

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

О.А. Серенко, ведущий научный сотрудник,

А.М. Музафаров, член-корр. РАН, заведующий лабораторией

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

e-mail: aziz@ispm.ru

Рассмотрены перспективы использования макромолекулярных наночастиц в составе полимерных нанокompозитов. Показано, что введение этих нанообъектов в полимеры позволит исследовать многие фундаментальные проблемы, связанные с получением нанокompозитов, определением условий формирования их структуры и свойств

The prospects of using macromolecular nanoparticles as a part of polymer nanocomposites are considered. It is shown that introduction of these nanoobjects into polymers will enable investigating many fundamental problems connected with nanocomposite obtaining, estimation of their structure and properties, formation conditions.

Ключевые слова: полимерный нанокompозит, макромолекулярные наночастицы, дендримеры, молекулярные силиказоли, структура, свойства.

Key words: polymeric nanocomposite, macromolecular nanoparticles, dendrimers, molecular silicasols, structure, properties.

Воплощение конструкторских решений и создание новой техники невозможно без получения новых материалов и разработки технологии их выпуска. В настоящее время уже очевидно, что технический прогресс неразрывно связан с наноматериалами и композитами, содержащими в своем составе наночастицы. Они обладают огромным инновационным потенциалом и могут найти применение при создании новых образцов техники, функциональных материалов различного назначения. Исследование условий получения этих материалов, их структуры и свойств для определения факторов, позволяющих управлять их характеристиками и создавать функциональные материалы с необходимыми параметрами, являются «философией» современного материаловедения. Однако, несмотря на многочисленность публикаций, монографий, посвященных изучению перечисленных задач, авторы работ, как правило, ограничиваются констатацией наблюдаемых эффектов, полученных при использовании разнообразных инструментальных методов исследования. Эти «особенности» информационного потока не позволяют сделать фундаментальных обобщений о роли наноразмерных частиц (их размерности, формы, структуры, концентрации), а также о вкладе взаимодействия поверхности наноразмерных частиц с матрицей в свойства материала. Как следствие, характеристики нанокompозитов предопределить достаточно сложно. Основываясь на составе материала, только в редких случаях можно заранее спрогнозировать положительные эффекты, связанные с введением наноразмерных частиц. Возникший диссонанс между эмпирическим подходом «мы можем!» и фундаментальным «в чём причина?» приводит к необходимости проведения большого количества поисковых работ без ясного понимания, где и в каких условиях использование изучаемого объекта будет наиболее целесообразно. К объективным причинам создавшейся ситуации в новой области знаний (наноматериалы и нанокompозиты) можно отнести

следующие:

- отсутствие представительных рядов наноразмерных наполнителей с изменяемой химической природой поверхности, структурой, размером и формой;

- сложность экспериментальных методов, позволяющих оценить эффективность использования наноразмерных наполнителей даже в случае их простейшей, сферической формы.

В настоящее время разработаны различные методы получения наноразмерных частиц неорганической природы [1–3]. Однако в большинстве случаев получаемые наночастицы полидисперсны, а также неоднородны по составу и форме. Одним из способов получения представительных рядов нанонаполнителей, различающихся между собой лишь по одному параметру (размер, форма, структура, химия поверхности и т.д.), является их целенаправленный синтез. Успех этого варианта решения проблемы связан с огромным потенциалом химии высокомолекулярных соединений в области создания и модификации нанообъектов, имеющих полимерную природу и, одновременно, обладающих свойствами наночастиц [4]. В первую очередь это относится к результатам, полученным при исследовании дендримеров [5–8], многолучевых звезд [9, 10], молекулярных силиказолов [11, 12]. Высокая плотность мономерных звеньев в единице пространства в структурах этих объектов обуславливает появление необычных свойств, позволяющих рассматривать их как совершенно новые макромолекулярные соединения, близкие по свойствам к частицам. Макромолекулы – частицы или макромолекулярные нанообъекты представляют собой специфическую группу полимерных систем в общей классификации полимеров по строению основной цепи [4]. Обзор основных синтетических подходов и свойств этих объектов представлены в работах [13–16].

