

УДК 541.64:546.284

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И ЧАСТИЦ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ

© 2008 г. А. И. Барабанова*, П. Л. Шевнин**, Т. А. Пряхина*,
К. А. Бычко*, В. В. Казанцева*, Б. Г. Завин*, Я. С. Выгодский*,
А. А. Аскадский*, О. Е. Филиппова**, А. Р. Хохлов**

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 02.08.2007 г.
Принята в печать 30.11.2007 г.

Исследована реакция отверждения эпоксидной смолы (диэпоксида тетрагидробензилового эфира тетрагидробензойной кислоты) в присутствии наночастиц двуокиси кремния, модифицированных ангидридом 3-(триэтоксисилил)пропилянтарной кислоты. Найдены оптимальные условия для получения оптически прозрачных полимерных нанокомпозитов с повышенными на 50–70°C значениями температуры стеклования по сравнению с температурой стеклования синтезированной при тех же условиях ненаполненной эпоксидной смолы (100°C).

ВВЕДЕНИЕ

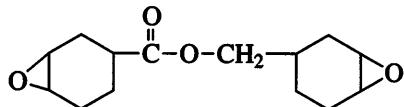
Для различных технологических приложений механические и температурные характеристики полимерных систем обычно улучшают добавлением неорганического наполнителя. Если размер частиц неорганического наполнителя находится в нанодиапазоне, полученные материалы называют полимерными нанокомпозитами (ПНК). Частицы наполнителя нанометрового размера, равномерно распределенные в матрице полимерносителя, обеспечивают исключительно большую площадь межфазной поверхности между наночастицами и полимером-носителем. Такая обширная внутренняя межфазная поверхность и наноскопические расстояния между наночастицами коренным образом отличают ПНК от традиционных композитов и наполненных пластиков [1, 2]. Благодаря наноразмерной структуре ПНК новое сочетание свойств обуславливает возможность создания новых материалов, в частности полимерных материалов с высокой прозрачностью, термостойкостью и стабильностью пространственных размеров, которые являются чрезвычайно перспективными для таких областей, как оптика и электроника. В частности, благодаря введению наночастиц в полимерные матрицы для

ЖК-дисплеев становится возможным использование дешевых эпоксидных полимеров, обладающих ценными технологическими свойствами (великолепной адгезией к различным поверхностям, химической стойкостью, прозрачностью и т.д.), но имеющих зачастую недостаточно высокие термические свойства (например, низкие значения температуры стеклования T_c , высокие коэффициенты теплового расширения). В литературе есть сведения о том, что термические свойства эпоксидных полимеров могут быть улучшены введением в полимерную матрицу наночастиц SiO_2 с модифицированной поверхностью [3–10]. Однако в большинстве случаев это улучшение не слишком велико. Например, при отверждении циклоалифатических и(или) ароматических эпоксидных смол в присутствии 10–70 мас. % наночастиц SiO_2 с привитыми на поверхность фенильными группами, промотирующими диполь-дипольное взаимодействие между наночастицами и полимерной матрицей, были получены нанокомпозиты, T_c которых существенно не увеличивается при сохранении хорошей прозрачности [3–8]. Прививка на поверхность наночастиц SiO_2 функциональных групп, способных химически взаимодействовать с компонентами эпоксидной матрицы, например эпоксидных, аминных или изоцианатных групп, позволяет увеличить T_c лишь на

E-mail: barabanova@polly.phys.msu.ru (Барабанова Анна Ивановна).

10–20°C по сравнению с T_c ненаполненного полимера [9, 10].

Цель настоящего исследования состоит в получении прозрачного нанокомпозитного материала на основе эпоксидной смолы (диэпоксида тетрагидробензилового эфира тетрагидробензойной кислоты) (ЭБКБЭ)



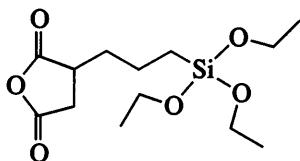
и наночастиц SiO_2 с повышенными значениями температуры стеклования по сравнению с “ненаполненным” полимерным материалом.

Наночастицы неорганического наполнителя способны увеличивать температуру стеклования полимерной матрицы в результате затруднения сегментальной подвижности полимера. Можно предположить, что наиболее сильное взаимодействие между органическим и неорганическим компонентами происходит при ковалентном связывании наполнителя с полимерной матрицей. Поэтому поверхность наночастиц в настоящей работе была модифицирована прививкой на их поверхность ангидридных групп, способных отверждать эпоксидную смолу. Модифицированные наночастицы SiO_2 с привитыми ангидридными группами выполняют фактически роль полифункционального отвердителя эпоксидной смолы, что должно приводить к образованию высокосшитых полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модификация поверхности наночастиц SiO_2

В работе использовали наночастицы диоксида кремния фирмы “Nissan Chemical Corporation” в форме 30%-ной коллоидной дисперсии в изопропиловом спирте (торговая марка IPA-ST) и в метилэтилкетоне (МЕК-ST-MS). Размер частиц, по данным производителя, находится в диапазоне 10–15 нм (IPA-ST) и 17–23 нм (МЕК-ST-MS). В качестве модификатора поверхности наночастиц использовали ангидрид 3-(триэтоксисилил)пропилянтарной кислоты (ЭСПИК), 94%, фирмы “ABCR GmbH & Co. KG” без предварительной очистки:



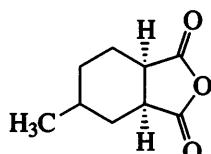
Модификацию поверхности наночастиц SiO_2 проводили следующим образом. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным ходильником, загружали рассчитанное количество ангидрида-модификатора и 30%-ной коллоидной дисперсии наночастиц SiO_2 в органическом растворителе. Смесь разбавляли добавлением органического растворителя до концентрации наночастиц SiO_2 , равной 10 мас. %, и нагревали при перемешивании в течение 3.5 ч при 65–70°C. Полученную коллоидную дисперсию модифицированных наночастиц хранили для дальнейшего использования при 4°C.

Степень модификации наночастиц оценивали методом спектроскопии ЯМР ^1H . Спектры ЯМР ^1H реакционных смесей записывали на спектрометре “Bruker AM-300” при комнатной температуре. Растворителем служил C_6D_6 .

Размер частиц в коллоидном растворе определяли методом динамического светорассеяния на гониометре ALV DLS/SLS-SP 5022F с помощью коррелятора ALV 5000/E. Измерения проводили при комнатной температуре при $\lambda = 632.8$ нм (Не-Не-лазер). Для обработки спектров применяли метод CONTIN. Предполагая, что частицы ведут себя как жесткие сферы в разбавленном растворе, с помощью формулы Стокса–Эйнштейна получали функцию распределения радиуса частиц.

