній матриці в процесі синтезу застосовували ультразвуковий диспергатор УЗДН. Одержані наповнені напів-ВПС витримували у вакуумі до досягнення постійної ваги. У такий спосіб синтезовані наноккомпозити у широкому діапазоні складів вихідних компонентів та нанонаповнювача.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Основою для розрахунків термодинамічних параметрів взаємодії полімерних компонентів та нанонаповнювача денсилу в наноккомпозитах були експериментальні ізотерми сорбції парів низькомолекулярних розчинників вказаними вище зразками. Сорбцію парів хлористого метилену зразками індивідуальних полімерів, напів-ВПС, на-

нокомпозитів та нанонаповнювача досліджували при 20°C за допомогою вакуумної установки з терезами Мак-Бена, використовуючи молібденові спіралі чутливістю $3\text{--}4$ мг/мм.

На рис. 1,а наведені ізотерми сорбції парів хлористого метилену при 20°C зразками напів-ВПС з 17 % ПГЕМА (крива 1), наноккомпозитів з полімерною матрицею, що є напів-ВПС з 17 % ПГЕМА, наповнювача денсилу (криві 2–4) та зразком вихідного наповнювача (крива 5). Видно, що ненаповнена напів-ВПС з 17 % ПГЕМА має максимальну сорбційну здатність (крива 1), а при введенні нанонаповнювача денсилу вона зменшується. Це говорить про формування в наноккомпозитах щільноупакованих граничних шарів полімерів на поверхні денсилу. Криві для наноккомпозитів, які містять 10 та 15 % денсилу, майже ідентичні, що може свідчити про агрегацію частинок денсилу в наноккомпозиті з його вмістом 15 % і призводить до відносного зменшення ефективної поверхні наповнювача, на якій формуються граничні шари полімерів матриці.

На рис. 1,б показані ізотерми сорбції парів хлористого метилену при 20°C зразками напів-ВПС з 37 % ПГЕМА (крива 1), наноккомпозитів з полімерною матрицею, що є напів-ВПС з 37 % ПГЕМА та наповнювача денсилу (криві 2–4), зразком вихідного наповнювача (крива 5). Для наноккомпозитів з максимальною кількістю ден-

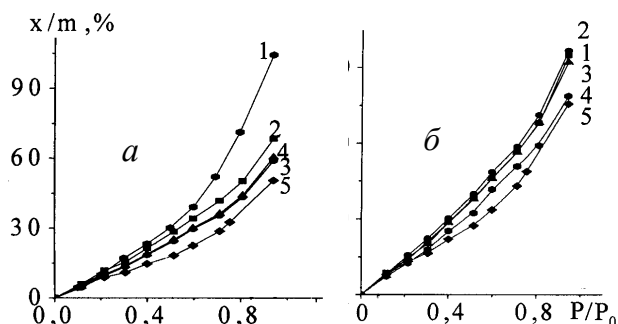


Рис. 1. Ізотерми сорбції парів хлористого метилену при 20°C зразками: а — 1 — напів-ВПС з 17 % ПГЕМА; 2–4 — наноккомпозити з матрицею напів-ВПС з 17 % ПГЕМА та 3, 10 і 15 % денсилу відповідно; 5 — наповнювач денсил; б — 1 — напів-ВПС з 37 % ПГЕМА; 2–4 — наноккомпозити з матрицею напів-ВПС з 37 % ПГЕМА та 3, 10 і 15 % денсилу відповідно; 5 — денсил.

силу (15 %) спостерігається зменшення сорбційної здатності (крива 4) по відношенню до матриці, що є напів-ВПС з 37 % ПГЕМА (крива 1). У нанокompозиті з 3 % денсилу сорбція парів хлористого метилену (крива 2) збільшується по відношенню до матриці (крива 1). Для нанокompозиту, що містить 10 % денсилу (крива 3), ізотерма сорбції парів хлористого метилену майже співпадає з ізотермою для матриці (крива 1). Відміна в сорбційній здатності нанокompозитів на основі матриці, що містить 37 % ПГЕМА, по відношенню до нанокompозитів з матрицею, що містить 17 % ПГЕМА, може бути пов'язаною зі зміною умов фазового розподілу компонентів та особливостями їх взаємодії з наповнювачем при зростанні кількості ПГЕМА в напів-ВПС з 17 до 37 %. Було показано [12], що напів-ВПС середніх складів мають значну долю міжфазних прошарків, що характеризуються надлишковим вільним об'ємом. Сорбційна здатність нанокompозитів є результатом конкуренції цих двох процесів: формуванням щільних поверхневих шарів на поверхні наповнювача та міжфазних прошарків з надлишковим вільним об'ємом.

