

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛОВ И ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СОНОРИЗАЦИИ

Степан РОБУ^{1,2}, Раиса ЖИТАРУ², Наталья ПАЛИСТРАНТ², Василий РУБАНИК³,
Василий РУБАНИК мл.³, Дмитрий МИТЬКОВ¹, Алексей МЕШАЛКИН², Никанор БАРБЭ¹

¹ Кафедра аналитической и органической химии

² Институт прикладной физики АН Молдовы

³ Витебский государственный технологический университет, Республика Беларусь

În articol sunt descrise rezultatele cercetării unor nanocompozite din copolimeri de 4-aminostiren cu metacrilat de butil și din copolimeri de N-carbazoliletil metacrilat cu metacrilat de octil dopați cu particule de metal fin dispersate nano- și microdimensionale. Pentru îmbunătățirea gradului de dispersie a particulelor de metal, soluțiile de polimer cu particule de metal au fost supuse sonorizării cu ultrasunet (US) de la 0,5 până la 10 minute. S-a demonstrat că prezența particulelor de metal până la 10-15% și sonorizarea cu US conduc la majorarea microdurității materialului polimeric de 3-4 ori. Cu ajutorul microscopiei optice, inclusiv al celei atomice de forță, s-a analizat structura straturilor. S-a constatat că la majorarea concentrației particulelor de metal în polimeri se majorează diametrul particulelor din cauza coagulării lor în conglomerate.

In this work the investigations of 4-aminostyrene copolymers with butyl methacrylate and N-carbazolyethyl methacrylate copolymers with octyl methacrylate doped with the superfine nano- and micro-dimensional metal particles are presented. In order to improve metal particles dispersion degree, polymer solutions containing metal particles were exposed to ultrasonic (US) sonication from 0.5 to 10 minutes. It was shown that the presence of 10-15% of metal particles and US sonication lead to an increase of polymeric material's microhardness by 3-4 times. With the help of optical and atomic force microscopies the structure of thin films was analyzed. The increase of metal particles concentration in polymer leads to an increase of the dimensions of metal insertions due to the coagulation of nano- and microparticles into conglomerates.

Введение

Для более эффективного использования полимерных материалов необходимо дальнейшее улучшение, наряду с оптическими и электрическими, их механических параметров. С целью подбора оптимальных режимов модификации прочности и пластичности следует изучить влияние различных факторов на эти характеристики полимеров. В зависимости от условий обработки в полимере могут формироваться надмолекулярные структуры различных типов, что обуславливает разнообразие физических, в том числе механических свойств [1-3]. Улучшение механических характеристик, как правило, способствует повышению стабильности и надежности работы приборов, созданных на основе полимеров.

Интерес к исследованию сополимеров на основе 4-аминостирола (АСТ) и сополимеров из N-карбазолилалкилметакрилатов (КАМ) и их гомолога N-карбазолилэтилметакрилатов (КЭМ) объясняется их широким применением для регистрации оптической информации. Так, например, авторы [4-6] показали возможность применения полимерных термопластических слоев тройных сополимеров, 4-аминостирола, стирола и N-бутилметакрилата, содержащих 5-15% звеньев АСТ, для регистрации оптической информации. Они установили также, что воздействие УФ-излучения на эти образцы создает условия для использования образцов с рельефным изображением в тиражировании информации методом горячего тиснения на прозрачные полимерные пленки.

В [7-9] показана возможность применения сополимеров N-карбазолилалкилметакрилатов в разработке новых фоторезисторных сред для регистрации высококачественных голограмм методом фотоstructuring. Показано, что слои из сополимеров КАМ:ОМА(60:40) и других карбазольных полимеров, содержащих 8-12% триэдометана, легко сшиваются под действием УФ-света и проявляют возможность регистрации голографических изображений в синем свете He-Cd лазера ($\lambda=430\text{nm}$) с дифракционной эффективностью (η) до 20% и разрешающей способностью $R=2000\text{mm}^{-1}$. Показана также возможность применения слоев из этих сополимеров и в качестве электронных резисторов. С помощью электронного микроскопа были получены дифракционные решетки с $\eta_{\text{max}} \sim 30-33\%$ и разрешающей способностью $R=2000\text{mm}^{-1}$.