Получение нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы и наночастиц SiO_2

В качестве мономеров для синтеза эпоксидной смолы использовали ЭБКБЭ фирмы “Aldrich” и гексагидро-4-метилфталевый ангидрид (ГМФА), 98%, фирмы “Acros Organics”, без предварительной очистки:



Пленки эпоксидной смолы и нанокомпозитов готовили поливом смесей ЭБКБЭ и модифицированных наночастиц SiO_2 различного состава на стекло размером 70 × 70 мм с гидрофобизированной поверхностью, установленное на горизонтальную пластину в сушильном шкафу Binder. Температуру постепенно (5–6 град/мин) повышали до 80°C, и выдерживали пленки при этой температуре в течение 2 ч до полного удаления растворителя. За содержанием растворителя (изо-

пропилового спирта) в реакционной массе следили методом спектроскопии ЯМР ^1H по сигналу группы OH при 5.2 м.д. Данные спектроскопии ЯМР ^1H , а также результаты гравиметрического анализа показали, что нагревание при 80°C в течение 2 ч обеспечивает полное удаление растворителя из реакционной смеси. При испарении растворителя в спектрах ЯМР ^1H и ИК эпоксидной смолы новые сигналы не появляются. Это указывает на то, что при данных условиях изопропиловый спирт не реагирует с оксирановым циклом эпоксида. Полученные твердые пленки отверждали при 150 или 180°C в течение 2, 4 и 11.5 ч.

Количественную оценку глубины отверждения эпоксидного компонента проводили по результатам экстракции кипящим ацетоном в аппарате Сокслета в течение не менее 72 ч.

Состав полученных композитов определяли методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на спектрометре "Magna-75" ("Nicolet", США) с разрешением 2 cm^{-1} , число сканирований составляло 128. Сухие образцы готовили в виде таблеток с высушенным КBr, жидкие образцы снимали между пластинами NaCl.

Термические свойства

Термомеханические кривые отверженной эпоксидной смолы и нанокомпозитов измеряли при постоянной приложенной нагрузке 100 г и скорости нагревания 2 град/мин.

Морфологию нанокомпозитов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии

(ПЭМ) с помощью микроскопа LEO912 AB OMEGA. Ультратонкие срезы толщиной 100–200 нм готовили с помощью алмазного ножа на ультратоме "Ultradut" (Австрия) со скоростью 1 мм/с. Срезы пленок с линейным размером порядка 0.1 мм носили на медную сетку (200 меш) с углеродным покрытием.

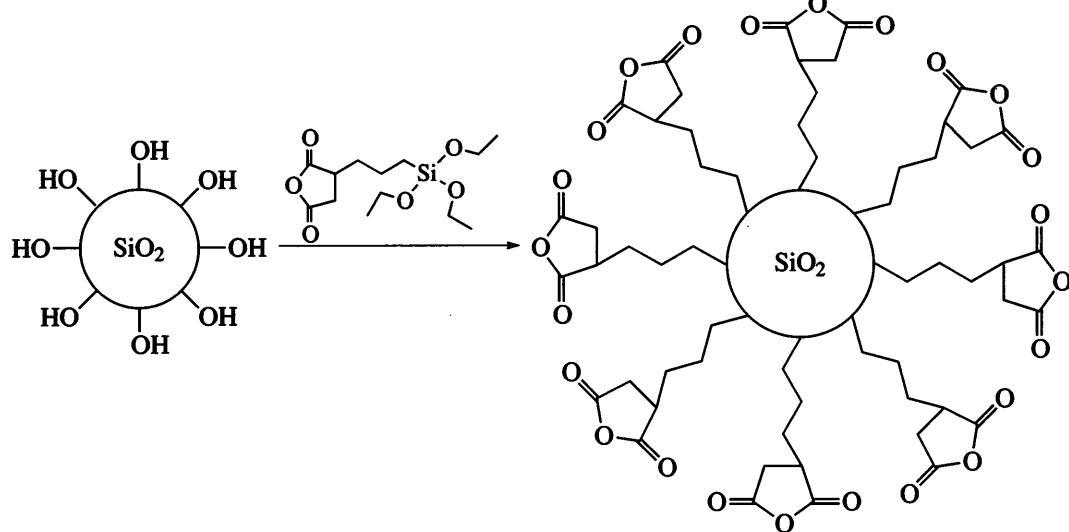
Прозрачность пленок из эпоксидной смолы и нанокомпозитов

Спектры пропускания пленок из ненаполненной эпоксидной смолы и нанокомпозитов записывали на УФ-спектрофотометре "Hewlett Packard HP 8452A" в диапазоне длины волн 400–800 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез полифункционального отвердителя. Модификация поверхности наночастиц SiO_2

Модификацию поверхности наночастиц SiO_2 , в результате которой образуется полифункциональный отвердитель, проводили путем взаимодействия поверхностных силанольных групп $\text{Si}-\text{OH}$ наночастиц с этоксигруппами ЭСПЯК. Количество силанольных групп на поверхности наночастиц, определенное методом потенциометрического титрования избытка гидроксида натрия, оставшегося после взаимодействия гидроокиси с поверхностными группами SiOH при перемешивании в течение суток [11], составляло 0.55–0.57 ммоль/1 г SiO_2 (для МЕК-ST-MS). Ниже приведена схема реакции модификации поверхности наночастиц SiO_2 .



За реакцией следили методом ИК-спектроскопии по появлению в спектре наночастиц SiO_2 сигналов $\text{CH}_3\text{O}-$, $-\text{C}=\text{O}$ и $-\text{COOH}-$ функциональных группировок ангидрида-модификатора при 2938–2863, 1864 и 1776, 1731 cm^{-1} соответственно. В ряде образцов отмечено появление сигнала карбоксильной группы (при 1716 cm^{-1}) и уменьшение интенсивности сигналов ангидридных групп (при 1864 и 1731 cm^{-1}), что свидетельствует о частичном гидролизе ангидридных групп в процессе реакции модификации вследствие присутствия небольшого количества воды (<1.0%) в коммерческой коллоидной дисперсии наночастиц IPA-ST.

Количественное определение привитых на поверхность наночастиц SiO_2 ангидридных групп методом спектроскопии ЯМР ^1H проводили двумя способами. Согласно первому, оценивали количество непрореагированного ангидрида-модификатора в маточном растворе после выделения порошка модифицированных наночастиц добавлением осадителя (бензол) и последующим центрифугированием, сравнивая интенсивности сигнала $-\text{CH}_2-\text{Si}-$ пропильной группы ЭСПЯК при $\delta = 0.6$ м.д. и сигнала добавленного в качестве стандарта C_6H_6 с хим. сдвигом при $\delta = 7.25$ м.д. В соответствии со вторым способом концентрацию поверхностных ангидридных групп определяли без предварительного выделения модифицированных частиц из реакционной смеси. Отказ от выделения модифицированных частиц из реакционной смеси позволяет избежать фракционирования частиц по размерам, поэтому полученные значения степени модификации наночастиц предложенным методом являются более надежными, чем при расчете содержания непрореагированного ангидрида после выделения сухого порошка модифицированных наночастиц. Для определения степени модификации оценивали содержание непрореагированного ангидрида-модификатора в реакционной смеси, сравнивая отношение интегральной интенсивности сигнала связи $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}\equiv$ этоксигруппы в области 3.8 м.д. к интегральной интенсивности сигнала группы $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2-$ при 2.9 м.д. в молекуле ангидрида-модификатора. Показано, что при выбранных условиях реакции количество привитых на поверхность наночастиц ангидридных групп составляет 75–80 мас. %.

