

ХІМІЧНО АКТИВНІ КРЕМНЕЗЕМНІ НАПОВНЮВАЧІ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ

Ю.М. Більбук

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164*

Розглянуто сучасні теорії посилення полімерних матеріалів та чинники, що обумовлюють структуруючу дію кремнеземних наповнювачів. Наведено результати вивчення впливу типу функціональних груп, прищеплених до поверхні кремнеземів, на структуру полімерних композитів.

Показано, що властивості композиту обумовлюються характеристиками шару полімеру біля поверхні наповнювача. Визначальним чинником при формуванні структури композиту є здатність поверхні наповнювача направлено орієнтувати зростаючі в процесі полімеризації макромолекули, а у випадку кополімерів – змінювати також склад кополімерних блоків через вибірккову адсорбцію компонентів суміші мономерів.

Вступ

Швидкий розвиток нанотехнології веде до урізноманітнення типів матеріалів з новими функціональними властивостями. Значну частку таких матеріалів складають наповнені полімери. Кремнеземи є одними з найбільш поширених наповнювачів у синтезі композитів на основі полімерів [1]. Регулювання дисперсності кремнеземних наповнювачів, форми частинок та хімії поверхні суттєво розширює можливості керування їхніми властивостями.

На сучасному етапі розвитку нанотехнології основним завданням у сфері синтезу композитів є встановлення принципів створення матеріалів, в яких комбінуються бажані властивості наповнювача та полімеру, і виявлення чинників, що обумовлюють взаємозв'язок структура – властивості матеріалу і посилюючу дію наповнювача. Проте індивідуальність взаємодії між складовими композиту ускладнює систематизацію. Незважаючи на накопичений досвід [2, 3], дискусійним є питання щодо визначальних чинників посилення полімерних матеріалів і, на цей час, чіткої кореляції морфології композиту з його властивостями не встановлено. Всебічне вивчення поверхневих та динамічних ефектів під час взаємодії наповнювач – наповнювач та наповнювач – полімер має поглибити розуміння механізму посилення.

В роботі розглянуто літературні дані щодо теорій посилення композитних матеріалів та наведено результати дослідження впливу функціональності поверхні кремнеземних наповнювачів на структуру полімерів.

1. Теорії посилення полімерів

Експериментальні дослідження свідчать, що посилюючий ефект наповнювача залежить від вмісту наповнювача, дисперсності системи [2], форми та розміру частинок [4, 5], питомої поверхні наповнювача та взаємодії на межі розділу фаз [6, 7]. Існує ряд теорій посилення композитів, основні з яких зведено в таблиці. Незважаючи на відмінності у чинниках, всі теорії збіжні в тому, що посилення композиту досягається за рахунок взаємодії на межі розподілу фаз і обумовлено зміною властивостей полімеру в поверхневому шарі.

Таблиця. Основні теорії посилення полімерних композитів

Теорія	Основні постулати	Поси- лання
<i>Теорія змочуваності поверхні</i>	Сольватна оболонка полімеру навколо частинки наповнювача має вищі механічні характеристики та забезпечує неперервність матеріалу. Основним параметром для досягнення посилення є змочуваність поверхні наповнювача полімером.	[11]
<i>Теорія шару, що деформується (апретуючого шару)</i>	Апретуючий шар знімає локальні напруження на поверхні наповнювача при твердненні полімеру, що забезпечує підвищення міцності матеріалу.	[12]
<i>Теорія зв'язаного шару</i>	Роль апретуючої добавки полягає в ущільненні структури полімеру у приповерхневому шарі.	[13]
<i>Теорія хімічного зв'язку</i>	Формування хімічних зв'язків між наповнювачем та полімером через функціональні групи апрету, що забезпечує посилення композиту.	[14]
<i>Теорія третьої фази</i>	Шар полімеру навколо сферичних частинок наповнювача розглядається як третя фаза, і механічні характеристики матеріалу залежать від характеристик цієї фази. Основними чинниками є об'єм фракції наповнювача, розмір частинок та товщина шару полімеру на межі розділу фаз.	[15]
<i>Теорія геометрії сітки</i>	Ключову роль у посиленні матеріалу відіграє об'ємна частка шару полімеру на поверхні наповнювача та геометрія сітки, зформованої з оточених полімерною оболонкою частинок. При цьому взаємодія реалізується саме між полімерними оболонками. Згідно цієї теорії, градієнт властивостей шару полімеру на поверхні частинок наповнювача та полімеру в об'ємі обумовлюють властивості композиту.	[16]
<i>Теорія армуючої складової</i>	За відсутності хімічної чи значної адсорбційної взаємодії полімер/неорганічна частинка механізм посилення полімерних матеріалів зводиться до армування композиції за рахунок утворення структури з частинок наповнювача. Використання наповнювачів, що здатні до формування просторової сітки зі значним зчепленням в агрегатах та утворенням місткових з'єднань з макромолекулами, перешкоджає деструкції полімеру. Структура та питома поверхня наповнювача відіграють найважливішу роль, оскільки адсорбовані поверхнею макромолекули стійкіші при деструкції матеріалу.	[17]
<i>Теорія взаємопроникної сітки</i>	Окремі агрегати наночастинок наповнювача не впливають на загальне посилення матеріалу, лише взаємопроникна структура наповнювач-полімер сприяє значному поліпшенню механічних характеристик композиції. У залежності від ступеня наповнення, ця структура складається із сферичних утворень, що зовні обмежені шаром структурованого з агрегатами наповнювача полімеру, який огортає неструктурований полімер, та гомогенного середовища матриці, або вкраплень неструктурованого полімеру, замкнених у шарах слабо- та сильновзаємопроникних агрегатів полімер-наповнювач, що знаходяться всередині структурованої сітки з частинок неорганічної фази.	[18]

Беззаперечно, дисперсність наповнювача та взаємне розташування макромолекул і частинок неорганічної фази також відіграють значну роль в посиленні композиту [8, 9, 10]. При цьому, важливим є рухливість та поверхнева активність частинок напов-

нювача. За цих умов, посилення полімеру значною мірою залежить від індивідуальних характеристик як полімеру, так і наповнювача [1].

При розгляді посилення полімерів неорганічними волокнами найпоширенішою була теорія хімічного зв'язку. З переходом до нанорозмірних наповнювачів, ця теорія не втратила актуальності, проте, провідну позицію займають теорії, що розглядають композит як трифазну систему, в якій посилення матеріалу обумовлюються характеристиками полімеру на поверхні наповнювача. При цьому, першочергове значення мають об'єм фракції наповнювача, розмір частинок та товщина шару полімеру на межі розділу фаз. Ці параметри взаємопов'язані. У загальному вигляді зі зменшенням розміру частинок вплив третьої фази зростає, проте збільшення товщини приповерхневого шару полімеру веде до покращення механічних характеристик матеріалу тільки тоді, коли розмір кремнеземних частинок наповнювача не перевищує 50 нм. При цьому біля частинок меншого розміру формується пластичніший шар полімеру. Концентрація локальних напружень та їхній розподіл залежать від структури та об'ємного вмісту третьої фази, а посилення матеріалу обумовлюється тим, що відмінність характеристик наповнювача і полімеру компенсується завдяки наявності шару полімеру на поверхні наповнювача.