Эволюцию свойств макромолекулярного нанообъекта в зависимости от условий формирования его структуры, возможность варьирования упоря-

доченности ядра частицы и морфологии её поверхности рассмотрим на примере одного из их представителей – молекулярных силиказолой.

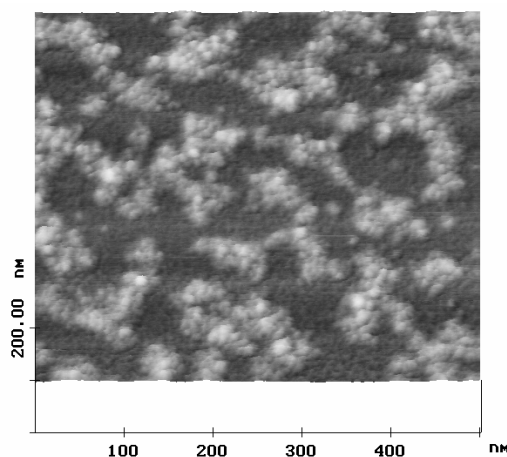


Рис. 1. Микрофотография частиц молекулярного силиказоля, полученная с помощью атомно-силовой микроскопии.

Молекулярные силиказоли – новая форма кремнезема неагрегированной молекулярной структуры, растворимого в органических растворителях [11]. Структурные исследования, проведенные методами малоуглового рентгеновского

рассеяния, показали, что эти частицы имеют сферическую форму [17]. В качестве иллюстрации можно привести изображение полученное с помощью атомно-силовой микроскопии (рис. 1).

Существует несколько синтетических подходов к получению таких систем [11, 12, 18], например, гидролитическая поликонденсация сверхразветвленного полиэтоксисилоксана (рис. 2). Формирование ядра из тетраэтоксисилана с последующим блокированием приводит к получению аналогичных по составу гибридных частиц с более плотным ядром (рис. 3). На второй стадии проводят модификацию поверхности растущих кремнеземных частиц по реакционноспособным группам SiOH. Основная идея, положенная в основу этих методов, заключена в возможности регулирования молекулярной массы, а, следовательно, и размеров кремнеземных частиц путем блокирования функциональных групп на различных стадиях роста. Совместить процессы полициклизации и модификации неорганического объекта позволяет химия «активной среды» [19]. Разработанные методы синтеза позволяют управлять не только размером частиц, но и варьировать их архитектуру – изменять плотность ядра, химическую структуру органической оболочки, соотношение неорганической и органической частей гибридной частицы.

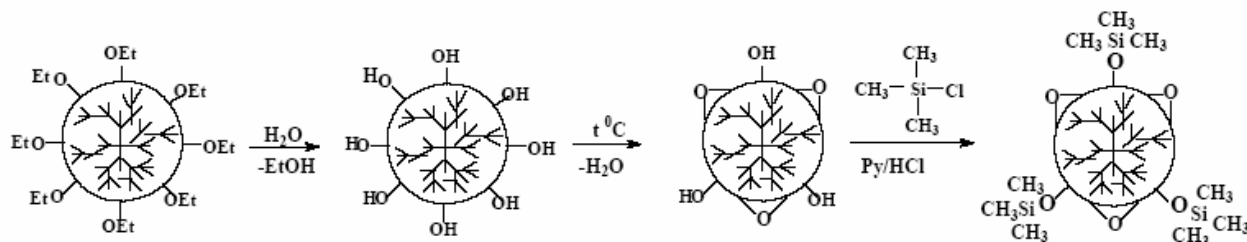


Рис. 2. Схема получения молекулярного силиказоля на основе сверхразветвленного полиэтоксисилоксана.