Методом динамического светорассеяния было установлено, что прививка ангидридных групп на поверхность наночастиц не сопровождается уве-

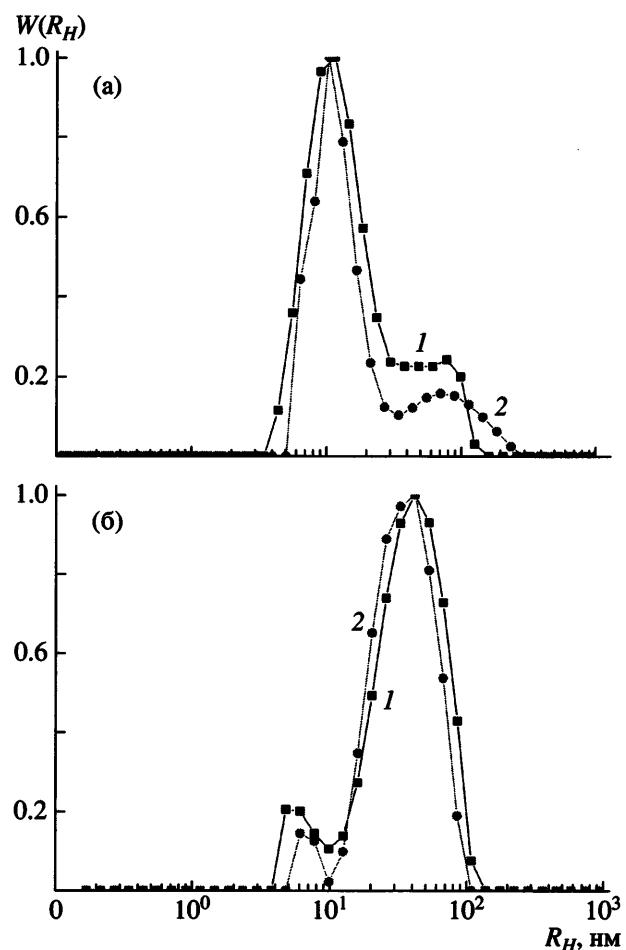


Рис. 1. Распределение по гидродинамическим радиусам R_H для немодифицированных (1) и модифицированных (2) частиц SiO_2 в 0.5%-ной дисперсии в изопропаноле (а) и в метилэтилкетоне (б) при угле $\theta = 90^\circ$.

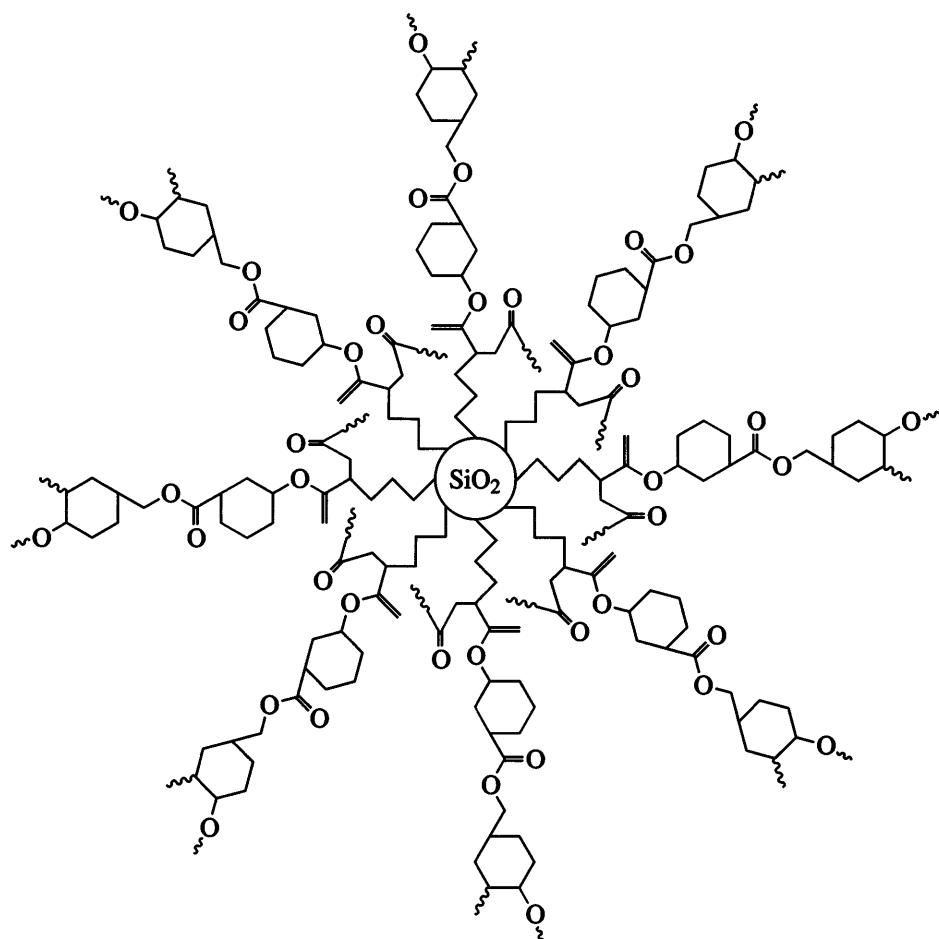
личением их размеров (рис. 1), т.е. не приводит к агрегации наночастиц.

Получение нанокомпозитов из ЭБКБЭ и полифункционального отвердителя

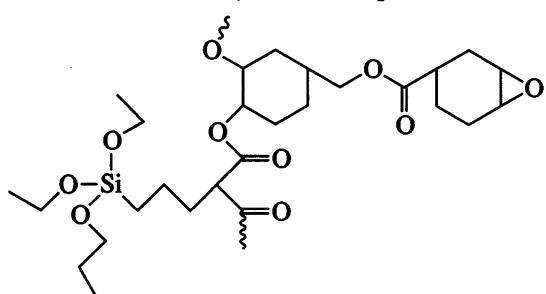
Синтез нанокомпозитов на основе тетрафункционального эпоксидного компонента ЭБКБЭ и полифункционального отвердителя (модифицированных наночастиц SiO_2) проводили термическим отверждением по механизму сополиконденсации в отсутствие катализатора. Модифицированные наночастицы SiO_2 использовали без их предварительного выделения из реакционной смеси. Отказ от выделения модифицированных частиц из реакционной смеси позволяет предотвратить необратимую агломерацию наночастиц, которая происходит при их осаждении в виде су-

хого порошка. Поскольку на поверхность наночастиц SiO_2 прививается 75–80% модификатора и в исходных смесях помимо наночастиц с привитыми ангидридовыми группами присутствует около 20–25 мас. % непрореагировавшего бифункционального ЭСПЯК, при термообработке смеси би- и полифункциональных отвердителей с ЭБКБЭ могут протекать три конкурирующие реакции отверждения: взаимодействие эпоксидных циклов с