Використання термодинамічних методів та розрахунків на основі експериментальних даних з сорбції парів хлористого метилену зразками нанокompозитів дозволило оцінити ряд характеристик досліджуваних систем, а саме, вільну енергію взаємодії полімерної матриці з поверхнею нанонаповнювача. В роботі [13] для оцінки термодинамічних параметрів взаємодії полімера з наповнювачем використано підхід, що раніше застосовували до систем полімер—полімер [14], який базується на фундаментальному положенні термодинаміки про незалежність ентальпії та вільної енергії системи від шляху процесу. Цей підхід було застосовано і для систем полімер—наповнювач [15].

На основі ізотерм сорбції нами розраховано зміну парціальної вільної енергії хлористого метилену $\Delta\mu_1$ за рівнянням [14]:

$$\Delta\mu_1 = 1/M(RT \ln P/P_0), \quad (1)$$

де M — молекулярна маса розчинника; P/P_0 — відносний тиск парів розчинника над системою полімер—розчинник.

Зміну парціальної вільної енергії індивідуальних полімерних компонентів ПУ, ПГЕМА, напів-ВПС та наповнених систем при сорбції

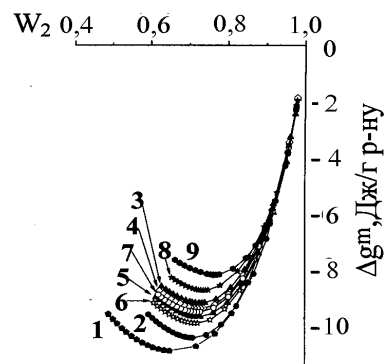


Рис. 2. Вільна енергія змішування Δg^m полімерів та наповнювача з хлористим метиленом для зразків: 1 — напів-ВПС з 17 % ПГЕМА; 2–4 — нанокompозити з матрицею напів-ВПС з 17 % ПГЕМА та 3, 10, 15 % денсилу відповідно; 5 — напів-ВПС з 37 % ПГЕМА; 6–8 — нанокompозити з матрицею напів-ВПС з 37 % ПГЕМА та 3, 10, 15 % денсилу відповідно; 9 — денсил.

$\Delta\mu_2$ визначали відповідно до рівняння Гіббса—Дюгема [14]:

$$W_1(d\Delta\mu_1/dW_1) + W_2(d\Delta\mu_2/dW_1) = 0, \quad (2)$$

де W_1 і W_2 — вагові частки розчинника і полімера.

Середню вільну енергію змішування напів-ВПС та нанокompозитів з розчинником Δg^m для розчинів різних концентрацій одержували за рівнянням [14]:

$$\Delta g^m = W_1\Delta\mu_1 + W_2\Delta\mu_2. \quad (3)$$

На рис. 2 наведені розраховані значення Δg^m для напів-ВПС, нанокompозитів та нанонаповнювача денсилу. Видно, що всі досліджені системи напів-ВПС—хлористий метилен, нанокompозити—хлористий метилен, нанонаповнювач—хлористий метилен є термодинамічно стійкими ($d^2\Delta g^m/dW_2^2 > 0$). Хоча спорідненість хлористого метилену до напів-ВПС з 17 % ПГЕМА (крива 1) є найвищою. При введенні в полімерну матрицю денсилу спорідненість хлористого метилену до нанокompозитів зменшується (криві 2–4). Спорідненість хлористого метилену до напів-ВПС з 37 % ПГЕМА (крива 5) менша в порівнянні з напів-ВПС з 17 % ПГЕМА (крива 1). Спорідненість хлористого метилену до нанокompозитів на основі полімерної матриці, що є напів-ВПС з 37 % ПГЕМА, зменшується із вмістом наповнювача (криві 6–8). Але має місце немонотонна залежність спорідненості хлористого метилену від кількості наповнювача.

