

УДК 548.75+539.23+578.742+548.0:535

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ В ПОЛИЦИАНУРАТНЫХ КОМПОЗИТАХ СО СВЕРХМАЛЫМИ ДОБАВКАМИ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ДЛИННОВОЛНОВОЙ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

В.А. Рыжов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Получены и проанализированы длинноволновые ИК-спектры термо-стабильных нанокомпозитов на основе густо сшитых циануратных смол (CER) с наночастицами полиэдрального олигомерного силсесквиоксана (POSS) и нанонаполнителя на основе аминомодифицированного монтмориллонита (амино-ММТ). Показано, что наиболее заметное влияние на молекулярную динамику полициануратных нанокомпозитов оказывает лишь введение сверхмалых добавок (0.02 – 0.1 вес. %) таких кремнийсодержащих наночастиц и силикатных слоев.

Ключевые слова: *циануратные смолы, нанокомпозиты, динамика.*

Полимерные нанокомпозиты были признаны начиная с 1961 года, но даже сегодня проблемы синтеза и исследования полимеров с наноразмерными наполнителями различной природы остаются актуальными в науке и промышленности. Такой неутолимый интерес объясняется чрезвычайным улучшением свойств чистых полимерных матриц при введении в них совсем небольших (обычно не более 10 вес. %) добавок наночастиц.

В настоящее время полимерные нанокомпозиты широко используются в самых важных и перспективных направлениях как высокотермостойкий материал с температурой стеклования до 300–400 °С в авиации и микроэлектронике, а также как материал биомедицинского назначения с повышенной биосовместимостью и биоактивностью [1–3]. Нанокомпозиты на основе циануратных эфирных смол (CER) с введенными в них наночастицами разной природы и формы являются важным классом таких материалов. Их синтез и комплексное исследование структуры, механических и термостойких свойств представлено в работах [4; 5]. Полученные в рамках этих исследований с помощью дальнейшей ИК-спектроскопии данные об особенностях молекулярной динамики в полициануратных нанокомпозиатах с добавками кремнийсодержащих наночастиц (CER/POSS) и силикатных нанослоев (CER/ММТ) представлены ниже.

Длинноволновые ИК (ДИК)-спектры были записаны на однолучевых спектрометрах с дифракционными решетками: до 50 см⁻¹ – на спектрометре, разработанном в ЛГУ и модифицированном с помощью

приемника ОАР-7 и новой системы фильтрации [6], а от 50 до 300 см⁻¹ на спектрометре FIS-21 Hitachi. Разрешение при соотношении сигнал-шум порядка 100 равно 1 см⁻¹. Точность определения положения максимума полос 0,5 см⁻¹. Коэффициент поглощения $k(\nu) = \ln(J_0/J) / t - t_0$, (где J_0 и J – пропускание образцов толщиной t_0 и t соответственно) измерялся с погрешностью от 1 до 5%.

На схемах 1–3 представлены обобщенные структуры исследованных полициануратных нанокомпозитов.

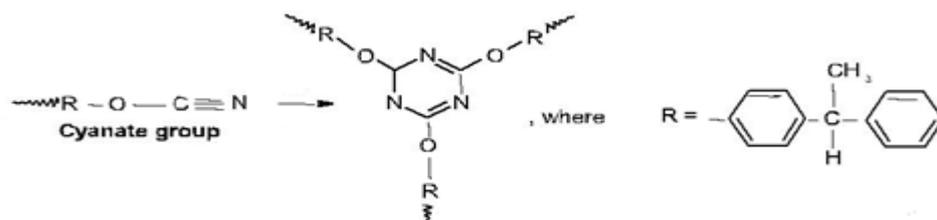


Схема 1, обобщенная структура мономера (дицианатный бисфенол-Е) и сформированной на его основе матрицы (полициануратная сетка-CER)