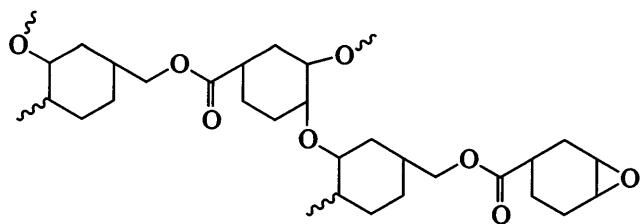
ангидридовыми группами, привитыми на поверхность наночастиц SiO_2 ; взаимодействие эпоксидных групп с непрореагировавшим ангидридом-модификатором и реакция полимеризации с раскрытием эпоксидных циклов избыточного количества ЭБКБЭ. Реакция между ЭБКБЭ и ангидридовыми группами, привитыми на поверхность наночастиц, приводит к формированию трехмерной сетки (сложные циклы) со следующей структурой:



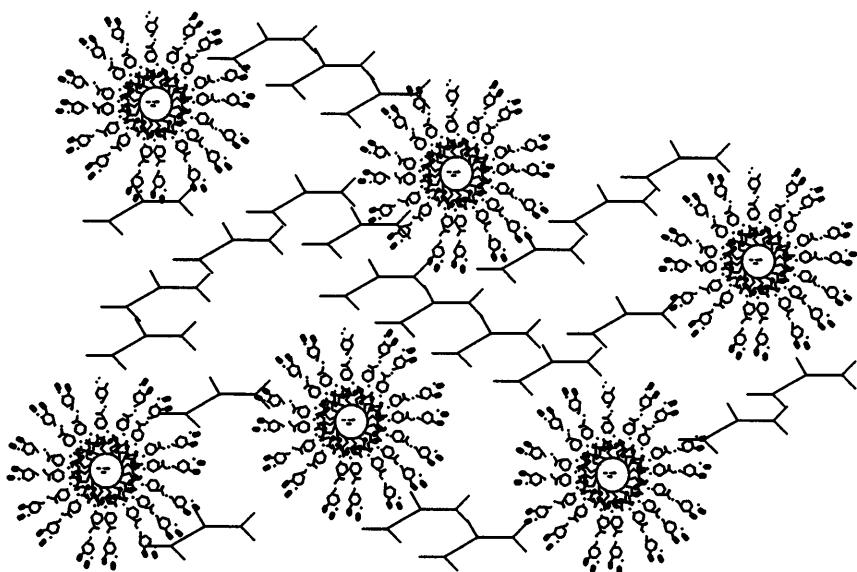
При отверждении эпоксидной смолы непрореагировавшим бифункциональным ангидридом-модификатором химическую структуру разветвленных циклизованных молекул можно представить так:



Анализ ИК-спектров исходных реакционных смесей ЭБКБЭ с полифункциональным отвердителем и образовавшихся нанокомпозитов показал, что в процессе отверждения при 150°C в течение 2 ч происходит уменьшение интенсивности сигнала при 795 cm^{-1} (C—H валентные колебания оксиранового цикла) [12–14] и увеличение интенсивности сигнала при 1075 cm^{-1} (C—O—C валентные колебания простой эфирной связи), что указывает на протекание реакции гомополимеризации с раскрытием оксирановых циклов эпоксидного мономера и образованием линейных цепей гомополимера ЭБКБЭ:



В итоге вся полимерная система превращается в органо-неорганический нанокомпозитный материал, состоящий из линейных цепей и тривиальных циклов, построенных только из двух- и четырех функциональных единиц, а также сложных циклов, содержащих полифункциональные единицы:



Химическая структура фрагмента сетки, содержащей модифицированные ангидридовыми группами

наночастицы SiO_2 (узлы сетки), соединенные цепями гомополимера ЭБКБЭ, показана ниже.

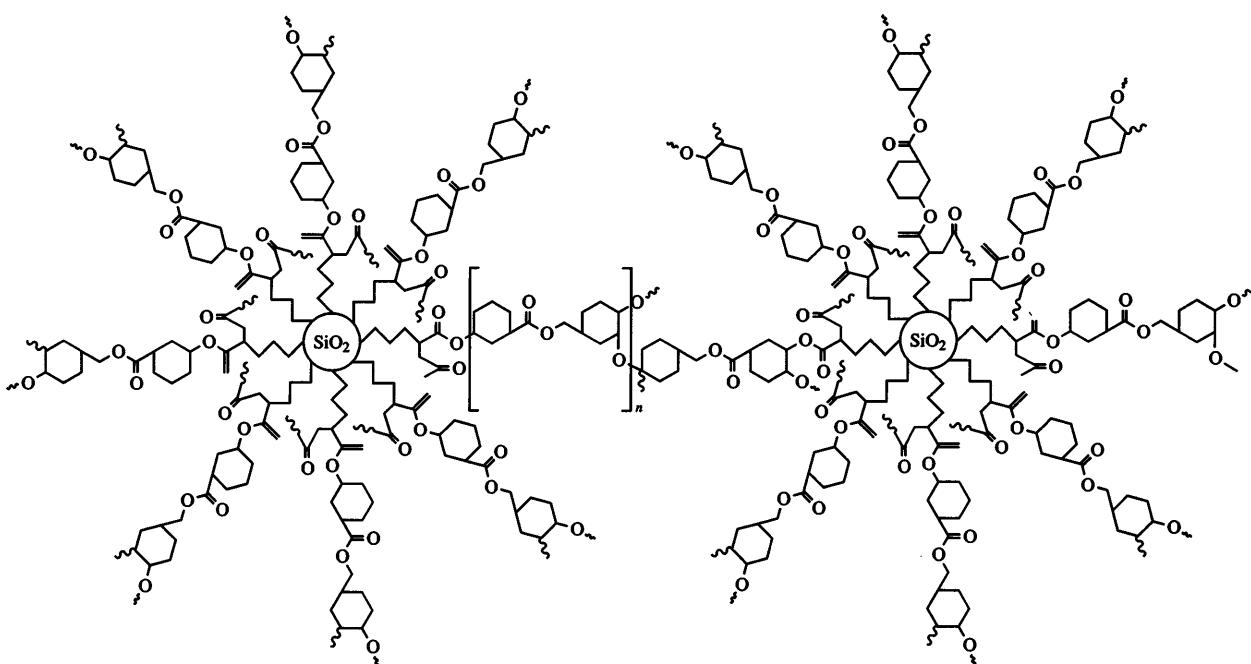


Таблица 1. Условия отверждения и значения T_c (коллоидная дисперсия наночастиц SiO_2 с размером 17–23 нм в метилэтилкетоне (МЕК-СТ-МС))

Состав исходной реакционной смеси		Условия реакции отверждения		T_c , °C
[SiO_2], мас. %	мольное соотношение ЭБКБЭ : ЭСПЯК	время, ч	T , °C	
10	1 : 0.07	2	80	50
		2	150	
10	1 : 0.07	2	80	70
		4	150	
10	1 : 0.07	2	80	50
		6	150	
20	1 : 0.12	2	80	170
		4	150	
20	1 : 0.12	2	80	160
		4	150	
20	1 : 0.12	2	80	120
		2	150	
30	1 : 0.18	2	80	60
		4	150	

Примечание. Содержание гель-фракции в первом опыте 94%, в остальных 100%.