На основі концентраційних залежностей се-

редньої вільної енергії змішування розчинника з напів-ВПС, з нанокompозитами та з наповнювачем одержували значення ΔG_1 та ΔG_{111} (ΔG_1 та ΔG_{111} — вільні енергії взаємодії полімера та наповненого композита з великою кількістю розчинника), як описано в роботах [16–18]. Для розрахунку $\Delta G_{п-н}^*$ (вільної енергії взаємодії полімера з наповнювачем) використовували рівняння [17]:

$$\Delta G_{п-н}^* = \Delta G_1 + n\Delta G_{11} + \Delta G_{111}, \quad (4)$$

де ΔG_{11} — вільна енергія взаємодії наповнювача з великою кількістю розчинника.

Розрахунок $\Delta\mu_{2(\text{нап})}$ наповнювача проводили за рівнянням Гіббса–Дюгема аналогічно, як це було зроблено вище для полімерів. Потім за рівнянням

$$\Delta g^m = W_1\Delta\mu_1 + W_2\Delta\mu_{2(\text{нап})} \quad (5)$$

обчислили вільну енергію взаємодії хлористого метилена з денсилом. Залежність $\Delta g^m = f(W_2)$ для наповнювача (рис. 2, крива 9), як і для тривимірних полімерів, має вигляд кривих з мінімумом та обривається при граничній кількості розчинника. З використанням одержаного значення вільної енергії взаємодії наповнювача з розчинником (ΔG_{11}) за рівнянням (4) було розраховано значення вільної енергії взаємодії напів-ВПС з 17 % ПГЕМА та напів-ВПС з 37 % ПГЕМА з наповнювачем. Результати розрахунків наведені в табл. 1, з якої видно, що вільна енергія взаємодії денсилу з полімерною матрицею, яка є напів-ВПС з 17 % ПГЕМА, має від'ємне значення для всіх концентрацій наповнювача. Це свідчить про термодинамічну стійкість та стабільність наповнених зразків напів-ВПС, про високу адгезію полімерних компонентів до наповнювача денсилу.

Т а б л и ц я 1

Вільна енергія взаємодії напів-ВПС з нанонаповнювачем денсилом ($\Delta G_{п-н}^*$) відносно концентрації останнього

Склад зразка	$\Delta G_{п-н}^*$
Напів-ВПС з 17 % ПГЕМА + 3 % денсилу	-3.16
+ 10 % денсилу	-5.11
+ 15 % денсилу	-4.92
Напів-ВПС з 37 % ПГЕМА + 3 % денсилу	+0.55
+ 10 % денсилу	+0.02
+ 15 % денсилу	-1.54

При збільшенні долі ПГЕМА в полімерній матриці з 17 до 37 % значення вільної енергії взаємодії полімер–наповнювач стає додатнім (табл. 1) для вмісту наповнювача 3 та 10 %. І лише при зростанні вмісту наповнювача до 15 % вона знову стає від'ємною. Це є результатом конкуренції двох процесів: формування щільних поверхневих шарів на поверхні наповнювача та міжфазних прошарків з надлишковим вільним об'ємом у нанокompозитах з полімерною матрицею, що є напів-ВПС з 37 % ПГЕМА.

Особливості мікрогетерогенної структури вхідних ненаповнених напів-ВПС і нанокompозитів на їх основі досліджували методом малокутового рентгенівського розсіювання. Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів отримували у вакуумній камері типу Кратки, у випромінюванні мідного анода, монохроматизованого повним внутрішнім відображенням і нікелевим фільтром [19]. Зйомку проводили в режимі багаторазового крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіювання від 0.03° до 4.0° , що відповідає величинам хвильового вектора q , від 0.022 до 2.86 nm^{-1} ($q = 4\sin\theta/\lambda$, θ — половина кута розсіювання, λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання). При цьому забезпечується можливість вивчення мікрогетерогенних утворень (ділянок з більшою або меншою, ніж у матриці, щільністю, або мікропорожнеч) з характеристичними розмірами (обумовленими як $2\pi/q$) від 2 до 280 нм. Попередньо криві МКР обробляли за програмою FFSAXS [20]. При цьому застосовували процедури видалення частки розсіювання камерою і матеріалом вікон кювети, нормування розсіяної інтенсивності до абсолютних одиниць і введення колімаційної поправки.