Не менее интересное направление использования этих сополимеров представляет собой формирование нанотрубок. В [10,11] показана возможность создания нанотрубок методом последовательного заполнения микропористых трековых мембран сополимерами из 4-АСТ или КАМ, затем другими на-

чинками. После отделения нанотубусов от полиэтилентерефтолатных мембран показана возможность их применения в различных областях современной техники.

Авторы [5,12] показали, что облучение полимеров типа AST вызывает повышение их микротвердости приблизительно в 2 раза, при этом хрупкие свойства материала практически не изменяются. Это очень важный результат, так как повышение прочности материала, а именно увеличение его твердости без параллельного увеличения хрупких свойств, является одной из главных задач физики твердого тела. Именно такие механические свойства способствуют стабильности и долговечности работы приборов, сконструированных на основе полимеров. В связи с этим конкретным направлением наших исследований было установление возможностей улучшения механических свойств AST полимеров с целью расширения области их применения. Для этого использовались ультразвуковая соноризация и введение ультрадисперсных металлических частиц (легирование пленок наночастицами металлов Cu, Zn, Ag).

Итак, нашей целью было изучение влияния на механические свойства полимерных материалов на основе аминостирола ультразвуковой соноризации (УЗС), а также введения в них высокодисперсных частиц металлов (Cu,Zn,Ag).

Методика эксперимента

Из вышеуказанных полимеров были приготовлены 10-15% растворы в толуоле, на основе которых получены суспензии с высокодисперсными порошками металлов (размер частиц < 5 мкм). Концентрация металлического порошка в растворах варьировалась от 5 до 20% от массы полимера. В качестве металлов использовали порошки меди марки ПБВД (M_1) и цинка марки ПЦВД (M_2). После обработки методом УЗС ($\lambda=5$ мкм) из суспензий на стекло наносились слои толщиной 10-15 мкм.

В качестве характеристик прочности и пластичности исследовались микротвердость (H), интенсивность зарождения и размеры трещин (L), возникающих вокруг отпечатков индентора. Микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3, использовалась алмазная пирамида Виккерса. Величина микротвердости вычислялась по стандартной формуле:

$$H = 1854 \times \frac{P}{d^2}$$

где P – нагрузка на индентор, в граммах; d – размер диагонали отпечатка индентора, в мкм. Нагрузка на индентор составляла 2 и 5 г (0,02 и 0,05N). Поверхность исследовалась с помощью оптического металлографического микроскопа JL – 101.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены данные зависимостей микротвердости и длины трещин, возникающих вокруг отпечатков индентора, от нагрузки на индентор. Видно, что при малых нагрузках величина микротвердости увеличивается с ростом нагрузки, затем в интервале 5 – 30g практически достигает насыщения, после чего резко возрастает с увеличением нагрузки, рис. 1a. Аналогичный характер зависимости наблюдается для размера трещин (L), рис. 1b. Оба параметра проявляют трехстадийную зависимость от P : на первом этапе наблюдается их рост, затем насыщение и третий этап – этап более значительного возрастания. Относительно согласованное изменение этих параметров свидетельствует о том, что полимеры AST обладают как пластическими, так и частично хрупкими свойствами. Учитывая, что пленки являются достаточно тонкими, ~12 мкм, а в качестве подложки использовано стекло ($H \sim 600 \text{ kg/mm}^2$), можно предположить, что на величину микротвердости и длину трещин на третьей стадии зависимостей от P существенное влияние оказывает подложка (стекло). Известно, что глубина внедрения индентора составляет 1/7 часть диагонали соответствующего отпечатка. Согласно рисунку 1a, третья стадия зависимостей $H(P)$ и $L(P)$ начинается после $P = 30 \text{ g}$. Расчеты показывают, что в этом случае для $P=30 \text{ g}$ глубина внедрения индентора составляет приблизительно 8 мкм. Следовательно, дальнейшее повышение нагрузки на индентор приближает зону индентирования к подложке, что, очевидно, сказывается на механических свойствах (в процессе микроиндентирования) близлежащих к подложке слоев AST полимера. Влияние твердости стекла несомненно приводит к резкому увеличению микротвердости этих слоев полимера.