С целью определения режима отверждения для получения нанокомпозита на основе ЭБКБЭ и наночастиц SiO_2 с максимально высокой температурой стеклования в работе была изучена зависимость глубины превращения мономеров и термических свойств образующихся нанокомпозитов от состава исходной реакционной смеси ЭБКБЭ – полифункциональный отвердитель и условий отверждения. Отверждение проводили в изотермическом режиме при 150 и 180°C. Глубину превращения оценивали по результатам экстракции растворимой фракции и по данным ИК-спектроскопии.

В табл. 1 приведены значения T_c нанокомпозитов, полученных при различном содержании полифункционального отвердителя. Видно, что T_c сначала заметно увеличивается при повышении концентрации полифункционального отвердителя от 10 до 20 мас. %, а затем падает с ростом содержания отвердителя до 30 мас. %. Повышение T_c обусловлено увеличением количества узлов в сшитом полимере. Дальнейшее уменьшение T_c при увеличении концентрации наночастиц можно объяснить следующим образом. Процесс отвер-

ждения происходит в среде дисперсии наночастиц SiO_2 в органической жидкости. При малой концентрации частиц вязкость системы невелика, поэтому скорость и глубина отверждения высокие. С ростом концентрации наполнителя (которое достигается частичным выпариванием органической жидкости) вязкость реакционной системы существенно повышается, что и затрудняет процесс отверждения и приводит к микрофазному расслоению. Таким образом, оптимальное содержание частиц наполнителя для получения сетчатого полимера с максимально возможной T_c составляет 20 мас. %.

Следует заметить, что в процессе отверждения при 150°C реакционная система, состоящая из ЭБКБЭ и 20 мас. % полифункционального отвердителя, переходит в стеклообразное состояние ($T_c = 160\text{--}170^\circ\text{C}$) и доходит практически до 100%-ной конверсии функциональных групп. По данным ИК-спектроскопии, в выбранных условиях реакции происходит полное расходование ангидридных групп и раскрытие оксирановых циклов эпоксидного компонента. Можно было полагать, что скорость реакции существенно увеличится при повышении температуры реакции выше достигнутой $T_c - 160\text{--}170^\circ\text{C}$ [15]. В связи с этим отверждение композиции, содержащей ЭБКБЭ и 20 мас. % полифункционального отвердителя, проводили при температуре 180°C, при которой деструкция материала еще не наступает. Однако оказалось, что полученный в этих условиях нанокомпозитный материал обладает более низкой температурой стеклования – 120°C. Таким образом, предельная глубина отверждения для ЭБКБЭ и 20 мас. % полифункционального отвердителя может быть достигнута при температуре отверждения, более низкой, чем T_c образующегося нанокомпозита. Поскольку реакция при 150°C протекает в стеклообразном состоянии, процесс контролируется диффузией [15]. В диффузионной области реакция между функциональными группами, находящимися в непосредственной близости друг от друга, не испытывает сильных ограничений; взаимодействие между группами, находящимися далеко друг от друга, затруднено или невозможно вообще. В этом случае процесс направлен в сторону образования малых циклов, и, следовательно, в сторону роста связности структуры [16] и повышения температуры стеклования нанокомпозита. Таким образом, пониже-

ние температуры реакции уменьшает средний размер цикла и повышает способность системы к формированию структуры с более высокой T_c .

Следует отметить, что формирование нанокомпозитов на основе ЭБКБЭ и модифицированных наночастиц SiO_2 происходит в микрогетерогенных условиях и при существенном отклонении отношения числа функциональных групп сомономеров от стехиометрического. Полученные в таких условиях нанокомпозиты характеризуются более высокими значениями T_c , чем эпоксидные смолы, отверженные в присутствии примерно эквифункционального количества ангидрида-модификатора (ЭБКБЭ : ЭСПЯК = 1 : 1.87 мол. %) в жидкофазном режиме при аналогичных условиях (табл. 2).

Лимитирующей стадией реакции в микрогетерогенных двухфазных системах является диффузия низкомолекулярных сомономеров из объема нереакционноспособной фазы к поверхности раздела, поэтому действующие концентрации мономеров отличаются от исходных объемных концентраций, и в зоне реакции эквимольное соотношение мономеров соблюдается [16]. Таким образом, разрыхления структуры, являющегося одной из причин пониженных значений T_c , вследствие неэквифункциональности реагентов не происходит.

Сравнение глубины отверждения эпоксидного компонента с би- и полифункциональными отвердителями по содержанию гель-фракции в отверженных композициях (табл. 1 и 2) показывает, что скорость отверждения в присутствии полиотвердителя существенно выше. Можно полагать, что прививка 75–80 мас. % функциональных

Таблица 2. Значения T_c и содержание гель-фракции пленок из эпоксидной смолы и ангидрида-модификатора

Мольное соотношение ЭБКБЭ : ЭСПЯК	Условия отверждения		T_c , °C	Гель- фракция, мас. %
	время, ч	T , °C		
1 : 1.87	2	80	20	90
	4	150		
1 : 1.87	2	80	40	93
	7	150		
1 : 1.87	2	80	60	92
	11.5	150		

ангидридных групп на поверхность SiO_2 и нерасторимость эпоксидного компонента в материале неорганического наполнителя обуславливают поверхностный характер поликонденсации ЭБКБЭ и полиотвердителя: реакционная зона в основном локализована на поверхности раздела или вблизи нее. Для локализации места реакции вблизи (или на) поверхности раздела фаз характерны высокие скорости образования макромолекул вследствие существенного понижения энергии активации скорости реакции отверждения [15, 17].