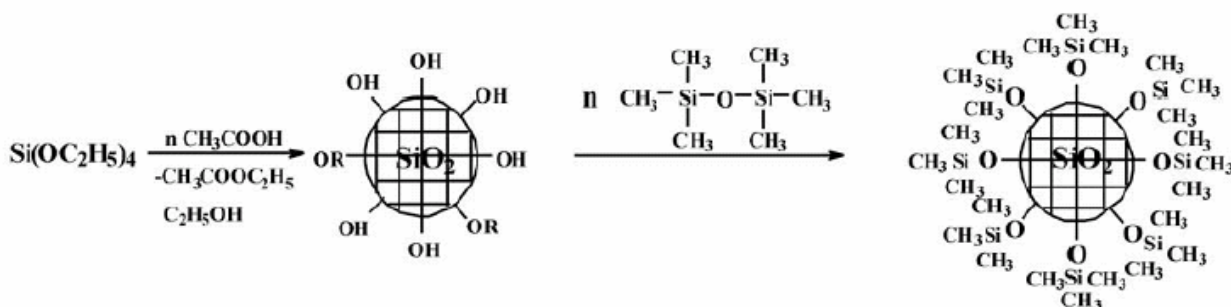


Рис. 3. Схема получения молекулярного силиказоля на основе тетраэтоксисилана.

Двойственная природа молекулярных силиказолой по-разному проявляется на различных стадиях формирования структуры. Механизмы запуска трансформации свойств вызваны не столько ростом молекулярной массы, сколько внутримолекулярными процессами уплотнения ядра и изменением соотношения «ядро – оболочка» в его структуре. На начальных стадиях объектам больше присуща полимерная природа, а на конечных более характерны свойства плотных глобулярных частиц как в растворе, так и в блоке. В работах [12, 18, 20] прослежена эволюция свехразветвленной

макромолекулы к наночастице, сопровождающаяся качественным изменением свойств и структуры. Согласно результатам, полученным при исследовании силиказолой с разной молекулярной массой (от 3300 до 13450) методом рентгеновского рассеяния в области больших углов, во всех случаях на дифрактограммах наблюдался узкий пик в области 25.8° , причем интенсивность пика возрастала с увеличением молекулярной массы объекта. Это говорит о том, что даже у образца с самой маленькой в ряду исследованных объектов молекулярной массой уже сформировалось не-

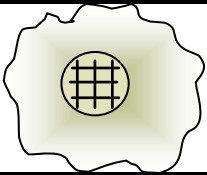
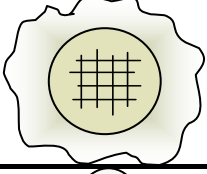
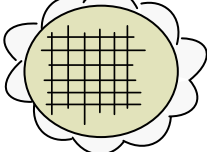
большое упорядоченное кремнеземное ядро. По мере увеличения молекулярной массы частиц увеличивается доля упорядоченной кремнеземной части.

Изменение молекулярной подвижности в системах в зависимости от молекулярной массы отражает температура стеклования молекулярных силиказолов [4, 12, 18]. Для образца с небольшим упорядоченным ядром температура стеклования составляет -50°C . В этом случае для объекта более характерны свойства макромолекулы, чем частицы. По мере увеличения молекулярной массы и размеров частиц происходит рост температуры стеклования. При достижении частицами определенного размера температура стеклования образцов перестает проявляться, поскольку она становится выше температуры разложения. Для этих

кремнезёмов уже характерны свойства частицы.

Качественные изменения в свойствах молекулярных силиказолов происходят на весьма малых масштабах изменений размеров, от 2 до 4 нм. Если маленькие по диаметру системы, сохраняющие определенную гибкость ядра, проявляют, главным образом, свойства компактных макромолекул, то по мере роста ядра и увеличения его жесткости они ведут себя как жесткие частицы. В табл. 1 представлена предполагаемая проекция структуры кремнезёмов. Наблюдаемые изменения свойств частиц при переходе от низкомолекулярных объектов к более высокомолекулярным достаточно точно коррелируют с изменением соотношения «кремнеземное ядро – органическая оболочка». Ядро представляет собой жесткую, густо-сшитую сетку.

Таблица 1. Модель структуры частиц молекулярных силиказолов и их свойства.