Из зависимости микротвердости от продолжительности соноризации ультразвуком, приведенной на рис.2, вытекает, что микротвердость при УЗ соноризации пленок возрастает, причем с увеличением времени воздействия степень возрастания увеличивается, рис.2, кривая 1. Совершенно иначе ведет себя микротвердость пленок AST, если в раствор, из которого выращиваются пленки, вводятся металлические наночастицы и одновременно на него воздействует ультразвук. Вначале она увеличивается, а затем с увеличением времени соноризации, уменьшается, рис.2, кривая 2. Видно, что при малом времени соноризации ($t_{\text{оз}} \sim 0,5 \text{ min}$) введение металла в 2 раза повышает величину микротвердости, при $t_{\text{оз}} > 0,5 \text{ min}$ величина микротвердости значительно снижается. В дальнейшем введение наночастиц ме-

талла и длительная соноризация практически уже не оказывают влияния на величину микротвердости (кривые 1 и 2 почти сливаются).

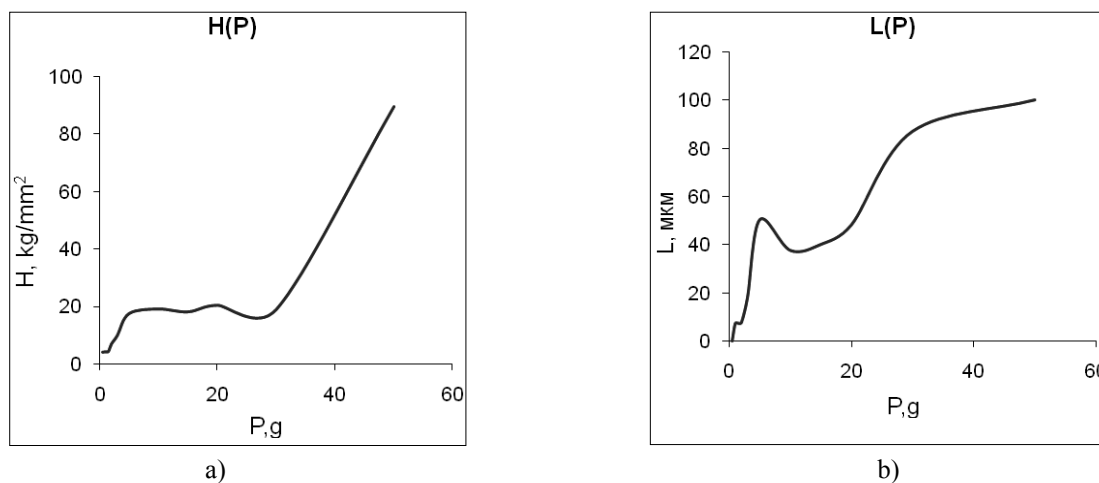


Рис.1. Зависимость микротвердости (а) и длины микротрещин, возникающих вокруг отпечатков индентора (б), от величины нагрузки на индентор для пленок сополимера АСТ, не содержащих металлические частицы.

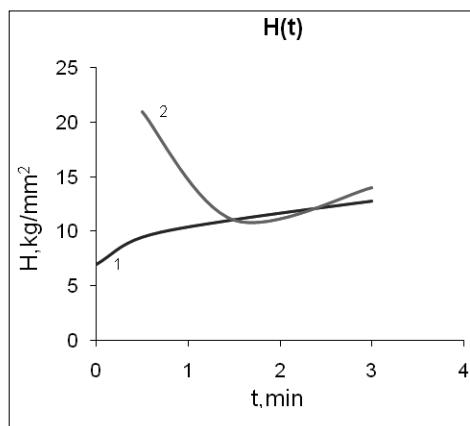


Рис.2. Зависимость микротвердости от продолжительности воздействия УЗС на пленки сополимеров АСТ, не содержащие металлические добавки (1) и содержащие 5% (M_2) (2).

Итак, микротвердость пленок АСТ, содержащих 5% (M_2), изменяется за счет времени соноризации неоднозначно, при этом с ростом времени соноризации H уменьшается. Тем не менее, конечная её величина практически всегда выше микротвердости исходных пленок, т.е. в результате наблюдается упрочнение пленок АСТ. Таким образом, совместное действие добавок M_2 и ультразвука вызывает упрочнение пленок АСТ, зависящее от времени соноризации. Степень упрочнения колеблется от 1,5 до 4 раз, рис.2, кривая 2. Об этом также свидетельствуют данные, представленные на рис.3

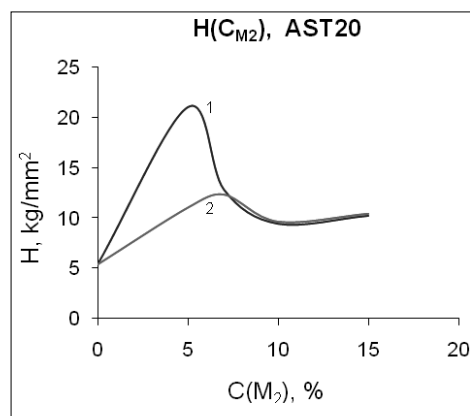


Рис.3. Зависимость микротвердости от содержания металлических частиц M_2 (Ц).
Время соноризации, мин.: 1 - 0,5 и 2 - 1,5.