Морфология нанокомпозитов, полученных при различном содержании полифункционального отвердителя, охарактеризована с помощью ПЭМ. На ПЭМ-изображениях тонких срезов пленок (толщиной 100–200 нм) видно, что наночастицы равномерно распределены в эпоксидной матрице, и их размер в матрице близок к исходному размеру наночастиц (около 17–23 нм) в суспензии (рис. 2). Эти данные указывают на отсутствие агрегации наночастиц в процессе формирования нанокомпозита. Агрегация часто происходит в том случае, когда неорганический наполнитель слабо

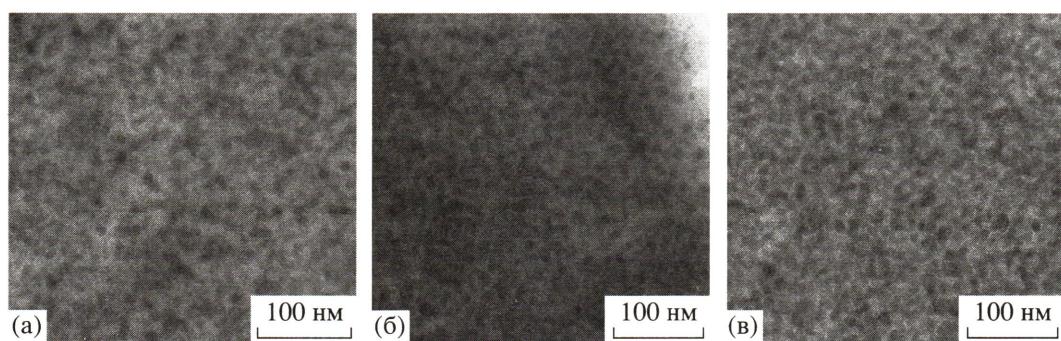


Рис. 2. ПЭМ-изображения нанокомпозитов, полученных отверждением ЭБКБЭ в присутствии 10 (а), 20 (б) и 30 мас. % (в) модифицированных частиц SiO_2 .

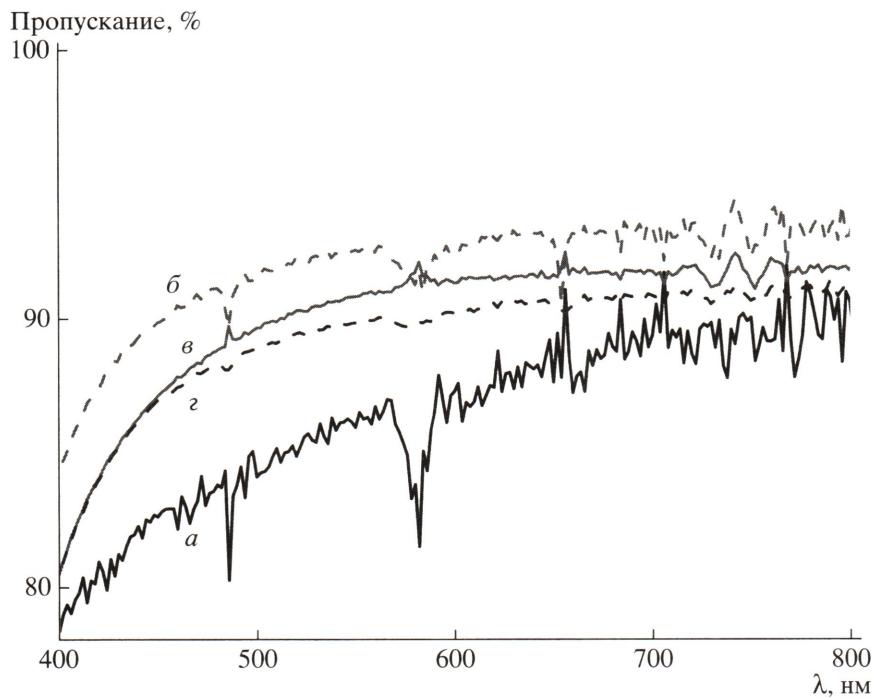


Рис. 3. Спектры пропускания в видимой области для пленок из ненаполненной эпоксидной смолы (а) и эпоксидного нанокомпозита, содержащего 10 (б), 20 (в) и 30 мас. % SiO_2 (г). Толщина пленок 500 (а) и 100 мкм (б–г).

связан с компонентами полимерной матрицы, например, за счет диполь-дипольных взаимодействий или водородных связей. В таких дисперсных системах наночастицы неорганического наполнителя обладают большим избытком поверхностной энергии, и, стремясь уменьшить ее, самопроизвольно агрегируют. Поскольку поверхностная энергия равна произведению поверхностного натяжения на площадь поверхности, она может уменьшаться не только за счет сокращения поверхности в результате самопроизвольного агрегирования частиц наполнителя, но и за счет уменьшения поверхностного натяжения благодаря адсорбции других веществ [18]. Хемосорбция ангидридных групп на поверхность частиц SiO_2 и последующее отверждение эпоксидной смолы понижают поверхностное натяжение и тем самым способствуют уменьшению поверхностной энергии частиц SiO_2 . Самопроизвольное уменьшение поверхностной энергии повышает агрегативную устойчивость системы и позволяет избежать микрофазного расслоения органической и неорганической фаз, характерного для гибридных органо-неорганических нанокомпозитов, и

также обеспечивает равномерное распределение наночастиц SiO_2 в полимерной матрице.

Спектры пропускания пленок из ненаполненной эпоксидной смолы и нанокомпозитов с различным содержанием модифицированных наночастиц SiO_2 показаны на рис. 3. Видно, что спектры пропускания практически не изменяются при введении в эпоксидную матрицу модифицированных наночастиц SiO_2 и увеличении их содержания до 30 мас. %. Пропускание в диапазоне длины волн 400–500 нм увеличивается от 80 до 90%. В области длины волн 500–800 нм пропускание не меняется и составляет 90%. Таким образом, введение в эпоксидную матрицу 10–30 мас. % модифицированных наночастиц SiO_2 не ухудшает оптических свойств эпоксидных нанокомпозитов. Эти результаты соответствуют данным ПЭМ-измерений, демонстрирующим гомогенное распределение наночастиц в объеме эпоксидной матрицы без признаков какой-либо агрегации.

С целью выяснения влияния продолжительности процесса отверждения на T_c опыты проводили при нагревании реакционной смеси ЭБКБЭ с 10 или 20 мас. % полифункционального отвердителя

в течение 2, 4, 6 и 11.5 ч при 150°C (табл. 1 и 3). Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что увеличение продолжительности реакции отверждения от 2 до 4 ч сопровождается ростом T_c нанокомпозитов, очевидно, вследствие повышения содержания гель-фракции в нанокомпозитном материале от 94 до 100 мас. % и уменьшения доли золь-фракции, которая оказывает пластифицирующее действие на сформированный полимер. Более продолжительное нагревание в течение 6 ч приводит к уменьшению температуры стеклования нанокомпозита, что может быть связано с деструкцией полимерной матрицы.