Характеристиками «третьої фази» можна керувати шляхом модифікування поверхні наповнювача, що дозволяє одержати структуру певної організації. Комбінування ентропійного ефекту з ентальпійним покращує контроль морфології композиту [19]. Більше того, взаємодія між блоками полімеру та функціоналізованим наповнювачем забезпечує певне місцезнаходження частинок в матриці. За цих умов значну роль відіграє архітектура модифікуючого шару, природа взаємодії та активність прищеплених функціональних груп по відношенню до функціональних груп матриці. Слід зважати і на те, що посилення композиту залежить не тільки від сили взаємодії на межі розділу фаз, а і від гнучкості полімерних ланцюгів [20, 21].

В залежності від функціональності органічної групи, прищеплений до поверхні кремнезему органосилан може утворювати з полімерною макромолекулою ковалентний зв'язок, або лише ліофілізувати наповнювач. Вважається, що покращенню термостабільності та механічних характеристик композиту сприяє саме формування тривимірної сітки зшивок за наявності ковалентних зв'язків між фазами. У межах цих структур ефективні властивості можуть бути специфічними через індивідуальність взаємодії наповнювач/полімер [22, 23]. Дійсно, присутність на поверхні частинок кремнезему органічних груп, хоча і запобігає розшаруванню фаз, не завжди забезпечує максимальне посилення композиту. Це пов'язано із конкуренцією декількох процесів, а саме:

- ущільнення приповерхневого шару зі зростанням його термостабільності;
- утворення перехрестної сітки зшивок полімер/наповнювач, чи каркасу із частинок кремнезему;
- розрихлення приповерхневого шару через зростання жорсткості макромолекул;
- утворення перенапружених зв'язків із формуванням у композиті областей з різною щільністю зшивок [24].

За цих умов визначальними факторами є **сила взаємодії полімер/наповнювач** (а отже, природа та активність поверхні наповнювача), яка у кожній конкретній композиції має свій оптимум, що визначається тільки експериментальним шляхом, та **вплив поверхні наповнювача на перебіг полімеризації**.

2. Роль хімії поверхні наповнювача у процесах полімеризації

При формуванні структури наповненого полімерного матеріалу роль поверхні наповнювача у процесах полімеризації мономерів обумовлюється механізмом цих процесів та методом тверднення композицій. При радикальній полімеризації вініл-вмісних мономерів у присутності ініціаторів поверхнею кремнезему стабілізується

зростання полімерних радикалів, що знижує швидкість реакцій обриву [25]. Прискорення полімеризації за цих умов також може бути зумовлене каталітичною дією поверхні кремнезему на процес розкладу ініціатора, орієнтуванням та упорядкуванням молекул мономера на твердій поверхні [26]. Орієнтування та упорядкування мономерних молекул, навіть за відсутності на поверхні центрів полімеризації, сприяє процесу [27]. За умови радіаційного тверднення композицій на основі вінілвмісних мономерів (метилметакрилат, стирол та ін.) центрами полімеризації є $\equiv\text{Si-OH}$ групи поверхні наповнювача, радіаційно-хімічний розклад яких супроводжується ініціюванням зростання полімерних радикалів. Проте гідроксили поверхні здатні і обривати зростаючі полімерні ланцюги, як це відзначалося при радіаційно-ініційованій радикальній полімеризації поліметилметакрилату [28]. За наявності в поверхневому шарі прищеплених хімічно активних чи олеофільних груп, роль поверхні визначається функціональністю груп та особливостями взаємодії наповнювача з матрицею. Так кремнійгідридні групи, прищеплені до поверхні кремнезему, можуть як сприяти перебігу процесу полімеризації 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА), так і уповільнювати реакцію в залежності від ступеня модифікування наповнювача та типу реакції полімеризації [29]. В той самий час, вінільні групи на поверхні кремнезему сприяють прискоренню радикальної полімеризації акрилатів незалежно від ступеня модифікування наповнювача. Тому стратегія синтезу наповнених функціоналізованими кремнеземами полімерних матеріалів полягає у точному підборі хімії прищеплених груп, як лише ліофілізуючих, так і хімічно активних.

3. Роль хімії поверхні наповнювача у структуруванні композиту

Як вже зазначалося, властивості (термічні та механічні) полімерів можна поліпшити введенням інертних або хімічно активних наповнювачів, тобто наповнювачів, поверхневі групи яких здатні реагувати з матрицею. У першому випадку тільки фізичний фактор, такий як рухливість макромолекул у приповерхневому шарі чи орієнтуючий вплив поверхні наповнювача, зумовлює властивості матеріалу. Для хімічно активних наповнювачів внесок фізичних та хімічних факторів обумовлюється реакційною здатністю прищеплених до поверхні наповнювача груп.

Відомо, що нанорозмірні частинки кремнезему здатні локалізуватися на межі розділу фаз, стабілізувати морфологію та зменшувати розмір полімерних доменів [23, 30]. Це покращує загальну механічну цілісність матеріалу [31]. Противагою цьому є схильність частинок до агрегації. Підбором функціональних груп, що прищеплюються до поверхні, можна контролювати диспергування частинок [32, 22]. Проте, модифікування зменшує адсорбційну здатність поверхні кремнезему та перешкоджає формуванню стійкої коагуляційної сітки з частинок наповнювача. В той самий час, функціоналізація поверхні дозволяє контролювати змочуваність неорганічних частинок дисперсійним середовищем та забезпечувати взаємодію полімер/наповнювач [3, 32, 33].

Розглянемо вплив деяких прищеплених до поверхні наповнювача функціональних груп на структуру полімерних композитів. Модифікування поверхні кремнеземних частинок алкільними групами забезпечує спорідненість компонентів суміші, а посилення матеріалу обумовлюється здатністю частинок наповнювача утримувати біля поверхні адсорбований шар полімеру (мономеру) та структурувати дисперсійне середовище із формуванням гелю. Структуроутворююча здатність алкілкремнеземів залежить від довжини прищепленого радикалу та ступеня модифікування поверхні. Так, при введенні до поліетиленгліколю кремнезему, модифікованого на 50 % октильними групами, формується гель, а наявність у поверхневому шарі кремнезему 50 % диметилсилільних груп забезпечує формування «золь-подібної» мікроструктури [34]. Структурування середовища обумовлюється формуванням коагуляційних структур з частинок наповнювача завдяки утворенню водневих зв'язків між гідроксильними групами та дисперсійній взаємодії

між прищепленими гідрофобними групами. Зі збільшенням ступеня модифікування кремнезему до межі гідрофільно-гідрофобного переходу властивостей поверхні здатність наповнювача структурувати дисперсійне середовище, що оцінювали за величиною маслоємності [35], зменшується (рис. 1, а, кр. 1). Це свідчить про те, що значну роль у структуруванні відіграють гідроксильні групи. При модифікуванні поверхні на 50 % та більше зростає внесок дисперсійної взаємодії між прищепленими органічними групами. Співвідношення внесків різних типів цієї взаємодії визначає структуру композиту. При введенні наповнювача в полімер чи мономер змінюється розмір та форма агломератів з частинок кремнезему. Це позначається на здатності кремнезему структурувати рідке середовище. Так, при обробці модифікованих кремнеземів етиловим спиртом з подальшим висушуванням маслоємність зразків мало залежить від ступеня модифікування (рис. 1, а, кр. 2).