Морфология частицы	Молекулярная масса	Температура стеклования, $^{\circ}\text{C}$	Содержание SiO_2 , %	$\text{SiO}_2:(\text{CH}_3)_3\text{Si}$
	3300	-50	6.2	1:1.1
	7300	150	46.4	1:1
	13450	Температура стеклования выше температуры разложения	51	1:0.8

Таким образом, разнообразие синтетических подходов полимерных нанообъектов, неограниченные возможности в комбинировании природы как оболочки, так и ядра позволяют получать наноразмерные частицы с заданной архитектурой и свойствами. Потенциал их практического применения самым непосредственным образом зависит от глубины нашего понимания взаимосвязи структура – свойства для каждого из типов нанообъектов.

Получение нанонаполнителя заданного размера и строения – это только первый шаг к созданию полимерных нанокомпозитов, разработка которых сопровождается решением следующей сложной задачи – обеспечить равномерное распределение наноразмерных частиц по объему полимера. Высокие значения поверхностной энергии наночастиц делают их агрегирование термодинамически выгодным процессом, что приводит к образованию агломератов из наночастиц и, как следствие, снижению эффективности их использования [1, 3]. Во избежание этого, поверхность частиц модифицируют с целью снижения поверхностной энергии на границе матрица-наполнитель [21].

Использование полимерных нанообъектов, являющихся, по сути, гибридными частицами со структурой «ядро-оболочка», позволяет решить

проблему агрегации наночастиц в полимерной матрице, не прибегая к дополнительным технологическим стадиям смешения, измельчения, гомогенизации и т.д., а используя только стандартное оборудование переработки термопластичных полимеров (смесители, экструдеры) [20]. Это, на первый взгляд, простое решение сложной проблемы получения полимерных нанокомпозитов «заложено» в структуре макромолекулярных нанообъектов. Например, в случае молекулярного силиказоля его ядро является наполнителем, а оболочка выполняет функцию минимизации проблемы «отторжения» нанообъекта полимерной матрицей, ведущего к агрегации наночастиц.

Сохранение большого числа активных функциональных групп на поверхности молекулярных наночастиц позволяет проводить широкую химическую модификацию поверхностного слоя, предварительно «настраивая» наноразмерный наполнитель под конкретный полимер. Используя методы и подходы полимерной химии, можно сформировать поверхностный слой молекулярной наночастицы, обладающий сродством к определенной полимерной матрице [12, 20]. Пример модификации поверхностного слоя молекулярных наночастиц, предназначенных для полистирольной матрицы, приведен на рис. 4. Схема синтеза моди-

фицированных молекулярных кремнезёмов с *изо*-бутирилоксидными заместителями, которые мож-

но использовать для наполнения ПММА представлена на рис. 5 [22].

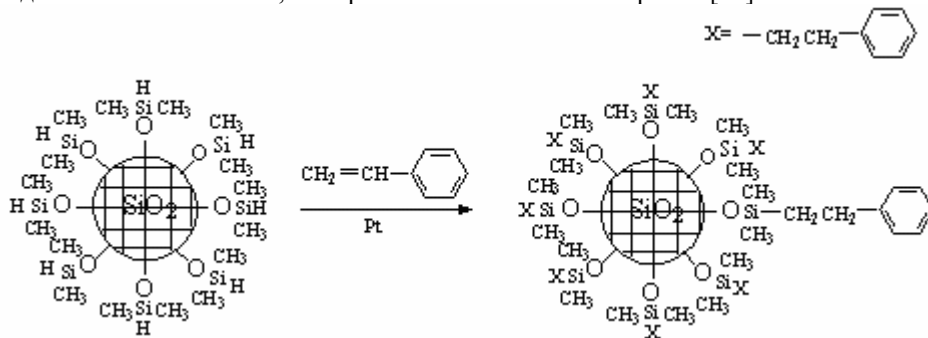


Рис. 4. Схема получения фенилэтильного производного молекулярного силиказоля.