На рис. 3,а наведені криві малокутового розсіювання для двох напів-ВПС на основі поліуретану та полі(2-гідроксиетилметакрилату) (містять 17 і 37 % ПГЕМА), які в подальшому використовували як полімерні матриці для формування нанокompозитів, і нанонаповнювача денсилу. Більш детально структура напів-ВПС у широкому діапазоні складів описана в роботі [21]: показано, що такі матеріали є двофазними системами з неповним мікрофазовим поділом та з двома ієрархічними рівнями гетерогенності. Перший рівень відповідає зафіксованим на ранніх стадіях спінодального розпаду

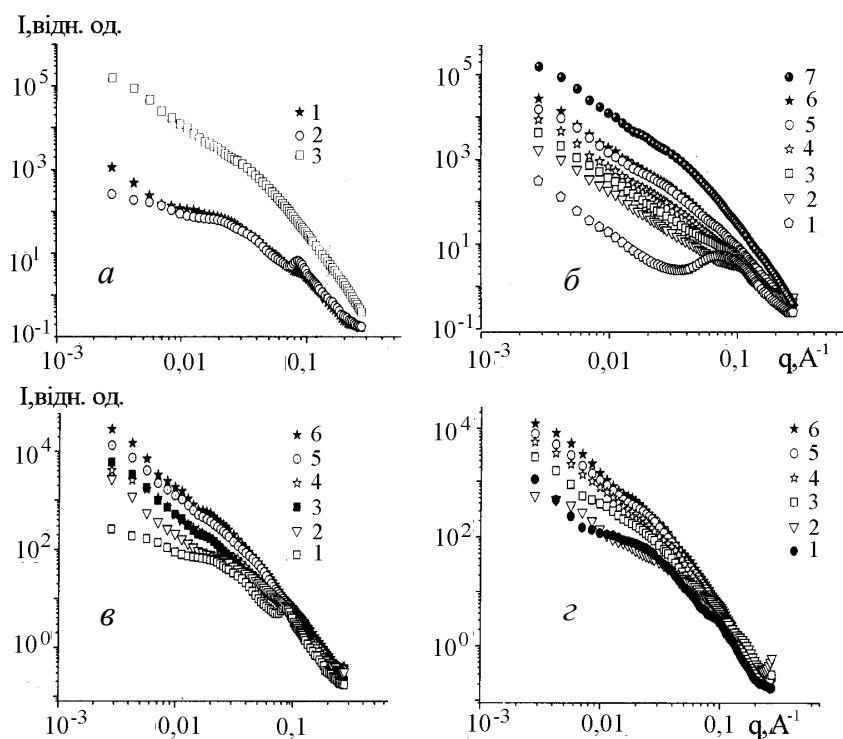


Рис. 3. Експериментальні залежності інтенсивності розсіювання $I(q)$ від вектора розсіювання q для зразків: *a*: 1 — напів-ВПС з 17% ПГЕМА; 2 — напів-ВПС з 37% ПГЕМА; 3 — наповнювач денсил; *б*: 1 — ПУ; 2, 3, 4, 5, 6 — ПУ+1, 3, 5, 10, 15% денсилу; 7 — наповнювач денсил; *в*: 1 — напів-ВПС з 17% ПГЕМА; 2, 3, 4, 5, 6 — напів-ВПС з 17% ПГЕМА + 1, 3, 5, 10, 15% денсилу; *г*: 1 — напів-ВПС з 37% ПГЕМА; 2, 3, 4, 5, 6 — напів-ВПС з 37% ПГЕМА + 1, 3, 5, 10, 15% денсилу.

флуктуаціям концентрації з розмірами 30–40 Å, другий — більш пізнім етапам мікрофазового поділу і характеризується виділенням мікровключень практично чистого поліуретану та доменів ПГЕМА, що містять прохідні ланцюги поліуретану [21].

Крива розсіювання денсилом (рис. 3, *a*, крива 3) характеризується двома ділянками лінійного ходу інтенсивності: перша з них в діапазоні q від 0.027 до 0.200 nm^{-1} з нахилом -4.0 , а друга — від 0.5 до 2.7 nm^{-1} з нахилом -2.1 . Значення нахилу першої ділянки -4.0 відображає наявність практично гладкої поверхні частинок нанопоповнювача, а нахил другої ділянки — масово-фрактальний характер агрегації зазначених вище первинних частинок [22, 23]. Ділянка перегину між ними (в діапазоні від 0.2 до 0.5 nm^{-1}) відповідає вкладу Гін'є, за яким можна розрахувати радіус обертання частинок нанопоповнювача R_g у припущенні їх сферичної форми [23].