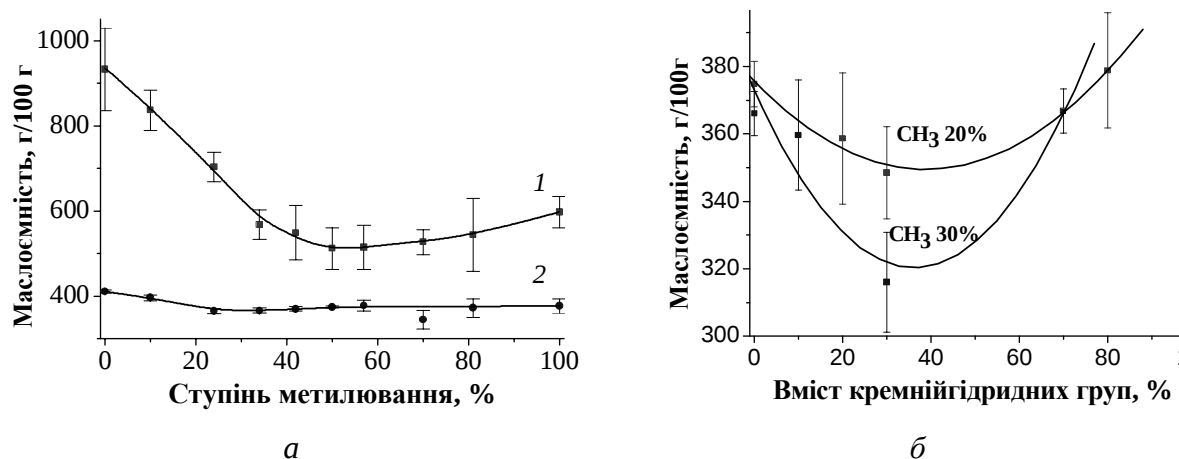


Рис. 1. Маслоємність кремнеземних наповнювачів: (а) - при різних ступенях модифікування $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ групами без (1) та після обробки етанолом (2); (б) - кремнеземів зі ступенем метилювання 20 і 30% та різним вмістом прищеплених кремнійгідридних груп [35].

Згідно з [36], повна заміна гідроксилів поверхні кремнезему органічними групами веде до значного погіршення механічних характеристик композиту. Це віднесено до руйнування коагуляційної сітки з частинок наповнювача. Проте, наявність цієї сітки не є запорукою посилення композиту. Так, термостабільність композитів на основі дивинілбензолу (ДВБ) з ди(метакрилоїлоксиметил)нафталіном (ДМН) знижується при наповненні як кремнеземом, метильованим на 20 %, так і кремнеземом із повністю метильованою поверхнею [33]. Для більшості полімерів введення наповнювача, модифікованого алкільними групами, веде до погіршення термостабільності композиту. З іншого боку, метильовані частинки більш рухливі в органічному середовищі, ніж частинки гідрофільного кремнезему, що обумовлює поверхневу активність метилкремнеземів. Проявом такої активності є зміна мікроструктури полімеру. Так, при введенні 30 %-метилюваного кремнезему до кополімеру ДВБ-ДМН формується композит з високим ступенем кристалічності (рис. 2, б).

Згідно з існуючими теоріями впливу наночастинок на морфологію полімерів [20, 21], одним з основних чинників є енергія взаємодії полімер/частинка. Дисперсійна взаємодія між матрицею та метильованим кремнеземним наповнювачем забезпечує достатню рухливість частинок, що, концентруючись на межі слабо- і сильнозшитих областей, забезпечують направлене зростання макромолекул та ущільнення сформованих доменів [37].

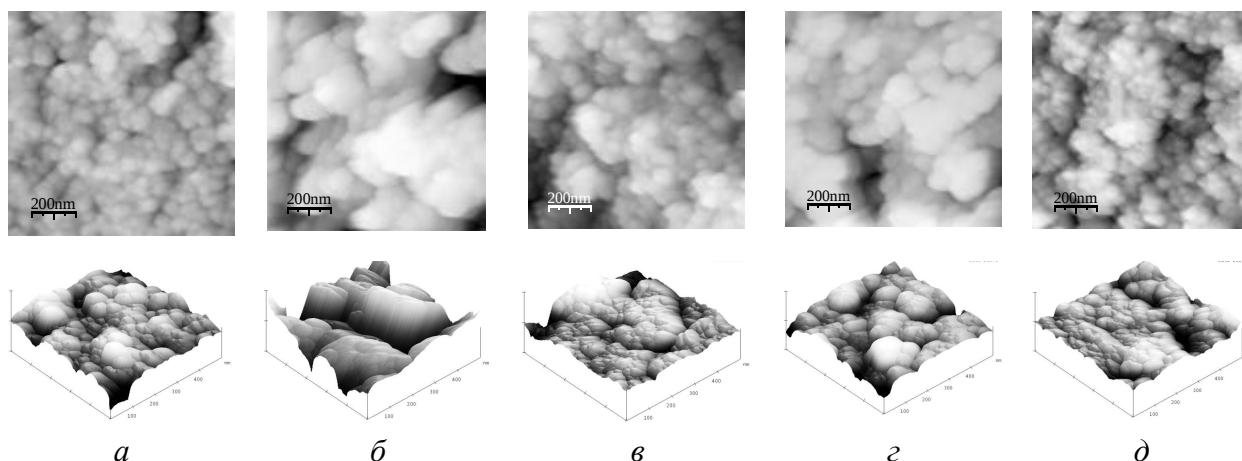


Рис. 2. Мікрофотографії (АСМ) поверхні полімерних сфер на основі ДВБ-ДМН, синтезованих без (а) та у присутності кремнеземних наповнювачів з різною функціональністю модифікуючого шару: б - 30% $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ груп; в - 20 % $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ та 30 % $\equiv\text{SiH}$ груп; г - 30 % $\text{C}=\text{C}$ груп (рідиннофазне модифікування); д - 30 % прищеплених молекул ДВБ.