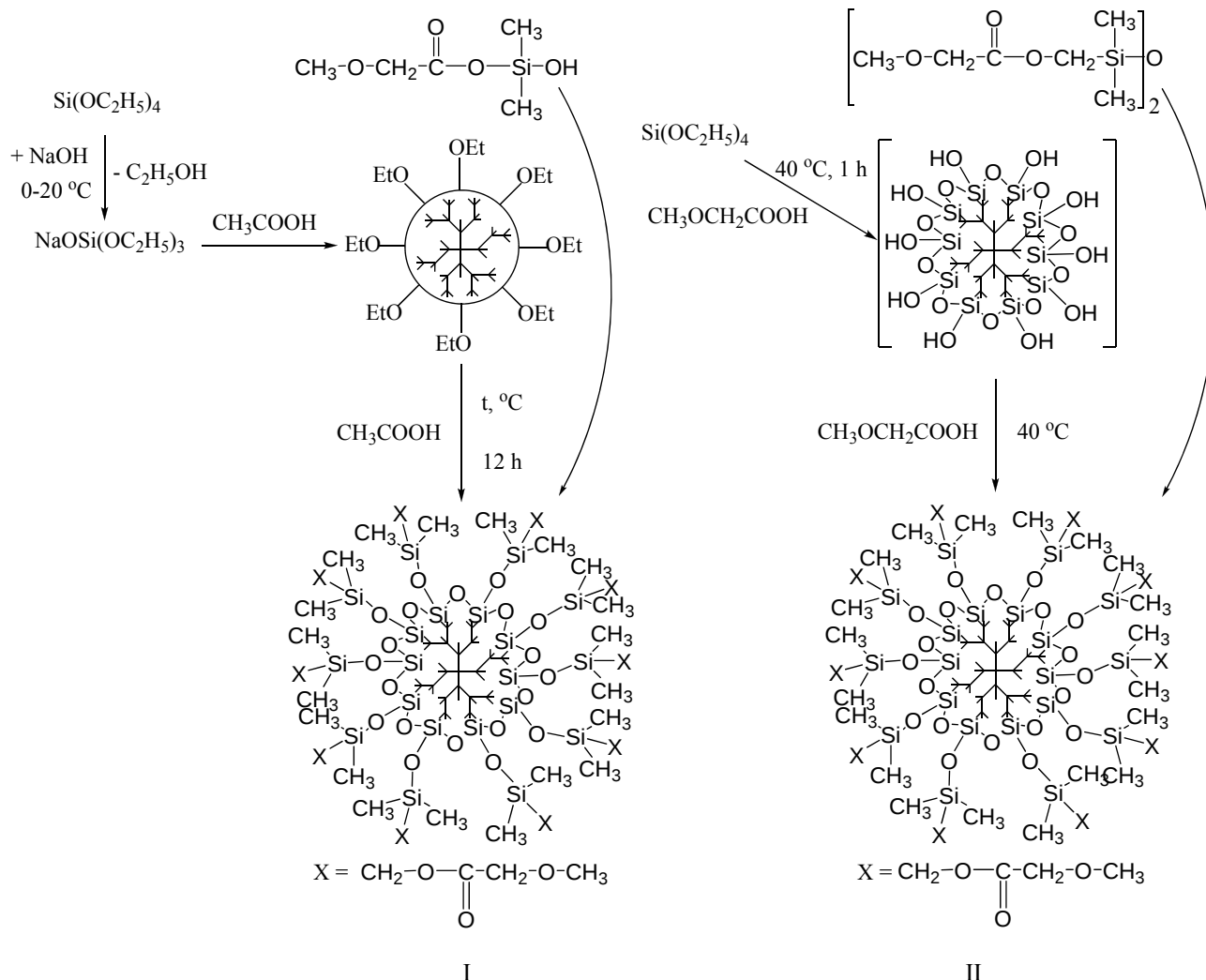


Рис. 5. Схемы двух способов синтеза гибридных органо-неорганических молекулярных кремнезёмных наночастиц, модифицированных метоксиацетоксипроизводными.

I способ включает получение триметоксиланолята натрия взаимодействием тетраэтоксилана и щелочи, конденсацию полученной соли в активной среде (уксусная кислота) с образованием сверхразветвленного полиэтоксилосилана, модификацию сверхразветвленного полиэтоксилосилана силанольным модификатором.

II способ включает конденсацию тетраэтоксилана в активной среде (метоксиуксусная кислота) с образованием молекулярного силиказоля с последующим немедленным блокированием его бис(метоксиацетокси)тетраметилдисилоксаном в активной среде.