Видно, что в обоих случаях микротвердость пленки AST, подвергнутой соноризации, выше микротвердости исходного материала, однако её изменения в результате воздействия УЗС являются различными и определяются временем соноризации. Наиболее существенные изменения микротвердости (максимальное значение H) наблюдаются при малом времени соноризации (~0,5 мин) и малых концентрациях (~5%) металлических наночастиц типа M_2 (Ц).

Кроме того можно заключить, что при больших концентрациях M_2 время соноризации не играет преваляющей роли, для $C > 5\%$ M_2 кривые 1 и 2 практически сливаются, хотя время соноризации является различным. Следующие данные подтверждают приведенное заключение (табл.1): время соноризации возрастает, а величина микротвердости практически не меняется.

Таблица 1

Зависимость микротвердости полимерных пленок из сополимера 4-аминостирола, содержащих 15% M_2 , от времени соноризации

Время соноризации, мин.	3	4	5
Микротвердость, kg/mm^2	10,2	10,4	10,06

О взаимном влиянии соноризации и легирования металлическими частицами M_2 на изменение величины микротвердости пленок свидетельствуют также данные таблицы 2.

Таблица 2

Относительное изменение микротвердости пленок AST -30 в результате соноризации и введения металлических добавок

$t_{oz, min}$	5% M_2		7% M_2		10% M_2		15% M_2	
	H_M/H_0	H_M/H_0^{oz}	H_M/H_0	H_M/H_0^{oz}	H_M/H_0	H_M/H_0^{oz}	H_M/H_0	H_M/H_0^{oz}
0,5	1,3	0,97	1,5	1,1	1,5	1,07	1,3	0,94
1,5	3,8	1,8	1,5	0,9	2,7	1,7	2,7	1,0
3,0	-	-	1,3	0,7	1,4	0,74	1,3	0,7

H_0 – микротвердость исходных пленок AST;

H_M – микротвердость соноризированных и легированных металлическими наночастицами M_2 AST пленок;

H_0^{oz} – микротвердость исходных, но соноризированных пленок AST.

Из данных таблицы вытекает, что соноризация и легирование упрочняют пленки AST-30 по сравнению с исходными ($H_M/H_0 > 1$). При этом для всех концентраций M_2 наиболее значимое упрочнение (H_{max}) проявляется при времени соноризации 1,5 мин., табл.2, рис.4. Аналогичные результаты были получены и в случае исследования сополимеров карбазолилэтилметакрилата.

Заметное уменьшение H_M/H_0 и H_M/H_0^{oz} при времени соноризации 3 и более минут связано, по-видимому, с началом деструкции полимерных слоев, что ведет к уменьшению микротвердости пленок. Сложный характер зависимости $H(C)$, представленной на рис.4, скорее всего отражает неравномерность распределения металлических наночастиц в объеме материала, а также их различие по размерам и форме, что создает неадекватность внутренних напряжений и сказывается на прочностных свойствах [1].

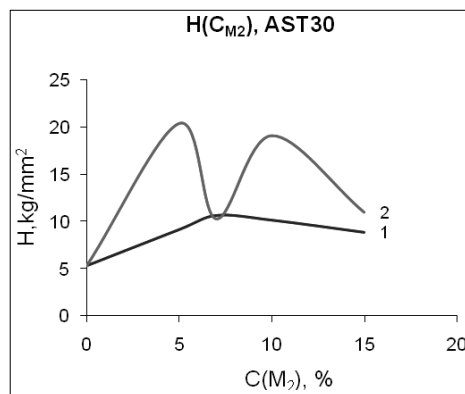


Рис.4. Зависимость микротвердости от концентрации металлических наночастиц M_2 (Ц) для пленок сополимера AST -30. Время соноризации, мин.: 1- 0,5 и 2- 1,5.