Зі зміною ступеня метилювання змінюється сорбційна активність поверхні по відношенню до компонентів суміші, а отже, склад та орієнтація макромолекул, а також швидкість релаксації перенапружених зв'язків. Тому залежність характеристик композиту (термостабільність, поруватість, набухання, та ін.) від ступеня метилювання поверхні наповнювача має складний характер. Екстремум досліджуваних характеристик композитів відмічається при зміні ліофільності поверхні [37]. При цьому, швидкість процесу полімеризації зменшується при збільшенні ступеня модифікування наповнювача. Таким чином, викликане адсорбцією перенапруження структури послаблюється уповільненням процесу полімеризації. Зі збільшенням ступеня модифікування наповнювача відбувається ущільнення пакування макромолекул у процесі релаксації жорстких (з обмеженим ступенем рухливості) ланок. Тобто теза про зростання жорсткості макромолекул в композиті при наповненні, а отже, розрихлення структури полімеру [20, 21, 24], не завжди підтверджується. Цілком імовірно, що для метильованих кремнеземів основним чинником посилення матеріалу є не здатність наповнювача утримувати полімер біля поверхні, а здатність поверхні орієнтувати зростаючі макромолекули певним чином та змінювати їхній склад (співвідношення мономерних сегментів та послідовність з'єднання молекул мономерів) завдяки вибірковості сорбції складових вихідної суміші [33, 39].

З метою встановлення впливу функціональності модифікуючого шару наповнювача, а саме: концентрації та співвідношення хімічно активних та олеофільних груп, типу та розміру хімічно активних груп та методу модифікування, на структуру і властивості полімерного композиту було проведено дослідження композитних матеріалів на основі модифікованих кремнеземів та кополімеру ДВБ-ДМН [38]. Досліджували кремнеземи із різним ступенем модифікування поверхні одночасно метильними та кремнійгідридними групами, вінільними групами, а також з прищепленими молекулами дивінілбензолу. Структуру матеріалів вивчали за допомогою методів термічного та сорбційного аналізів [37, 39].

Базуючись на одержаних даних можна стверджувати, що наявність на поверхні наповнювача метилсилільних та кремнійгідридних груп забезпечує фізичну та хімічну складові взаємодії полімер-наповнювач. Внесок кожної складової можна змінювати, варіюючи концентрації цих груп. За цих умов кремнійгідридні групи забезпечують хемосорбцію макромолекул, а метильні - релаксацію напружень у структурі полімеру на

поверхні наповнювача, про що свідчать результати термогравіметричного аналізу та диференційної скануючої калориметрії [33]. На рис. 3 наведено величини енергії активації термоокиснювальної деструкції композитів, наповнених кремнеземами з різним вмістом метильних та кремнійгідридних груп. Загалом, термостабільність матеріалу зростає при збільшенні вмісту хімічно активних груп. При цьому, найвищі показники термостабільності має композит, наповнений кремнеземом із повністю модифікованою поверхнею. Тобто, зі збільшенням концентрації ковалентних зв'язків наповнювач – полімер перенапруження системи, що має виникнути за цих умов, релаксується завдяки наявності метильних груп.

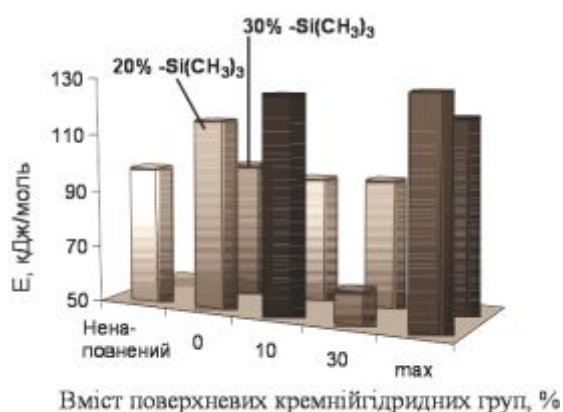


Рис. 3. Енергія активації термоокиснювальної деструкції композитів на основі ДВБ-ДМН та кремнеземів з різним ступенем модифікування поверхні метильними та кремнійгідридними групами.

Окрім орієнтування молекул органічної фази вплив на посилення композиту має направленість полімеризації, що відображається на поруватості матеріалів. Аналіз результатів низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту на композитах, наповнених кремнеземом зі ступенем метилювання поверхні 20 % та вмістом кремнійгідридних груп 10 – 30 %, показав, що зародження кополімерного ланцюга відбувається на поверхні та розповсюджується в об'єм (полімеризація “від поверхні”). За цих умов значного розрихлення структури композиту не відзначається (рис. 4). Відбувається релаксація перенапружених зв'язків, вміст яких збільшується при зростанні концентрації кремнійгідридних груп. Уповільнення полімеризації у цьому випадку сприяє формуванню пористої структури з відносно вузьким розподілом пор за діаметром (близько 25 нм). Зважаючи на незначні зміни у розподілі пор зі зростанням вмісту кремнійгідридних груп, можна припустити, що визначальну роль у пороутворенні відіграють саме метильні групи поверхні.

Для композиту, наповненого кремнеземом із вмістом метильних та кремнійгідридних груп 20 та 80% відповідно, зародження ланцюга відбувається в об'ємі матеріалу з обривом на поверхні наповнювача (полімеризація “до поверхні”). При полімеризації «до поверхні» об'єм пор збільшується, а розподіл за діаметром практично не змінюється. Високе значення питомої поверхні обумовлене утворенням розрихленої структури з багаторівневою сіткою пор за рахунок формування внутрішнього каркасу з полімерних ланцюгів, хімічно зшитих через взаємодію кремнійгідридних груп наповнювача з мономерами. Загалом, концентрація $\equiv\text{SiH}$ груп, що забезпечують формування каркасу зі зв'язків полімер-наповнювач, впливає на вміст пор з діаметром 250 Å і вище, тоді як кількість $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ груп обумовлює загальний розподіл пор за діаметром.

Збільшення вмісту кремнійгідридних груп, при зростанні поруватості та ступеня зшитості структури, сприяє утворенню більш гнучких, але стабільних зшивок. Проте це підтверджується тільки для композитів з гідридвмісними наповнювачами, метильованими на 20 %. Незначна зміна співвідношення метильних та кремнійгідридних груп відчутно змінює властивості композиту (рис. 3, 5) [37].