Различные приёмы стабилизации наноразмерных частиц, их структурных образований в разнообразных полимерных средах являются предметом многочисленных исследований, обсуждений и дискуссий. Применение методов коллоидной химии, разработанных при изучении ультра-

дисперсных систем, далеко не всегда дает положительные решения. Например, результаты исследования вопроса «является ли наличие поверхностного слоя, идентичного с химической структурой элементарного звена макромолекул матрицы, гарантом отсутствия агрегатов частиц в

поли-мере?» не однозначны и ставят новые вопросы на пути исследования этой проблемы. Так, при изучении свойств композитов с наноразмерными частицами молекулярного силиказоля с этилфенильными поверхностными группами было обнаружено, что гомогенное распределение этих частиц в полистироле (ПС) при смешении нанонаполнителя с расплавом полимера зависит не только от содержания частиц, но и от их молекулярных параметров (ММ, размер частиц, структура ядра, соотношение неорганическое ядро – органическая оболочка). Если материалы на основе ПС с ММ 105000 и частиц молекулярного силиказоля с ММ 1300 и размером 2-3 нм остаются прозрачными вплоть до содержания этих частиц 20 мас.%, то при использовании молекулярного силиказоля с ММ 3700 и тем же диаметром частиц образцы начинают опалесцировать при концентрации наполнителя уже 5 мас.%. При дальнейшем увеличении содержания последнего наполнителя полученные смеси становятся мутными. При введении в тот же ПС частиц с ММ 16000 образование агрегатов осуществляется при концентрации меньше 5 мас.%. При формировании агрегатов, размер которых может достигать нескольких микрометров, некоторая доля наполнителя сохраняет наноразмер в объеме матричного полимера, что показывают результаты малоуглового рентгеновского рассеяния.

Полученные результаты довольно неожиданны, поскольку свидетельствуют о влиянии на совместимость наноразмерных частиц с полимерной средой не только таких факторов как поверхностное натяжение, размер, форма и концентрация частиц [23], но и их архитектуры. Последняя не учитывается в существующих к настоящему времени теоретических подходах определения условий устойчивости систем с частицами от 1 до 100 нм или, другими словами, условий их самопроизвольного диспергирования в полимерной среде [23]. Приведенный пример не только ярко иллюстрирует новые грани «старой проблемы», но и возможности её системного исследования в приложении к нанокомпозитам в случае использования полимерных нанообъектов.

Актуальность решения проблемы стабилизации наночастиц обусловлена необходимостью наиболее полной реализации свойств наноразмерных включений, вводимых в полимер. Известно, что эффективность их использования снижается при переходе от гомогенного распределения к неоднородному, сопровождающемуся образованием агрегатов из наночастиц [21, 24]. При переходе от структуры материала с «индивидуальными» частицами к структуре с агрегированными частицами уменьшается доля полимера, входящего в поверхностный граничный слой матрица – частица(ы). Как следствие, снижается уровень воздействия нанонаполнителя на макромолекулярные цепи матричного полимера, в частности, на их сегментальную подвижность, что приводит к изменению ожидаемых свойств композита [25]. На рис. 6 приведены зависимости удельного объемного сопро-

тивления ρ_v ПС, содержащего наноразмерные частицы модифицированного молекулярного силиказоля, от температуры T [26]. Значения ρ_v как в случае ПС, так и композитов на его основе монотонно снижаются с повышением температуры. Сопротивление системы ПС – 2 мас.% наночастиц меньше, чем исходного матричного полимера во всем исследованном температурном интервале. При увеличении концентрации наночастиц до 5 мас.% удельное сопротивление композита возрастает, и кривая $\rho_v = f(T)$ близка к соответствующей зависимости для ненаполненного ПС. Следовательно, с увеличением содержания полярного наполнителя его вклад в электропроводность системы уменьшается. Свойства системы ПС – 5 мас.% нанонаполнителя «ближе» к исходному матричному полимеру, чем к менее наполненной композиции. Наблюдаемый эффект изменения удельного объемного сопротивления систем связан с образованием агрегатов частиц [26].