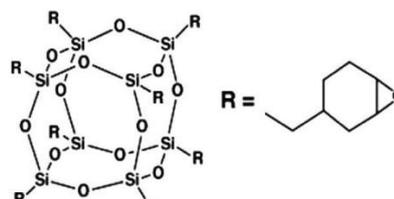


Схема 2, обобщенная структура наночастицы POSS (многогранный олигомерный силсесквиоксан), представляющей собой ячеистую структуру с химической формулой $(RSiO_{1.5})_n$, где $n = 8, 10, 12$, а R = водород или активные органические группы. Здесь представлена структурная формула эпоксициклогексил-POSS наночастицы (ECH-POSS)

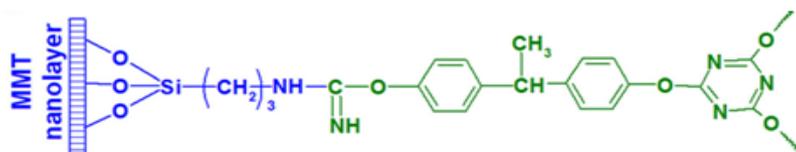
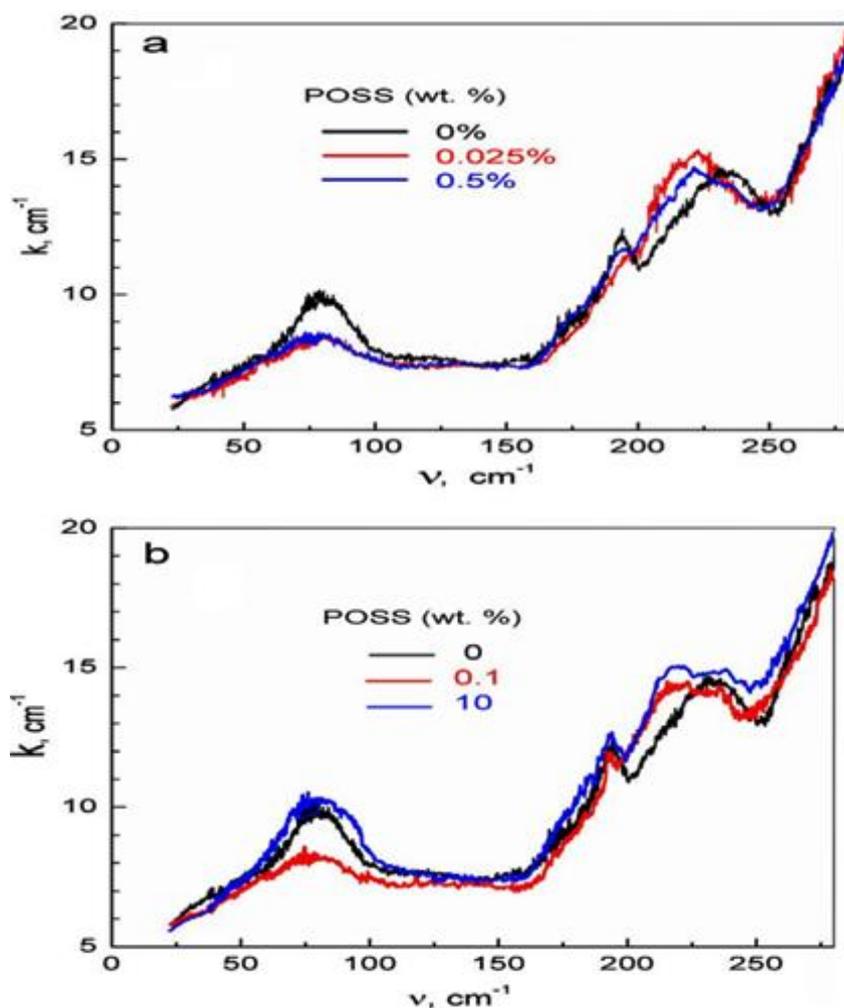


Схема 3, обобщенная структура нанонаполнителя монтмориллонита, представляющего собой силикатный материал с общей формулой $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$. Здесь показана идеализированная структура CER/amino-MMT нанокомпозита

На рис. 1 и 2 приведены ДИК-спектры исследованных полициануратных нанокомпозитов. Рис. 1 представляет ДИК-спектры, измеренные в диапазоне 25-275 см⁻¹ для чистой CER матрицы и нанокомпозитов,

содержащих 0.025, 0.1, 0.5 и 10 вес. % POSS. Спектр CER матрицы показывает полосу поглощения при 76 cm^{-1} , соответствующую маломуугловым колебаниям кольца (либрации, Poley-type absorption), и две перекрывающиеся полосы в диапазоне от 160 до 250 cm^{-1} с двумя максимумами при 187 и 230 cm^{-1} , т.е., в области типичного проявления крутильных скелетных колебаний в полимерах [7].