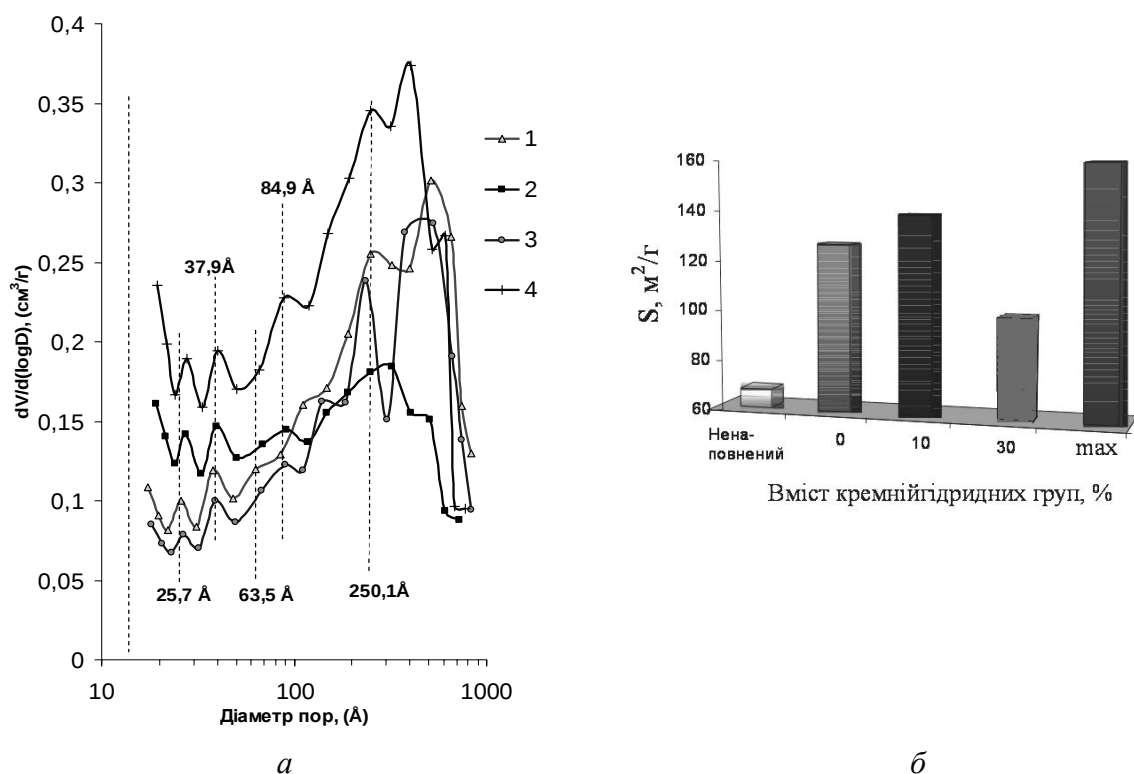


Рис. 4. Розподіл пор за розміром (*а*) та питома поверхня композитів (*б*) на основі кополімеру ДВБ-ДМН та кремнеземів з різним ступенем модифікування поверхні метилсилільними та кремнійгідридними групами: 1 – 20% $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ груп; 2 – 20 % $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ та 10 % $\equiv\text{SiH}$ груп; 3 – 20 % $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ та 30 % $\equiv\text{SiH}$ груп; 4 – 20 % $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ та 80 % $\equiv\text{SiH}$ груп.

У протилежність композитам із 20 % метильованим гідридкремнеземом, де зростання гнучкості макромолекул призводить до ущільнення пакування та зменшення питомої поверхні композиту, при 30 % триметилсиліюванні маємо високі значення питомих поверхонь та об'єму пор (рис. 5). У присутності гідридкремнеземів із ступенем метилювання поверхні 30 % зі збільшенням вмісту хімічно активних груп значних змін поруватості матеріалу не відзначається. Як і для 20%-метилюваного гідридкремнезему, в залежності від вмісту хімічно активних груп змінюється направленість полімеризації, але у цьому випадку при вмісті $\equiv\text{SiH}$ груп 10 – 30 % полімеризація проходить «до поверхні», а при 70 % «від поверхні». Ці зміни обумовлені формуванням на поверхні кремнезему із ступенем метилювання 30 % модифікуючого шару з іншою архітектурою, можливо, із закріпленням димерів чи олігомерів гідридвмісного силану. Вочевидь, орієнтування макромолекул при біфункціональності поверхні обумовлюється саме хімічно активними групами. При цьому зберігається макроструктура кополімеру при наповненні (рис. 2, в). За умови біфункціональності поверхні наповнювача вагомішою стає її роль в процесах зростання та обриву ланцюгів, проте визначальним фактором є саме орієнтування макромолекул в поверхневому шарі наповнювача [39 – 41].

Винільні групи, прищені до поверхні кремнезему, на противагу кремнійгідридним, здатні значно гідрофобізувати поверхню без наявності метильних груп. Як і кремнійгідридні, винільні групи поверхні наповнювача сприяють посиленню композиту, більше того, у присутності винільних груп посилюється роль поверхні при формуванні макромолекул [33]. При цьому активність поверхневих груп залежить від методу модифікування кремнезему, а отже від оточення активних груп та розмірів агрегатів з частинок наповнювача. Активніша участь поверхні у процесі полімеризації відзначається за

умови газофазного модифікування наповнювача. Можна також стверджувати, що при газофазному модифікуванні на 30 % зв'язок полімер – наповнювач реалізується по механізму «від поверхні», а при 60 % – «до поверхні». У випадку рідиннофазного модифікування наповнювача полімеризація мономерів проходить «від поверхні» незалежно від вмісту прищеплених груп.