Интересно, что величина $H_{\text{макс}}$ с ростом концентрации вводимого металла уменьшается: $H_{\text{макс}} = 20,4; 19,1$ и $11,0$ для концентраций $5; 10$ и 15% M_2 , соответственно. Выше отмечалось, что только соноризация без введения наночастиц также вызывает упрочнение исходных пленок, причем в большинстве случаев более значительное, чем совместное воздействие соноризации и легирования (в ряде случаев $H_M / H_0^{\text{оз}} < 1$, табл.2).

Заключения, сделанные при изучении слоев пленок, подвергнутых воздействию соноризации и введению другого типа металлических наночастиц типа (M_1), аналогичны. Введение наночастиц металла M_1 (15%) вызывает увеличение микротвердости пленок в $2-5$ раз, при этом степень упрочнения зависит от времени соноризации. В целом все исследованные пленки AST, легированные металлическими наночастицами M_1 и подвергнутые соноризации, являются упрочненными по сравнению с исходными. Введение металлических частиц типа M_1 и соноризация вызывают увеличение микротвердости и пленок AST-20, но с возрастанием времени соноризации степень увеличения H при этом уменьшается: максимальное значение H (32kg/mm^2) наблюдается для 15% M_1 и времени соноризации $1,5$ мин. Следует отметить, что легирование металлическими наночастицами типа M_1 плохо сказывается на состоянии поверхности пленок AST-20: поверхность покрывается темным неравномерным бугристым осадком.

Таким образом, время обработки ультразвуком, тип и концентрация вводимой металлической смеси определяют прочность пленок AST сополимеров.

Оба фактора – соноризация и вводимые добавки – меняют и структурное состояние поверхности и объема пленок, при этом формируются различного размера комплексы. В ряде случаев наблюдается фрагментация поверхности, усиливаются хрупкие свойства материала.

При обсуждении полученных результатов необходимо исходить из того, что исследуемые полимеры относятся к аморфным неориентированным полимерам, которым свойственна глобулярная структура (размеры глобул и макроглобул могут колебаться от 10nm до 1мкм). Известно, что при глобулярном строении межмолекулярное взаимодействие внутри скрученных макромолекул значительно выше, чем между отдельными глобулами, и поэтому под действием сил происходит сдвиг по границам образований, входящих в макромолекулу, путем преодоления более слабой связи, без разрыва ковалентных цепей. Можно предположить, что такие силы возникают при ультразвуковой обработке полимеров и под влиянием УЗ преодолеваются слабые связи между глобулами макрообразования, в результате происходит его разделение на более мелкие микроструктуры. Исходя из описанного механизма, можно полагать, что упрочнение, наблюдаемое при воздействии УЗ на исходные (без легирования наночастицами) полимеры, очевидно, связано с распадом макроглобул на более мелкие структурные образования, что сопровождается повышением числа глобул и формированием более плотной упаковки полимера глобулами. С уплотнением полимера происходит уменьшение расстояния и увеличение связи между глобулами и, соответственно, увеличение прочности (микротвердости) материала, что вполне коррелирует с полученными результатами. Ультразвуковая соноризация, возможно, меняет межмолекулярные связи не только за счет раздробления макроглобул, но и путем ориентации аморфных областей и глобул.

Внедрение наночастиц металлов в матрицу полимера при малых концентрациях также приводит к формированию более плотной упаковки полимера, что вызывает увеличение силы взаимодействия между структурными неоднородностями и, соответственно, рост сопротивления деформированию, и свидетельствует об упрочнении материала: микротвердость увеличивается, рис.2, 3 и 4.

С увеличением концентрации внедренных наночастиц становятся энергетически более выгодными кооперативные процессы, в ходе которых происходит слияние наночастиц и формируются более крупные образования – преципитаты металлов, что ослабляет силы связи и приводит к некоторому уменьшению величины микротвердости. Описанные процессы определяются химическим строением полимера и типом вводимых наночастиц.

Предложенное объяснение вполне согласуется с результатами, представленными на рисунках 2- 4 и в табл.2.

Исследования структуры полимеров, подвергнутых соноризации с введением наночастиц металлов, с помощью световой микроскопии продемонстрировали соответствие с описанными выше процессами (рис.5). Действительно, согласно изображениям, прослеживается эволюция структуры полимера после соноризации и легирования наночастицами. Увеличение концентрации вводимых металлических наночастиц стимулирует кооперативные процессы – происходит укрупнение наночастиц, образуются более крупные преципитаты металлов.