Р и с . 1. ДИК - спектры для чистой CER матрицы и CER/ECH-POSS нано-композигов с 0.025, 0.1, 0.5 и 10 вес. % наночастиц ECH-POSS

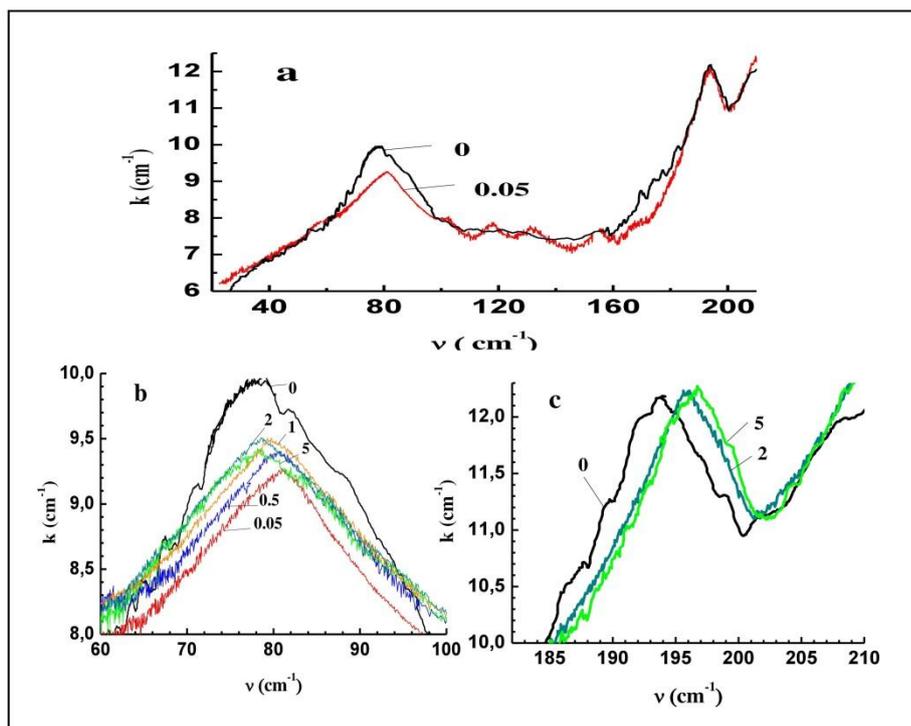
Полоса при 76 cm^{-1} может быть отнесена, очевидно, к колебаниям как бензольного, так и триазинового кольца. Это значит, что весь этот спектр фактически характеризует особенности ограниченного малоуглового движения фрагментов плотносшитой полимерной сетки отвержденной CER матрицы. На рис. 1,а показано, что введение 0.025 вес. % единиц POSS уже оказывает существенное влияние на все три полосы