Розрахунки, проведені згідно з алгоритмом Гін'є, дали значення $R_g = 5.0$ нм, для частинок сферичної форми це співвідноситься з їх діаметром: $d_{sf} = R_g \cdot 2.58 = 12.9$ нм.

На рис. 3, *б* представлені криві малокутового розсіювання для вихідного поліуретану, нанопоповнювача денсилу і для серії нанокомпозитів із вмістом денсилу від 1 до 15% мас. Крива розсіювання для вихідного поліуретану характеризується наявністю дифракційного максимуму з вершиною при значенні хвильового вектора розсіювання $q^* = 0.8$ nm^{-1} , що відповідає періодичності $2\pi/q^*$, рівній 7.9 нм, яка характеризує просторову періодичність розташування мікрообластей, збагачених жорстколанцюговим компонентом [19]. Очевидно, що введення вже мінімальної кількості нанопоповнювача денсилу в полімерну матрицю, яка в даному випадку є поліуретаном, приводить до суттєвих змін малокутового розсіювання. Рівень розсіяної інтенсивності в діапазоні значень хвильового вектора розсіювання q^* від 0.027 до 0.6 суттєво перевищує рівень розсіювання вихідного поліуретану, а спостережуваний на кривій розсіювання максимум вихідного поліуретану практично повністю зникає в нанокомпозитах. При подальшому підвищенні концентрації нанопоповнювача (3–15%) спостерігається систематична еволюція кривої розсіювання нанокомпозиту до вигляду, близького до профілю розсіювання вихідного нанопоповнювача.

При підвищенні вмісту наповнювача в поліуретані від 3 до 15% на відповідних кривих розсіювання повністю зникають прояви поліуретанового дифракційного максимуму. Вони, як і крива розсіювання вихідного нанопоповнювача денсилу (рис. 3, *a*, крива 3), характеризуються наявністю двох лінійних ділянок (табл. 2).

З рис. 3, *б* і табл. 2 випливає, що для нанокомпозиту, який містить 1% нанопоповнювача,

Т а б л и ц я 2

Нахили (S_1, S_2) лінійних ділянок кривих малокутового розсіювання

Зразок	Наповнювач, %	S_1	S_2
Денсил	100	-4.0	-2.1
ПУ—денсил	1	-2.7	-1.8
	3	-3.0	-2.1
	5	-3.5	-2.1
	10	-3.3	-2.0
	15	-3.3	-2.1
Напів-ВПС 17% ПГЕМА—денсил	1	-3.3	-1.8
	3	-3.5	-1.9
	5	-3.6	-2.0
	10	-3.7	-2.0
	15	-3.7	-2.1
Напів-ВПС 37% ПГЕМА—денсил	1	-3.0	-1.3
	3	-3.0	-1.5
	5	-3.5	-1.7
	10	-3.7	-1.7
	15	-3.7	-1.8

значення нахилу S_2 дорівнює -1.8 , а при підвищенні вмісту наповнювача від 3 до 15 % воно наближається до -2.1 , що притаманне вихідному денсилу, при цьому на рис. 3, б спостерігається плавний перехід кривих розсіювання до виду, характерного для чистого нанонаповнювача. Цей факт дозволяє зробити висновок щодо проходження процесу розпушення агрегатів нанонаповнювача при 1 %-му його вмісті в нанокompозиті та про практично повне збереження характеру його агрегації при концентраціях від 3 до 15 % у нанокompозитах.

На рис. 3, в наведені криві розсіювання для напів-ВПС із вмістом ПГЕМА 17% (напів-ВПС 17) та для нанокompозитів на її основі, що містять від 1 до 15 % денсилу. З рисунку видно, що, як і у випадку поліуретанової матриці (рис. 3, б), введення мінімальної кількості нанонаповнювача принциповим чином змінює характер розсіюваної інтенсивності порівняно з кривою розсіювання вихідної полімерної матриці. Практично повністю зникає дифракційний (поліуретановий) максимум, значно зростає рівень розсіювання в початковій області кривої (в діапазоні від мінімального до 0.07 nm^{-1}), а також знижується вираженість максимуму ВПС, що знахо-

диться при $q^* = 0.25 \text{ nm}^{-1}$. Подальше підвищення вмісту нанонаповнювача, як і у випадку поліуретану, приводить до виду кривої розсіювання, близької до кривої для вихідного нанонаповнювача.