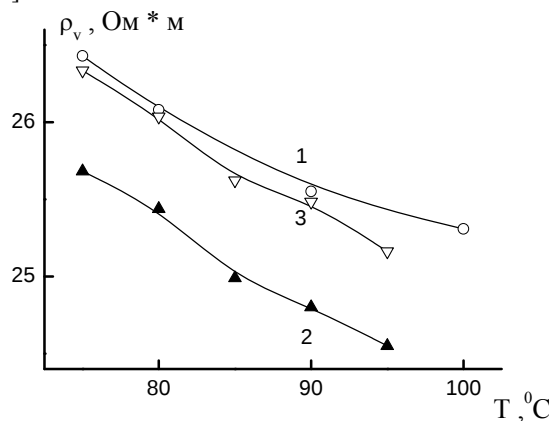


Рис. 6. Температурные зависимости удельного объемного электросопротивления ρ_v полистирола, содержащего 0 (1), 3 (2) и 5 мас.% (3) наночастиц молекулярного силиказоля с этилфенильными поверхностными группами.

Приведенные результаты показывают, что объединение методов и подходов органической, неорганической и полимерной химии, подкрепленное мощным комплексом физико-химических методов исследования, обладает серьезным потенциалом развития в области современного материаловедения. Эту область сейчас невозможно представить без полимерных нанокомпозитов. В то же самое время, полученные результаты свидетельствуют о том, что мы находимся в самом начале пути, ведущего к целенаправленному регулированию характеристик новых полимерных нанокомпозитов. Использование макромолекулярных нанообъектов как элементов своеобразного конструктора при создании различных наборов полимер – наполнитель позволит решить многие проблемы, связанные с изучением фундаментальных аспектов формирования свойств материалов, определить параметры оптимального наполнителя в зависимости от характеристик макромолекул матрицы, условия эффективного взаимодействия частиц с матрицей и возможного синергетического усиления свойств нанокомпозитов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2007. 416 с.
2. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2010. 456 с.
3. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 474–500.
4. Музафаров А.М., Василенко Н.Г., Татарина Е.А., Игнатъева Г.М., Мякушев В.Д., Обрезкова М.А., Мешков О.Б., Воронина Н.В., Новожилов О.В. Макромолекулярные нанообъекты – перспективное направление химии полимеров // Высокомолек. соед. 2011. Т. 53. № 7. С. 1217–1230.
5. Рогачев А.В., Куклин А.И., Черный А.Ю., Озерин А.Н., Татарина Е.А., Горделий В.И., Музафаров А.М. Структура кремнийорганических дендримеров высоких генераций // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 5. С. 979–983.
6. Шумилкина Н.А., Мякушев В.Д., Татарина Е.А., Бузин М.И., Воронина Н.В., Лаптинская Т.В., Галлямов О.М., Хохлов А.Р., Музафаров А.М. Синтез и свойства фторпроизводных карбосилановых дендримеров высоких генераций // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 12. С. 1240–1247.
7. Шумилкина Н.А., Мякушев В.Д., Татарина Е.А., Галлямов М.О., Бузин М.И., Музафаров А.М., Хохлов А.Р. Синтез карбосиланового дендримера с фторуглеродными заместителями у атомов кремния во внешнем слое молекулярной структуры // Докл. РАН. 2005. Т. 403. № 5. С. 644–648.
8. Водопьянов Е.А., Татарина Е.А., Ребров Е.А., Музафаров А.М. Синтез карбосиланового дендримера с функциональной внутренней сферой // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 2. С. 344–349.
9. Новожилов О.В., Павличенко И.В., Демченко Н.В., Бузин А.И., Василенко Н.Г., Музафаров А.М. Многолучевые звездообразные полидиметилсилоксаны на основе дендримеров шестой генерации // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 10. С. 1859–1867.
10. Ponomarenko S.A., Tatarinova E.A., Kirchmeyer S., Brassat L., Mourran A., Moeller M., Setayesh S., de Leeuw D., Muzafarov A.M. Star-shaped oligothiophenes for solution-processible organic electronics: Flexible aliphatic spacers // *Appl. Chem. Materials*. 2006. V.18. № 17. P. 4101–4108.