поглощения в ДИК-спектре CER-матрицы, т.е. на динамику полимерной сетки. Можно видеть существенное уменьшение интенсивности полосы при 76 см^{-1} , свидетельствующее о некотором подавлении колебательного движения колец. Кроме того, наблюдается нарушение в системе скелетных колебаний, которое проявляется как в уменьшении интенсивности полосы при 187 см^{-1} , так и в смещении максимума при 230 см^{-1} к 220 см^{-1} . Следует отметить, что такие изменения в молекулярной динамике матрицы, вызванные химическим внедрением сверхмалого количества единиц POSS, стало возможным только в результате их квазипериодического распределения на молекулярном уровне в нанокompозите. Подобные эффекты регистрируются и в спектрах нанокompозитов с 0.1 и 0.5 вес. % POSS (рис. 1 а и б), в частности тоже подавление либрационного движения колец; несколько меньшие изменения наблюдаются только для полосы при 187 см^{-1} . В то же время, при высоком содержании POSS в CER матрице (10 вес. %), то есть, для нанокompозита, содержащего POSS-матричные агрегаты в структуре, наблюдаются другие изменения в спектре (рис. 1 б). В этом случае нет заметного подавления колебательного движения колец (полоса при 76 см^{-1}). Не наблюдается и изменений полосы при 187 см^{-1} , в то время как полоса при 230 см^{-1} превращается в дублет при 220 и 230 см^{-1} . Эти спектральные изменения, в частности раздвоение полосы, можно понять, как следствие, особенно большой структурной неоднородности этого композита, содержащего нанодомены с резко уменьшенным содержанием POSS (и даже почти свободные от этих наночастиц).

Рис. 2 представляет ДИК-спектры измеренные в диапазоне $20\text{--}210\text{ см}^{-1}$ для чистой CER матрицы и нанокompозитов, содержащих 0.05, 0.5, 1, 2 и 5 вес. % силикатных нанослоёв amino-MMT. Видно, что спектр матрицы показывает полосу поглощения с максимумом при 77 см^{-1} , соответствующую либрации её бензольных и триазиновых колец и две перекрывающихся полосы торсионных скелетных колебаний в спектральном диапазоне $160\text{--}210\text{ см}^{-1}$, а именно интенсивная полоса с максимумом при 194 см^{-1} и менее интенсивное поглощение вокруг 170 см^{-1} . То есть спектр характеризует, по сути, особенности ограниченного, малоуглового движения различных фрагментов плотно сшитой сети CER.

Рис. 2 а, б, в и таблица показывают также некоторые изменения в ДИК-спектрах, вызванные введением различных количеств нанонаполнителя. Видно, что введение ультранизкого количества amino-MMT нанослоев (0.05 вес. %) оказывает наиболее заметное влияние на динамику сетки CER: существенно снижается интенсивность поглощения по механизму Поли (коэффициент поглощения k уменьшается от 9,9 до 9,2 см^{-1}) и полоса смещается с 77 до 81 см^{-1} . Что указывает на некоторое подавление колебательного движения колец сетки. Нарушение в системе скелетных крутильных колебаний (тот же effect constraining network

dynamics [2]) проявляется в исчезновении поглощения около 170 см^{-1} и во всех других изученных нанокompозитах. Такие изменения в молекулярной динамике CER матрицы, вызванные химическим присоединением ультранизкого количества амино-ММТ нанослоев (как и в случае наночастиц POSS) стали возможны, только благодаря хорошей (в виде отдельных слоев или в два-три нанослоя) дисперсии и квазипериодического распределения нанослоев в матрице, с образованием нескольких ковалентных связей CER / нанослой.



Р и с . 2. ДИК-спектры чистой матрицы CER и CER / амино-ММТ нанокompозитов. Цифры показывают содержание амино-ММТ. (а) Изменение спектра за счет введения 0.05 вес. % амино-ММТ; (b)полоса поглощения либрационных колебаний колец; (с) полосапоглощения крутильных скелетных колебаний, которая практически идентична для чистой матрицы и нанокompозитов с 0.05, 0.5 и 1 вес. % ММТ

Почти аналогичные эффекты наблюдаются в ДИК-спектре нанокompозита с 0.5 вес. % амино-ММТ нанослоёв (рис. 2 b и таблица), где содержание добавки намного больше – на порядок величины, а влияние на динамику не увеличивается, очевидно, в связи с компенсирующим эффектом более четкой агрегации (укладки) нанослоев. При более высоких добавках амино-ММТ (1 вес. % и особенно при 2 и 5 вес. %), т.е.

для нанокompозитов с высокой степенью амино-ММТ агрегации, наблюдаются «обратные» изменения в ДИК-спектре (рис. 2 б, с и таблица).