Исследования структуры поверхности слоёв с помощью светового микроскопа при введении высокодисперсных металлических порошков показали, что наиболее равномерные слои были получены при концентрации металлических наночастиц марки M_1 до 10 масс %. При концентрациях свыше 15 масс % наблюдалось образование более крупных конгломератов металлических наночастиц (рис 6). Наибольшей микротвердостью обладают слои на основе сополимеров 4-аминостирола, что, по-видимому, связано с усилением (мощным) межмолекулярного взаимодействия макромолекул.

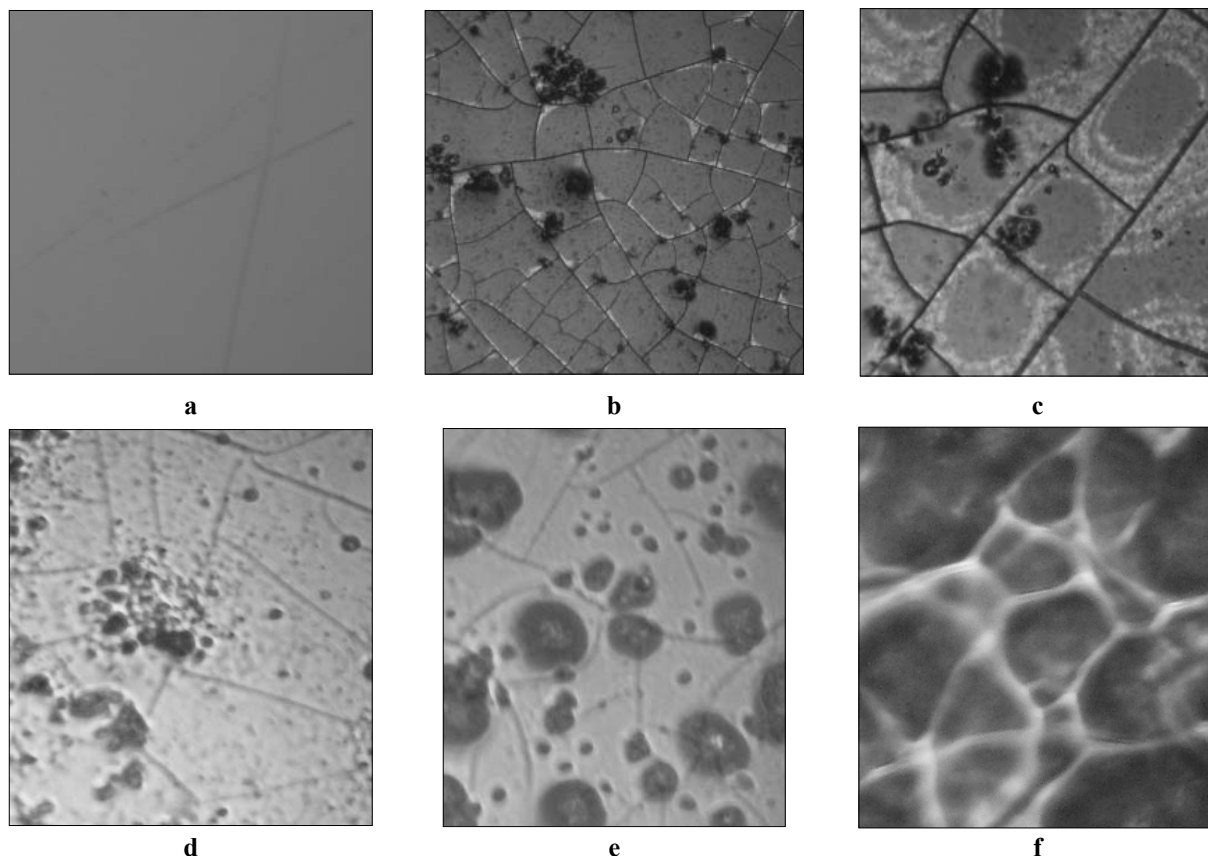


Рис.5. Вид поверхности пленок состава «AST- металл» в оптическом микроскопе (Металлографический микроскоп JL-101): чистый AST (а), $C=5\%M_1$ (б), $10\%M_1$ (с), $5\%M_2$ (d), $15\% M_2$ (е) , $20\% M_2$ (f) X250.