Иная картина наблюдается при отверждении реакционной смеси, в которой содержится 20 мас. % полифункционального отвердителя (рис. 4). Увеличение продолжительности нагревания от 2 до 4 ч сопровождается незначительным уменьшением T_c от 120 до 100°C и ростом величины высокоэластической деформации от 2 до 10%. Дальнейшее повышение времени отверждения от 4 до 11.5 ч приводит к заметному росту T_c : от 120 до 160°C и падению величины высокоэластической деформации от 10 до 5%. Содержание гель-фракции во всех случаях составляет 100 мас. %, а сетка становится более плотной, что подтверждают результаты денсиметрии нанокомпозитов, получен-

Таблица 3. Значения T_c и плотности нанокомпозитов, отверженных при 150°C (концентрация модифицированных наночастиц SiO_2 в изопропиловом спирте IPA-ST 20 мас. %)

Мольное соотношение ЭБКБЭ : ЭСПЯК	Условия отверждения		T_c , °C	Плотность, г/см ³
	время, ч	T , °C		
1 : 0.12	2	80	120	1.302
	2	150		
1 : 0.12	2	80	100	1.308
	4	150		
1 : 0.12	2	80	160	1.312
	11.5	150		

ных при разной продолжительности отверждения (табл. 3). Такие результаты можно объяснить пластифицирующим действием эпоксидного гомополимера. На ранних стадиях процесса отверждения одновременно происходит как реакция поликонденсации ЭБКБЭ и полиотвердителя, так и гомополимеризация ЭБКБЭ с раскрытием оксиранового цикла. Очевидно, в результате реакции гомополимеризации наблюдается не только последовательное присоединение звеньев ЭБКБЭ к частицам SiO_2 , но и формирование не связанных с частицами SiO_2 "свободных" гомополимеров эпоксидной смолы в межузловом про-

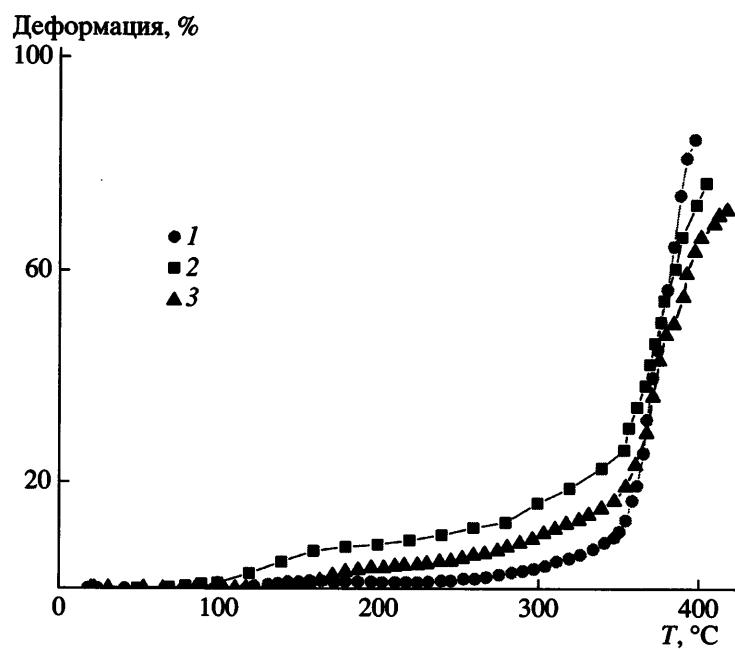


Рис. 4. Термомеханические кривые нанокомпозитов, полученных отверждением ЭБКБЭ и 20 мас. % модифицированных наночастиц SiO_2 при 150°C в течение 2 (1), 4 (2) и 11.5 ч (3).

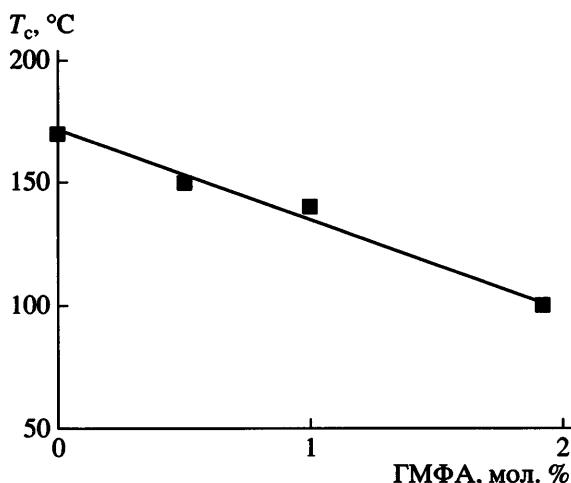


Рис. 5. Зависимость T_c нанокомпозитов от содержания ГМФА в исходной реакционной смеси. Концентрация модифицированных наночастиц SiO_2 20 мас. %.

странстве. Такие “свободные” гомополимеры могут обладать пластифицирующим действием по отношению к эпоксидной сетке и приводить к уменьшению T_c и росту остаточной высокоеэластической деформации в результате ослабления внутримолекулярных и межмолекулярных связей [19]. При увеличении продолжительности отверждения с 2 до 4 ч и по мере повышения концентрации “свободных” эпоксидных гомополимеров происходит наблюдаемое увеличение высокоеэластической деформации и понижение T_c . Повышение T_c и уменьшение величины высокоеэластиче-

ской деформации с ростом времени отверждения от 4 до 11.5 ч обусловлено, вероятно, понижением пластифицирующего действия эпоксидного гомополимера с увеличением ММ [19].

Таким образом, условия получения сеток со стабильной и наиболее совершенной структурой определяются составом реакционной смеси. Чем выше концентрация полифункционального отвердителя, тем дольше нужно нагревать реакционную массу для получения сетчатого полимера с максимально возможной температурой стеклования.

Получение нанокомпозитов из ЭБКБЭ и полифункционального отвердителя в присутствии ГМФА

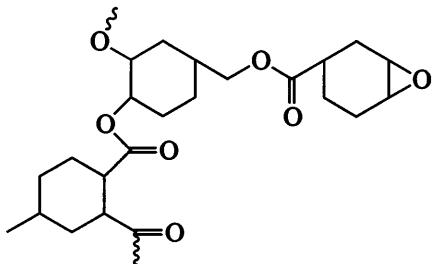
Как было показано в предыдущем разделе, наибольшая величина температуры стеклования наблюдается при концентрации модифицированных наночастиц SiO_2 , равной 20 мас. %. При таком содержании модифицированных частиц в реакционной смеси суммарное содержание ангидридных групп полифункционального отвердителя и свободного ЭСПЯК составляет лишь 0.12 мол. % (относительно ЭБКБЭ), что на порядок меньше, чем необходимо для эквимольности ангидридных и эпоксидных функциональных групп в системе. Поскольку при большем содержании модифицированных частиц термические свойства ухудшаются (табл. 3), для приближения соотношения ангидридных и эпоксидных групп к стехиометриче-

Таблица 4. Значения T_c и содержание гель-фракции нанокомпозитов, отверженных ГМФА (концентрация модифицированных наночастиц SiO_2 в изопропиловом спирте IPA-ST 20 мас. % (по отношению к ЭБКБЭ))

Состав исходной реакционной смеси	мольное соотношение ЭБКБЭ : ГМФА	[SiO_2]*, мас. %	Условия отверждения		T_c , °C	Гель-фракция, мас. %
			время, ч	T , °C		
1 : 1.88		0	2	80	100	97
			11.5	150		
1 : 1.92		8	2	80	100	—
			11.5	150		
1 : 1		11	2	80	140	95
			11.5	150		
1 : 0.5		13	2	80	150	100
			11.5	150		
1 : 0		20	2	80	160	100
			11.5	150		

* Содержание SiO_2 в общей массе реакционной смеси.