11. Kazakova V.V., Ozerin A.N., Muzafarov A.M. From a hyperbranched polyethoxysiloxane toward molecular forms of silica: a polymer-based approach to the monitoring of silica properties / In: *Clarson S.J., Fitzgerald J.J., Owen M.J. Silicones and silicone- modified materials.* – Washington: American Chemical Society, 2000. P. 503–515.
12. Воронина Н.В., Мешков И.Б., Мякушев В.Д., Демченко Н.В., Лаптинская Т.В., Музафаров А.М. Синтез и исследования свойств гибридных наночастиц «неорганическое ядро – органическая оболочка» // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5-6. С. 78–85.
13. Музафаров А.М., Василенко Н.Г. Дендримеры – новый способ организации полимерной материи // Природа. 2011. № 6. С. 3–10.
14. Ребров Е.А., Музафаров А.М. Современные тенденции развития химии дендримеров // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 2015–2040.
15. Muzafarov A.M. Siloxane dendrimers // In: *Polymer Data Handbook* / Ed. J.E. Mark. – Oxford: Oxford University Press. Second Ed., 2009. P. 1194–1195.
16. Muzafarov A.M. Carbosilane dendrimers // In: *Polymer Data Handbook* / Ed. J.E. Mark. – Oxford: Oxford University Press. Second Ed., 2009. P. 65–68.
17. Озерин А.Н., Озерина Л.А., Заворотнюк Д.С., Мешков И.Б., Павлова-Веревкина О.Б., Бешенко М.А., Музафаров А.М. Восстановление формы нанодисперсных частиц по данным малоуглового рентгеновского рассеяния без использования априорной информации // Докл. РАН. 2006. Т. 411. № 1. С. 71–74.
18. Voronina N.V., Meshkov I.B., Myakushev V.D., Laptinskaya T.V., Papkov V.S., Buzin M.I., Il'ina M.N., Ozerin A.N., Muzafarov A.M. Hybrid organo-inorganic globular nanospecies: Transition from macromolecule to particle // *J. Polymer Sci. A*. 2010. V. 48. P. 4310–4322.
19. Parshina E., Vasilenko N., Demchenko N., Muzafarov A. New approach to soluble high molecular methylsilsesquioxane synthesis // 5th Int. Workshop of Silicon-based Polymers. – Montpellier, France, 2007. P. 93.
20. Быстрова А.В., Воронина Н.В., Гаевой Н.В., Гетманова Е.В., Мешков В.М., Горбачевич О.Б., Музафаров А.М., Озерин А.Н., Егорова Е.В., Татарина Е.А. Синтез и управление молекулярными параметрами сверхразветвленных кремнийсодержащих полимеров и полимерных нанокомпозитов на их основе // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 42–46.
21. Aso O., Eguiazarbal J.I., Nazarbal J. The influence of surface modification on the structure and properties of a nanosilica filled thermoplastic elastomer // *Composites Sci. Technology*. 2007. V. 67. P. 2854–2863.
22. Zhiltso A., Gorbatshevich O., Kazakova V., Muzafarov A. Hybrid organo-inorganic molecular silica nanoparticles with a hydrophilic exterior layer // 14th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes. Helsinki Finland 14-17 August 2011. P. 157.
23. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Области и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 11. С. 995–1008.
24. Tjong S.C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites // *Materials Sci. & Eng.* 2006. R 53. P. 73–197.
25. Allegra G., Raos G., Michele Vacatello M. Theories and simulations of polymer-based nanocomposites: From chain statistics to reinforcement // *Prog. Polym. Sci.* 2008. V. 33. P. 683–731
26. Серенко О.А., Лушайкин Г.А., Гетманова Е.В., Гриценко О.Т., Музафаров А.М. Электрические свойства композитов на основе полистирола и гибридных наноразмерных частиц диоксида кремния // Журн. техн. физики. 2001. Т. 81. № 9. С. 63–66.