Співставлення значень відповідних нахилів кривих для нанокompозитів на основі поліуретану та напів-ВПС (табл. 2) дозволяє зробити висновок про розширення у випадку напів-ВПС 17 концентраційної межі гомогенізації розподілу нанонаповнювача від 1 (в разі поліуретанової матриці) до 3 % (напів-ВПС з 17 % ПГЕМА).

На рис. 3, г наведені результати дослідження нанокompозитів з матрицею, яка представляє собою напів-ВПС 37, що містить 37 % лінійного компонента ПГЕМА. На кривій для вихідної полімерної матриці, на відміну від попередніх, проявляються тільки сліди дифракційного поліуретанового максимуму (в області приблизно 1.0 nm^{-1}). Крива розсіювання нанокompозитом, що містить 1 % нанонаповнювача, набагато ближче до кривої розсіювання вихідною матрицею (напів-ВПС 37). Такий результат може бути непрямым доказом того, що нанонаповнювач у матриці даного складу розподіляється не тільки в гнучколанцюгових областях поліуретанового компонента (як у випадку нанокompозитів на основі поліуретанової матриці), а й в областях нанокompозиту, що містять лінійний ПГЕМА.

Виявлені структурні особливості нанокompозитів дозволяють зробити висновки про характер розподілу частинок нанонаповнювача в системах. Нанонаповнювач при його мінімальному вмісті (1 %) практично рівномірно розподіляється в поліуретановій матриці, а при підвищенні вмісту відбувається агрегація у вигляді масово-фрактальних утворень, типових для вихідного нанонаповнювача. Використання в якості полімерної матриці багатокомпонентної полімерної системи, що складається з поліуретану та ПГЕМА, сприяє розширенню діапазона гомогенізації розподілу нанонаповнювача у випадку ПГЕМА 17 від 1 до 3, а ПГЕМА 37 — від 1 до 5 %. Підвищення порога гомогенізації є результатом реорганізації структури наповненого поліуретану в процесі формування нанокompозиту на основі багатокомпонентної полімерної матриці. При набуханні наповненого поліуретану в номері ГЕМА в процесі формування нанокompозита можливе руйнування частини пухких аг-

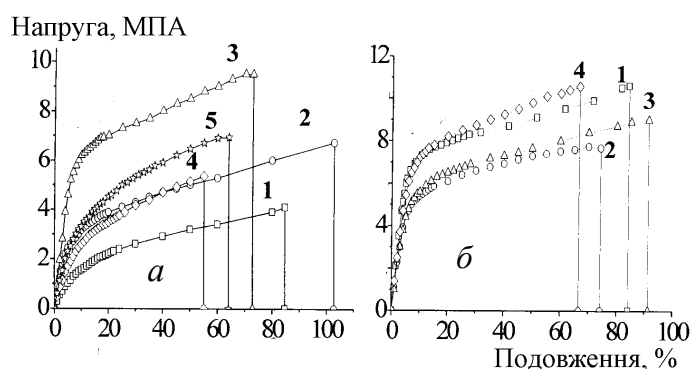


Рис. 4. Криві напруга—подовження для: *a* — 1 — напів-ВПС з 17 % ПГЕМА; 2, 3, 4, 5 — напів-ВПС з 17 % ПГЕМА + 3, 5, 10, 15 % денсилу; *б* — 1 — напів-ВПС з 37 % ПГЕМА; 2, 3, 4 — напів-ВПС з 37 % ПГЕМА + 3, 5, 15 % денсилу.

регатів нанонаповнювача і підвищення його рівномірного розподілу, яке в подальшому фіксується при фотополімеризації другого компонента.

Дослідження фізико-механічних властивостей створених наноккомпозитів проводили із застосуванням обладнання Instron Material Testing System. На рис. 4, *a* показані результати вивчення напів-ВПС на основі тривимірному поліуретану та лінійного ПГЕМА з вмістом останнього 17 % і для наноккомпозитів, що створені на основі напів-ВПС з 17 % ПГЕМА, та нанонаповнювача денсилу. Видно, що при введенні денсилу в полімерну матрицю відбувається суттєве підвищення фізико-механічних параметрів наноккомпозитів в усьому діапазоні концентрацій наповнювача в порівнянні з ненаповненою матрицею. При введенні 3 % денсилу в полімерну матрицю (крива 2) спостерігається зростання напруги при розриві, а також подовження при розриві зразка наноккомпозиту в порівнянні з матрицею (крива 1). За подальшого зростання вмісту наповнювача до 5 % (крива 3) зразок наноккомпозиту демонструє різкий ріст напруги при розриві, але подовження при розриві дещо зменшується відносно матриці. При цьому у зразка з 5 % денсилу значення модуля Юнга є максимальним серед усіх наноккомпозитів, одержаних на основі цієї матриці. При подальшому збільшенні вмісту наповнювача до 10 та 15 % напруга при розриві відносно послаблюється в порівнянні зі зразком з 5 % денсилу, зменшується також подовження при розриві наноккомпозиту (криві 4, 5). Останнє може свідчити про рівномірний розподіл нанонаповнювача денсилу в наноккомпозитах з вміс-