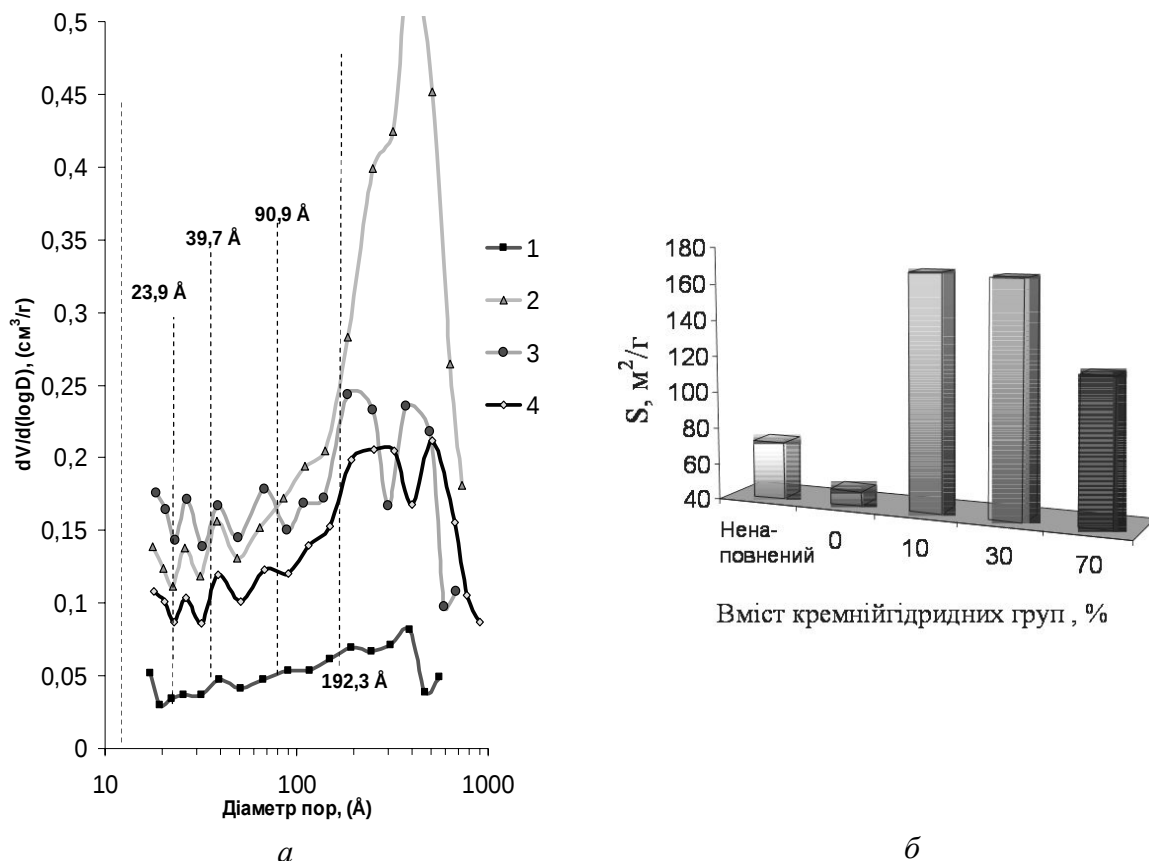


Рис. 5. Розподіл пор за розміром (а) та питома поверхня композитів (б) на основі кополімеру ДВБ-ДМН та кремнеземів з різним ступенем модифікування поверхні метилсилільними та кремнійгідридними групами: 1 – 30 % $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ груп; 2 – 30 % $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ та 10 % $\equiv\text{SiH}$ груп; 3 – 30 % $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ та 30 % $\equiv\text{SiH}$ груп; 4 – 30 % $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ та 70 % $\equiv\text{SiH}$ груп.

Висока активність вінілвмісного наповнювача у реакції полімеризації при максимальному модифікуванні поверхні призводить до зниження енергії активації термоокиснювальної деструкції (рис. 6), а отже – до розрихлення приповерхневого шару.

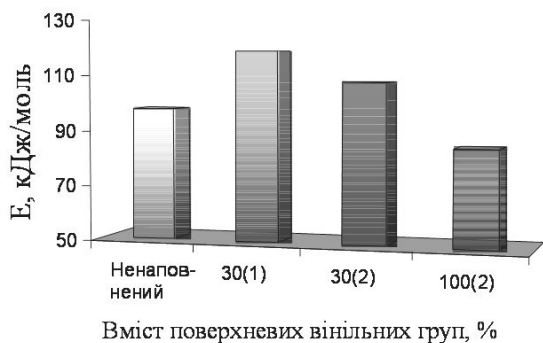


Рис. 6. Енергія активації термоокиснювальної деструкції композитів на основі ДВБ-ДМН та кремнеземів з різним ступенем модифікування поверхні вінільними групами, прищепленими газофазним (1) чи рідиннофазним модифікуванням (2).

Проте, у противагу метилгідридкремнезему, вінільмісний кремнезем забезпечує формування поруватої структур із порівняно вузьким розподілом пор за розміром (рис. 7) [40]. Збільшення концентрації прищеплених вінільних груп кремнезему веде до покращення параметрів поруватості матеріалу з наявними ознаками багаторівневої сітки пор (рис. 7, *a*). Тобто, за умови повного екранування нативної поверхні кремнезему гідрофобними групами та за наявності у поверхневому шарі наповнювача залишкових етоксигруп структура приповерхневого шару полімеру розрихлюється. Слід зазначити, що орієнтування макромолекул, яке обумовлює розподіл пор за діаметром, залежить від розміру агломератів наповнювача [41] та типу модифікатора.

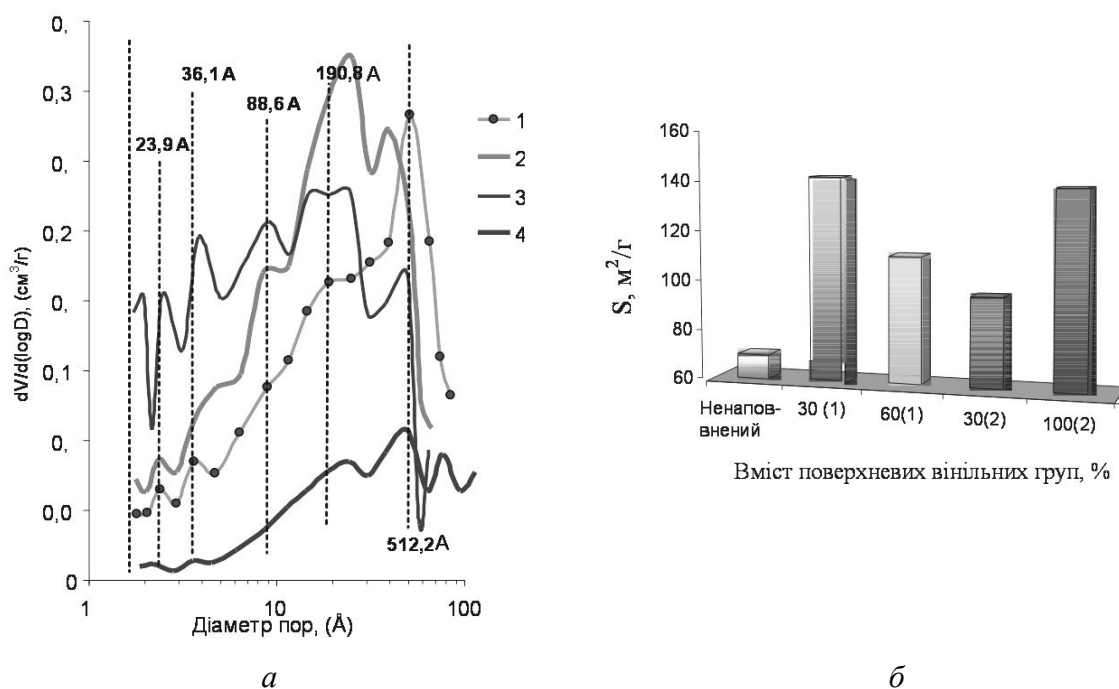


Рис. 7. Розподіл пор за розміром (*a*) та питома поверхня композитів (*б*) на основі кополімеру ДВБ-ДМН та кремнеземів з різним ступенем модифікування поверхні вінільними групами: 1 – ненаповнений ДВБ-ДМН; 2 – 30 % $-\text{CH}=\text{CH}_2$ груп (газофазне); 3 – 60 % $-\text{CH}=\text{CH}_2$ груп (газофазне); 4 – 30 % $-\text{CH}=\text{CH}_2$ груп (рідиннофазне); 5 – 100 % $\text{CH}=\text{CH}_2$ груп (рідинофазне модифікування).

Орієнтація макромолекул також залежить від розміру прищепленої до кремнезему функціональної групи та її розташування у поверхневому шарі. Так, поруватість наповнених полімерів можна контролювати шляхом віддалення функціональної групи від поверхні неорганічної частинки, що запобігає ущільненню приповерхневого шару. Аналіз результатів дослідження композицій на основі кремнезему, модифікованого дивінілбензолом свідчить, що 30 % покриття поверхні наповнювача забезпечує значне зростання поруватості матеріалу на основі кополімеру ДВБ-ДМН. Проте існує оптимум ступеня модифікування, і при повному покритті поверхні прищепленими молекулами цей ефект зникає (рис. 8). Відбувається ущільнення пакування макромолекул в поверхневому шарі та розрихлення матеріалу у віддалених від поверхні областях [37, 40, 41]. В той самий час, ущільнене пакування приповерхневого шару забезпечує стабілізацію крапель кополімеру у дисперсійному середовищі, що сприяє утворенню структури з дрібних глобул, подібної до структури ненаповненого кополімеру, проте із більшою дисперсністю (рис. 2). Слід зазначити, що взаємодія наповнювача, модифікованого молекулами ДВБ, з полімером обмежена стеричним фактором, що виникає при великій

кількості дивінілбензольних груп. Стеричний чинник практично відсутній у разі 30 % ступеня модифікування.