скому (1 : 2) для отверждения ЭБКБЭ наряду с полифункциональным отвердителем (модифицированными наночастицами SiO_2) использовали и бифункциональный отвердитель ГМФА. В результате отверждения ЭБКБЭ бифункциональным отвердителем ГМФА образуется эпоксидная смола со следующей структурой:



В экспериментах со смесью отвердителей поддерживали постоянное содержание модифицированных наночастиц и меняли содержание ГМФА. Из приведенных на рис. 5 данных видно, что с ростом содержания ГМФА в смеси от 0 до 1.92 мол. % температура стеклования нанокомпозитов линейно уменьшается от 160–170 до 100°C. При увеличении количества ГМФА в смеси от 0.5 до 1.92 мол. % содержание полифункционального отвердителя (модифицированных частиц SiO_2) по отношению к эпоксидному компоненту не меняется и составляет 20 мас. %, но уменьшается по отношению к общей массе компонентов реакции от 20 до 8 мас. % (табл. 3). Зависимость температуры стеклования нанокомпозитов от содержания модифицированных наночастиц SiO_2 (в пересчете на общую массу компонентов реакции) представлена на рис. 6. Как видно, значения T_c нанокомпозитов практически линейно увеличиваются при изменении количества наночастиц SiO_2 от 0 до 20 мас. %, что не противоречит приведенным выше результатам. По-видимому, при выбранных условиях реакции поликонденсации образование узлов трехмерной сетки (или сложных циклов) в основном происходит при участии полифункционального отвердителя, а бифункциональный отвердитель ГМФА участвует в формировании межузловых фрагментов (линейные цепи и тривиальные циклы [15]), соединяющих эти узлы, или в образовании петель (реакция моноклинизации), приводящих к разрыхлению структуры сетки. Уменьшение концентрации узлов сетки, а также возможное разрыхление структу-

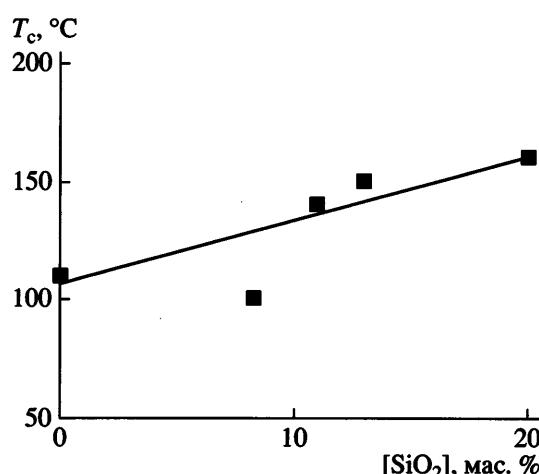


Рис. 6. Зависимость температуры стеклования нанокомпозитов от содержания модифицированных наночастиц SiO_2 .

ры и вызывают понижение температуры стеклования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определен оптимальный режим получения нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы и полифункционального отвердителя (модифицированных частиц SiO_2) с максимально улучшенными термическими свойствами.

1. Введение 20 мас. % модифицированных наночастиц SiO_2 в полимерную матрицу. При большем содержании частиц, вероятно, структура сетки разрыхляется или происходит микрофазное расслоение системы.
2. Температура реакции ниже T_c нанокомпозита. Диффузионный режим реакции способствует образованию малых циклов и формированию более совершенной сетки.
3. Продолжительность отверждения не менее 4 ч. Нагревание в течение 2 ч не приводит к образованию стабильной сетки.

Таким образом, в оптимизированных условиях удалось получить оптически прозрачный нанокомпозит с более высокой температурой стеклования (160–170°C), чем у полученной при тех же условиях ненаполненной эпоксидной смолы (100°C).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novak B.M. // *Adv. Mater.* 1993. V. 5. № 6. P. 422.
2. Sperling L.H. // *Interpenetrating Polymer Networks*. Adv. Chem. Ser. ACS Books. Washington, DC, 1994. V. 239.
3. Rubinsztajn S., Haitko D. // Patent publication application. Publ. № US2005/0008865A1 USA. 2005.
4. Rubinsztajn S., Tonapi S., Gibson III D.A., Campbell J.R., Prabhakumar A., Mills R.C. // Patent publication application. Publ. № US2005/0049352A1 USA. 2005.
5. Woo W.K., Rubinsztajn S., Campbell J.R., Schattenmann F.J., Tonapi S.S., Prabhakumar A. // Patent publication application. Publ. № 2005/0048291 USA. 2005.
6. Campbell J.R., Rubinsztajn S., Schattenmann F.J., Tonapi S.S., Prabhakumar A., Woo W.K., Anostario J.M., Sherman D.M. // Patent publication application. Publ. № 2005/0181214 USA. 2005.
7. Campbell J.R., Rubinsztajn S., Gibson III D.A., Tonapi S.S., Mills R.C., Prabhakumar A. // Patent publication application. Publ. № 2005/170188 USA. 2005.
8. Crivello J.V., Mao Z. // *Chem. Mater.* 1997. V. 9. № 7. P. 1562.
9. Kang S., Hong S.I., Choe C.R., Park M., Rim S., Kim J. // *Polymer*. 2001. V. 42. № 3. P. 879.
10. Zhang M.Q., Rong M.Z., Yu S.L., Wetzel B., Friedrich K. // *Wear*. 2002. V. 253. № 9–10. P. 1086.
11. Yuaga S., Okabayashi M., Ohno H., Suzuki K., Kusumoto K. // Pat. 4764497 USA. 1988.
12. Decker C., Moussa K. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1990. V. 28. № 12. P. 3429.
13. Crivello J.V., Varleman U. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1995. V. 33. № 14. P. 2473.
14. Yan S., Chen J.S., Korner H., Breiner T., Ober C.K., Poliks M.D. // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. № 6. P. 1475.
15. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). М.: Наука, 1979.
16. Тополкараев В.А., Ошмян В.Г., Берлин А.Л.Ал. // Докл АН СССР. 1975. Т. 225. № 5. С. 1124.
17. Соколов Л.Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М.: Химия, 1966.
18. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989.
19. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации. М.: Химия, 1982.

Nanocomposites Based on Epoxy Resin and Silicon Dioxide Particles

**A. I. Barabanova^a, P. L. Shevnnin^b, T. A. Pryakhina^a, K. A. Bychko^a,
V. V. Kazantseva^a, B. G. Zavin^a, Ya. S. Vygodskii^a, A. A. Askadskii^a,
O. E. Filippova^b, A. R. Khokhlov^b**

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^b Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119991 Russia
e-mail: barabanova@polly.phys.msu.ru

Abstract—The cure of an epoxy resin (diepoxide of tetrahydrobenzoic acid tetrahydrobenzyl ester) in the presence of silica nanoparticles modified by (3-triethoxysilyl)propylsuccinic acid anhydride has been studied. Optimal conditions for the preparation of optically transparent polymer nanocomposites with increased glass transition temperatures are determined. The glass transition temperatures of the above nanocomposites are 50–70°C higher than those of the unfilled epoxy resin synthesized under the same conditions (100°C).