том його 3—5 %, а також про формування агрегатів нанонаповнювача при зростанні його вмісту до 10—15 %, що узгоджується з даними по вивченню структури наноккомпозитів методом малокутового рентгенівського розсіювання.

На рис. 4, *б* наведені результати дослідження фізико-механічних властивостей напів-ВПС на основі тривимірному поліуретану та лінійного ПГЕМА з вмістом останнього 37 % та для наноккомпозитів, що створені на основі напів-ВПС з 37 % ПГЕМА та нанонаповнювача денсилу. Видно, що для наноккомпозитів на основі полімерної матриці, що є напів-ВПС із вмістом ПГЕМА 37 %, спостерігається інша картина, ніж у наноккомпозитів на основі напів-ВПС з 17 % ПГЕМА (рис. 4, *a*).

При наповненні напів-ВПС з вмістом ПГЕМА 37 % денсилу відбувається падіння фізико-механічних параметрів наноккомпозитів для концентрацій денсилу 3—5 % порівняно з матрицею (криві 2, 3). Лише при зростанні вмісту денсилу до 15 % наноккомпозити демонструють деякий ріст напруги при розриві (крива 4). Модуль пружності для ненаповненої напів-ВПС з 37 % ПГЕМА залишається максимальним у порівнянні з наноккомпозитами. Причиною такої поведінки може бути зміна в процесах мікрофазового поділу в багатокомпонентній полімерній матриці при введенні наповнювача денсилу. За збільшення вмісту ПГЕМА в напів-ВПС наповнювач розподіляється не тільки в гнучких доменах ПУ, але і в жорстких доменах ПГЕМА. Разом з тим формуються крихкі поверхневі шари ПГЕМА на поверхні наповнювача, що може призводити до погіршення фізико-механічних параметрів наноккомпозитів на основі полімерної матриці з 37 % ПГЕМА.

Результати дослідження фізико-механічних властивостей наноккомпозитів на основі полімерної матриці з 37 % ПГЕМА узгоджуються з даними по вивченню термодинаміки взаємодій полімерна матриця—наповнювач у цих наноккомпозитах (табл. 1). Зразки з позитивним значенням вільної енергії взаємодії полімер—наповнювач характеризуються зниженням параметрів фізико-механічних властивостей.

ВИСНОВКИ. Для формування наноккомпозитів на основі багатокомпонентної полімерної матриці та наповнювача денсилу доцільно зас-

тосовувати полімерну матрицю з меншим вмістом ПГЕМА (17 %). Такі наноккомпозити характеризуються від'ємним значенням вільної енергії взаємодії денсилу з полімерною матрицею, а отже, термодинамічною стабільністю. Використання полімерної матриці з 17 % ПГЕМА дозволяє одержати наноккомпозити з гомогенним розподілом часток нанонаповнювача денсилу в об'ємі матеріалу та підвищеними фізико-механічними параметрами.

РЕЗЮМЕ. Определены термодинамические параметры взаимодействия полимерных компонентов матрицы и нанонаполнителя денсила при формировании наноккомпозитов. Исследована структура созданных наноккомпозитов методом малоуглового рентгеновского рассеивания. Выявлена зависимость характеристик от состава полимерной матрицы и концентрации наполнителя. Показано, что наноккомпозиты на основе матрицы, содержащей 17 % ПГЕМА, обладают термодинамической устойчивостью и высокой адгезией полимерных компонентов к наполнителю денсилу. Эта полимерная матрица характеризуется начальным уровнем микрофазового разделения между полимерными составляющими и позволяет получать наноккомпозиты с повышенными физико-механическими свойствами за счет гомогенного распределения частиц наполнителя денсила в объеме материала.