Композит, наповнений кремнеземом із максимальним вмістом прищеплених ДВБ, показав несподівано низьку стійкість до термоокиснювальної деструкції, але наявні дві стадії із значною відмінністю енергій активації процесу (рис. 8, б).

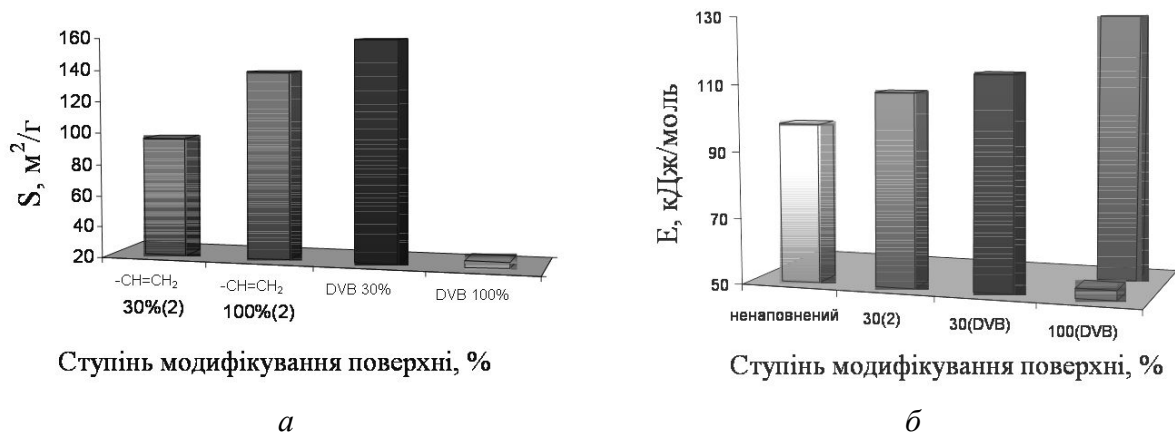


Рис. 8. Питова поверхня (а) та енергія активації термоокиснювальної деструкції (б) композитів на основі ДВБ-ДМН та кремнеземів з різним ступенем модифікування поверхні вінільними групами алкоксисилану чи дивінілбензолу.

Загалом, вінільні групи прищепленого до поверхні модифікатора сприяють передачі ланцюга при полімеризації. Збільшення концентрації прищеплених груп веде до зростання неоднорідності структури наповненого матеріалу, а збільшення розміру функціональної групи та віддалення її від поверхні наповнювача веде до зростання жорсткості ланцюгів і зменшення розміру полімерних доменів. За умови однакової активності прищепленої групи значну роль відіграє розмір агрегатів частинок наповнювача. Ефективнішою для одержання однорідної структури є група з меншим розміром.

Висновки

З метою встановлення взаємозв'язку структура-властивості в межах існуючих теорій необхідним є дослідження впливу функціональних груп наповнювача на структуру полімеру біля поверхні неорганічних частинок. Керування цією структурою досягається шляхом формування на поверхні наповнювача модифікуючого шару певної архітектури та активності. Визначальним чинником при цьому є здатність поверхні наповнювача орієнтувати зростаючі в процесі полімеризації макромолекули певним чином, а у випадку кополімерів, ще і змінювати склад кополімерних блоків через вибірккову адсорбцію. Тому, для одержання бажаних властивостей матеріалу слід спрямувати увагу на вивчення адсорбційної активності поверхні по відношенню до компонентів системи та ступеня орієнтування молекул мономеру (полімеру) при формуванні композиту. Важливим також є механізм проходження полімеризації у поверхневому шарі та поверхнева активність частинок наповнювача, що забезпечує формування полімерних доменів певного розміру.

Література

1. Zou H., Wu S., Shen J. Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications// Chem. Rev. – 2008. – V. 108. – P.3893 - 3957.

2. Mahrholz T., Stangle J., Sinapius M. Quantitation of the reinforcement effect of silica nanoparticles in epoxy resins used in liquid composite moulding processes // *Composites, A.* – 2009. – V. 40. – P. 235 – 243.
3. Smith J.S., Bedrov D., Smith G.D. A molecular dynamics simulation study of nanoparticle interactions in a model polymer–nanoparticle composite // *Compos. Sci. Tech.* – 2003. – V. 63. – P. 1599 – 1605.
4. Zhou Q., Xanthos M. Nanosize and microsize clay effects on the kinetics of the thermal degradation of polylactides // *Polym. Degrad. Stab.* – 2009. – V. 94. – P. 327 – 338.
5. Siengchin S., Karger-Kocsis J. Structure and creep response of toughened and nanoreinforced polyamides produced via the latex route: Effect of nanofiller type // *Compos. Sci. Tech.* – 2009. – V. 69. – P. 677 – 683.
6. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface.* – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 560 p.
7. Lipatov Y.S. Polymer blend and interpenetration polymer networks at the interface with solids // *Prog. Polym. Sci.* – 2002. – V. 27. – № 9. – P. 1721 – 1801
8. Plueddemann E.P. *Composite materials.* / L.J. Broutman and R.H. Krock (Eds.) / - Academic Press: New York and London. – 1974. – V. 6. – P. 181 – 227.
9. Synergistic effect of carbon black and nanoclay fillers in styrene butadiene rubber matrix: Development of dual structure / S. Praveen, P.K. Chattopadhyay, P. Albert, V.G. Dalvi, B.C. Chakraborty, S. Chattopadhyay // *Composites, A.* – 2009. – V. 40. – P. 309 – 316.
10. Mechanical properties of experimental dental composites containing a combination of mesoporous and nonporous spherical silica as fillers / S.P. Samuel, S. Li, I. Mukherjee, Y. Guo, A.C. Patel, G. Baran, Y. Wei // *Dent. Mater.* – 2009. – V. 25. – P. 296 – 301.
11. Zisman W.A. Influence of constitution on adhesion // *Ind. Eng. Chem.* – 1963. – V. 55. – № 10. – P. 18 – 38.
12. Hooper R.C., 11th Ann. Techn. Conf. SPI, Reinforced Plastics. Div., Sect. 8-B, 1956.
13. Kumins C.A., Roteman J. Effect of solid polymer interaction on transition temperature and diffusion coefficients // *J. Polym. Sci., A.* – 1963. – V. 1. – P. 527 – 540.
14. Bjorksten J., Yaeger L.L. Vinyl silane size for glass fabric // *Modern Plastics.* – 1952. – V. 29. – P. 124 – 188.
15. Micromechanics-based modelling of stiffness and yield stress for silica/polymer nanocomposites / S. Boutaleb, F. Zairi, A. Mesbah, M. Nait-Abdelaziz, J.M. Gloaguen, T. Boukharouba, J.M. Lefebvre // *Int. J. Solids Struct.* – 2009. – V. 46. – P. 1716 – 1726.
16. Qiao R., Brinson L.C. Simulation of interphase percolation and gradients in polymer nanocomposites // *Compos. Sci. Tech.* – 2009. – V. 69. – P. 491 – 499.
17. Kluppel M. The role of disorder in filler reinforcement of elastomers on various length scales // *Adv. Polym. Sci.* – 2003. – V. 164. – P. 1 – 86.
18. Reinforcement effects in nanocomposites enhanced by aggregation and percolation phenomena / P. Mele, S. Marseau, D. Brown, N.D. Alberola // *EuroFillers03*, Alicante (Spain), September 8-11, 2003. – P. 225 – 228.
19. Balazs A.C., Emrick T., Russell T.P. Nanoparticle polymer composites: Where two small worlds meet // *Science.* – 2006. – V. 314. – P. 1107 – 1110.
20. Hooper J.B., Schweizer K.S. Theory of phase separation in polymer nanocomposites // *Macromolecules.* – 2006. – V. 39. – P. 5133 – 5142.
21. Effect of nanoscopic particles on the mesophase structure of diblock copolymers / J.Y. Lee, R. B. Thompson, D. Jasnow, A.C. Balazs // *Macromolecules.* – 2002. – V. 35. – P. 4855 – 4858.
22. Novel precipitated silicas: an active filler of synthetic rubber / T. Jesionowski, A. Krysztafkiewicz, J. Zurawska, K. Bula // *J. Mater. Sci.* – 2009. – V. 44. – P. 759 – 769.