Характеристики ДИК - спектров CER / амино-ММТ нанокompозитов

Содержание амино-ММТ (вес. %)	Либрация колец		Скелетные колебания	
	ν (см) ⁻¹	k (см) ⁻¹	ν (см) ⁻¹	k (см) ⁻¹
0	77.0	9.9	194.0	12.2
0.05	81.0	9.2	193.5	12.2
0.5	80.5	9.4	193.5	12.3
1	79.5	9.5	194.0	12.3
2	78.5	9.5	196.0	12.3
5	78.0	9.4	196.5	12.3

В этих случаях, полоса либрационного движения смещается постепенно от 81 до 78 см⁻¹. Это указывает на меньшее влияние амино-ММТ нанослоев на колебания колец из-за их очень неоднородного распределения в матрице и образованию больших агломератов. Наблюдается и небольшое влияние на скелетные крутильные колебания, однако, после введения 2 или 5 вес. % амино-ММТ, когда 194 см⁻¹ полоса смещается к 196 и 196,5 см⁻¹ (рис. 2,б). Таким образом, как и в случае введения наночастиц POSS в CER, введение нанослоёв амино-ММТ оказывает наиболее существенное влияние лишь при ультранизком количестве этой добавки.

Полученные данные не противоречат результатам проведённых ранее исследований, продемонстрировавших необычайно большое положительное влияние ультранизкого содержания активных кремнийсодержащих наночастиц на характеристики полициануратной сетки [8; 9].

Список литературы

1. Fainleib A.M., Sergeeva L.M., Shantalii T.A. // Compos. Polym. Mater. 1991. V. 50. P. 63.
2. Hamerton I (Ed.) Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins. Glasgow: Chapman & Hill; 1994.
3. Fainleib A.M. (Ed.) Thermally Stable Polycyanurate. Synthesis, Modification, Structure and Properties. New York: Nova Science Publishers; 2011.
4. Fainleib A.M., Pissis P., Bei P., Dalmas I.M., Egorova L.M., Gomza F., et al. // J. Macromol. Sci. 2008. V. 47. P. 555.
5. Bershtein V.A., Fainleib A.M., Egorova L.M., Grigoryeva O.P., Kirilenko D., Konnikov S., Ryzhov V.A., Starostenko O.M., Yakushev P.Y., Yagovkina M., Jean-Marc Saiter. // European Polym. J. 2015. V. 67. P. 128.
6. Чернявская Н.А., Согласнова В.А., Ершов Н.В., Галактионов А.И.,

- Тузов Э.А. // ОМП. 1992. Т. 59. С. 63.
7. Bershtein V.A., Ryzhov V.A. // Adv. Polym. Sci. 1994. V. 114. P. 43.
 8. Starostenko O., Bershtein V., Fainleib A., Egorova L., Grigoryeva O., Sinani A. et al. // Macromol. Symp. 2012. V. 312. P. 90.
 9. Pat. Ukraine № 70478. Process for producing Polycyanurate. Fainleib A.M., Grigoryeva O.P., Starostenko O.M., Bershtein V.A., Yakushev P.Y., Boulos Y., Saiter J. M. 2012. Bull. №. 11.

**STUDY OF MOLECULAR DYNAMICS IN POLYCYANURATE
COMPOSITES WITH ULTRA SMALL SILICON-CONTAINING
NANOPARTICLES ADDITIONS BY FAR- INFRARED
SPECTROSCOPY**

V.A. Ryzhov

Ioffe Physicotechnical Institute, RAS, St. Petersburg

Obtained and analyzed the far-infrared spectra Termostable composites based on densely cross linked cyanurate resins (CER) nanoparticles of polyhedral oligomeric with silsesquioxane (POSS) and nanofiller based on amino-modified montmorillonite (MMT-amino). It is shown that the most significant impact on molecular dynamics polycyanurate nanocomposites has only a only a ultra-low amounts of additions (0.02 - 0.1 wt. %) of nanoparticles of silicon and silica layers.

Keywords: *Cyanate ester resins, nanocomposites, dynamics*

Об авторах:

РЫЖОВ Валерий Александрович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Физико-технический институт, e-mail: v,ryzhov@mail.ioffe