Ключевые слова: наноккомпозиты, полиуретан, поли(2-гидроксиэтилметакрилат), структура, термодинамика взаимодействий, физико-механические свойства.

SUMMARY. The thermodynamic parameters of interaction between polymer matrix components and nanofiller densil during process of nanocomposites formation are determined. The structure of the created nanocomposites is investigated by SAXS. The dependence of the nanocomposite's characteristics from the content of polymer matrix and concentration of nanofiller find out. It is shown that the nanocomposites based on polymer matrix contained 17 % PHEMA characterized by thermodynamic stability and high adhesion of polymer components to the nanofiller densyl. This polymer matrix characterized by the beginning of the microphase separation between the polymer constituents. This allow to get the nanocomposites with high physico-mechanical properties due to homogeneous densil nanoparticles distribution.

Keywords: nanocomposite, polyurethane, poly(2-hydroxyethyl, metacrylate, structure, thermodynamic of interactions, physico-mechanical properties.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

ЛІТЕРАТУРА

1. Ray S.S., Okamoto M. // *Progr. Polym.* -2003. -**28**, № 11. -P. 1539—1641.
2. Alexandre M., Dubois P. // *Materias Science Eng.* -**28**, № 1-2. -P. 1—63.
3. Moniruzzaman M., Winey K.I. // *Macromolecules.* -2006. -**39**, № 16. -P. 5194—5205.
4. Hu Y., Shenderova O.A., Hu Z. et al. // *Rep. Progr. Phys.* -2006. -**69**, № 6. -P. 1847—1897.
5. Shaffer M.S.P., Sandler J.K.W., Advani S.G. // *World Scientific Publ. Co.* -Singapore, 2006. -P. 1—59.
6. Karabanova L.V., Bershtein V. A., Sukhanova T.E. et al. // *J. Polymer Science. Pt B: Polymer Phys.* -2008. -**46**, №16. -P. 1696—1713.
7. Zhang H., Wang B., Li H. et al. // *Polym. Intern.* -2003. -**52**, № 9. -P. 1493—1497.
8. Bershtein V.A., Gun'ko V.M., Karabanova L.V. et al. // *Royal Soc. Chem. Adv.* -2013. -**3**. -P. 14560—14570.
9. Лунатов Ю.С. *Межфазные явления в полимерах.* -Київ: Наук. думка, 1980.
10. Karabanova L.V., Boiteux G., Gain O. et al. // *Polym. Intern.* -2004. -**53**, № 12. -P. 2051—2058.
11. Gun'ko V.M., Voronin E.F., Nosach L.V. et al. // *J. Adsorpt. Science Technol.* -2006. -**24**, № 2. -P. 143—157.
12. Карабанова Л.В., Луцьк Е.Д., Скиба С.И., Сергеева Л.М. // *Сб. Композ. полимер. материалы.* -1989. -**40**. -Київ: Наук. думка. -С. 49—53.
13. Бессонов Ю.С., Тагер А.А., Юшкова С.М. и др. // *Высокомолекуляр. соединения Сер.А.* -1978. -**20**, № 1. -С. 99—105.
14. Тагер А.А. // Там же. -1972. -**24**, № 12. -С. 2690—2698.
15. Kwei T. // *J.Polym. Science A.* -1965. -**3**, № 9. -P. 3229—3237.
16. Беринг Б.П., Майерс А.Л., Сертинский В.В. // *Докл. АН СССР.* -1970. -Вып. 193. -С. 119—128.
17. Тагер А.А. // *Vysokomolek. Soed.* -1977. -**19**, № 8. -P. 1654—1667.
18. Карабанова Л.В., Горбач Л.А., Скиба С.И. // *Сб. Композ. полимер. материалы.* -1991. -**49**. -Київ: Наук. думка. -С. 35—39.
19. Лунатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. *Рентгенографические методы изучения полимерных систем.* -Київ: Наук. думка, 1982.
20. Vonk C.G. *FFSAXS's Program for the Processing of Small-Angle X-ray Scattering Data.* -Geleen, DSM, 1974.
21. Шилов В.В., Карабанова Л.В., David L. и др. // *Полимер. журн.* -2005. -**27**, № 4. -С. 255—267.
22. Beaucage G. // *J.Appl. Cryst.* -1995. -**28**, № 6. -P. 717—728.
23. Beaucage G. // *Ibid.* -1996. -**29**, № 2. -P. 134—136.

Надійшла 17.04.2015