23. Govsky D.Y. Devise application of polymer-nanocomposites // *Adv. Polym. Sci.*– 2000.– V. 153. – P. 163 – 205.
24. Lipatov Yu.S. Polymer Reinforcement. – ChemTech Publishing, 1995. – 406 p.
25. Reiko S., Koji K., Tadakuni T. Synthesis of poly(methylmethacrylate)-silica nanocomposite // *J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem.* – 2002. – V. 39A. – № 3. – P. 171 – 182.
26. Tertykh V., Bolbukh Yu., Yanishpolskii V. Effect of unmodified and surface treated fumed silica on the polymerization of HEMA // *Macromol. Symp.* – 2005. – V. 221. – № 1. – P 145 – 152.
27. Kontou E., Anthoulis G. The effect of silica nanoparticles on the thermomechanical properties of polystyrene // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – V. 105. – P. 1723 – 1731.
28. Брык М.Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. – Киев: Наук. думка, 1981. – 288 с.
29. Bolbukh Yu, Mamunya Ye.P., Tertykh V.A. Thermomechanical investigation of composites based on 2-hydroxyethylmethacrylate and high disperse initial and modified silica // *J. Therm. Anal. Cal.* - 2005. - V. 81. – P. 15 – 21.
30. Vaia R.A., Maguire J. F. Polymer nanocomposites with prescribed morphology: going beyond nanoparticle-filled polymers// *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19. – P. 2736 - 2751.
31. Schmidt G., Malwitz M.M. Properties of polymer–nanoparticle composites // *Curr. Opinion Colloid Interface Sci.* – 2003. – V. 8. – P. 103 – 108.
32. Properties/structure relationships in innovative PCL–SiO₂ nanocomposites. / M. Avella, F. Bondioli, V. Cannillo, S. Cosco, M.E. Errico, A.M. Ferrari, B. Focher, M. Malinconico // *Macromol. Symp.* – 2004. – V. 218. – P. 201 – 210.
33. Effect of surface hydride, vinyl, and methyl groups on thermal stability of modified silica-divinylbenzene-di(methacryloyloxymethyl)naphthalene composites / Y.M. Bolbukh, P.O. Kuzema, V.A. Tertykh, B. Gawdzik // *Int. J. Polym. Mater.* – 2007. – V. 56., № 8. – P. 803 – 823.
34. Composite polymer electrolytes based on poly(ethyleneglycol) and hydrophobic fumed silica: dynamic rheology and microstructure / S.R. Raghavan, M.W. Riley, P.S. Fedkiw, S.A. Khan // *Chem. Mater.* – 1998. – V. 10. – P. 244 – 251.
35. Кузема П.О., Больбух Ю.М. Високодисперсні кремнеземи з метильними та гідридними поверхневими групами як наповнювачі полімерів // *Сб. статей по матеріалам 13-й Межд. научно-практ. конф. “Технологии XXI века”.* – Алушта, 2006. – С. 98 – 102.
36. Filler-filler interaction and filler-polymer interaction in carbon black and silica filled Exxpro™ polymer / W.K. Wong., G. Ourieva, M.F. Tse, H.C. Wang // *Macromol. Symp.* – 2003. – V. 194. – P. 175 – 184.
37. Bolbukh Iu.M., Tertykh V.A., Gawdzik B. Preparation and characterization of porous polymer composites filled with chemically modified silica // *Polish J. Chem.* – 2008. – V.82. – P. 17 – 24.
38. Bolbukh Y., Tertykh V., Gawdzik B. Porous polymeric nanocomposites filled with chemically modified fumed silicas / In: *Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science*, J.P. Blitz and V. Gun'ko (Eds.), NATO Science Series: II. Mathematics, Physics and Chemistry, Springer: Dordrecht. 2006. – V. 228. – P. 103 - 111.
39. Bolbukh Yu., Tertykh V., Gawdzik B. DTA and DSC studies of filled porous copolymers // *J. Therm. Anal. Cal.* – 2006. - V. 86, № 1. – P. 125 – 132.
40. Preparation and structure of porous polymer nanocomposites with chemically active silica fillers / Yu.M. Bolbukh, V.A. Tertykh, P.O. Kuzema, B. Gawdzik // *Proc. X Ukrainian- Polish Symp. on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial*

Phenomena and their Technological Applications, Part 1, Lviv-Uzlyssia, Ukraine, 26-30 September. – 2006. – P. 32.

41. Tertykh V., Bolbukh Yu., Gawdzik B. Effect of silica filler functionalization on structure of porous polymer spheres // Book of abst. Europ. Polymer Congress. – 2007, July 1-6, 2007, Portoroz, Slovenia, P. 57.

CHEMICALLY ACTIVE SILICA FILLERS OF POLYMERIC SYSTEMS

Yu. M. Bolbukh

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

The modern tendencies in development of polymeric materials strengthening theory and factors which stipulate the structure-forming action of silica fillers are considered. The results of investigation of influence of the functional groups attached to silica surface on polymeric composites structure are represented.

It is shown that properties of composites are stipulated by characteristics of polymer layer near the filler surface. Thus, a key parameter at composite structure forming is ability of filler surface to orient the polymer macromolecules during polymerization process, and, in the case of copolymers, to change a composition of the copolymer blocks through selective adsorption of components.