Итак, установлено:

1. Ультрасоноризация пленок сополимеров AST вызывает увеличение микротвердости в 1,5 – 3 раза, т.е. приводит к их упрочнению. Величина упрочнения определяется временем соноризации: с его возрастанием упрочнение становится значительнее.

2. Совместное действие двух факторов – соноризации пленок и введения металлических наночастиц M_1 и M_2 , также упрочняют пленки сополимеров. Степень упрочнения в зависимости от времени соноризации, типа и концентрации вводимых металлических наночастиц варьирует в пределах от 2 до 5 раз.

3. Выявлены оптимальные условия совместного воздействия обоих факторов (соноризации и легирования) : максимальная величина микротвердости наблюдается для пленок AST-20 при 15 вес.% M_1 и 1,5 мин. соноризации, а также при 5% M_2 и 0,5 мин. соноризации. Для пленок AST-30 эффект имеет место при всех изученных концентрациях M_2 и времени соноризации 1,5 мин. При этом с ростом концентрации M_2 максимальная величина микротвердости пленок уменьшается.

4. Исследования с помощью оптического микроскопа показали, что обработка ультразвуком и легирование наночастицами металлов модифицирует структурное состояние пленок сополимера. Предположено, что распад глобул на более мелкие структурные образования под влиянием ультразвука вызывает упрочнение исходных пленок.

5. Введение наночастиц металлов при воздействии соноризации при малых концентрациях (~5%) вызывает увеличение микротвердости по сравнению с величиной H нелегированных металлических наночастицами исходных пленок. Предположено, что эффект обусловлен изменением межмолекулярного взаимодействия.

6. Увеличение концентрации вводимых металлических наночастиц стимулирует кооперативные процессы – происходит укрупнение наночастиц, образуются более крупные преципитаты металлов. Это, очевидно, вызывает структурные изменения в полимерах, меняет межмолекулярные связи и, соответственно, величину микротвердости.

Литература:

1. Веттегрень В.И., А.И.Слущер А.И., Кулик В.Б. Напряжения в полимерных кристаллах, вызываемые внутренней атомно-молекулярной динамикой // ФТТ. – 2009. – Т.51. – Вып.1. – С. 198-205.
2. Песчанская Н.Н., Синани А.Б. Влияние магнитного поля на скачки деформации наноразмера в полимерах // ФТТ. – 2007. – Т.50. – Вып.1. – С.177-181.
3. Родин Ю.П. Постоянные магнитные поля и физико-механические свойства полимеров// Механика композиционных материалов. – 1991. – № 3. – С.490-503.
4. Панасюк Л.М., Барбэ Н.А., Спатарь П.А. и др. Исследование характеристик фототермопластических носителей из сополимеров 4-аминостирола, предназначенных для тиражирования информации // Фундаментальные основы оптической памяти и среды. – Киев: Вища школа, вып. 20, 1989, с.92-96.
5. Palistrant N., Barbă N., Robu Șt., Bivol V. Modification of new polymer materials based on aminostyrene by irradiation // Polymer degradation and Stability. – 2007. – V.5246. – P.1-6.
6. Bivol V.V., Robu Șt.V., Barbă N.A., ș.a. Purtător de informație fototermoplastic // Brevet MD nr.1285, publicat în BOPI 7/1999.
7. Bivol V., Robu Șt., Barbă N., Vlad L., Prisacari A. Properties of polymer compositions for recording and copying optical images // Proceedings of SPIE – 1998. –V.3405. – P. 790-795.
8. Колнинов О.В., Колесникова В.В., Милинчук В.К. и др. // Журнал научной фотографии и кинематографии. – Т. 39. – №1. – С.23-27.
9. Bivol V., Robu Șt., New compositions from photosensitive copolymers for information processing and storage, Proceedings of the 5th International Conference on frontiers of polymers and advanced materials, part 1 of 2. – Poznan, Poland, 1999, p.373-385.
10. Kravets L., Palistrant N., Robu Șt., Track membranes as templates for synthesis of nanomaterials based on polymeric compositions // Moldavian Journal of Physical Sciences. – 2007. – V. 6. – No.1. – P.103-109.
11. Кравец Л.И., Бивол В.В., Робу С.В., Барбу Н.А., Орелович О.Л. Использование трековых мембран в качестве шаблонов для синтеза наноматериалов на основе полимеров с нелинейно-оптическими свойствами: Труды конференции «Нанотехнологии – производству 2006». – Фрязино, 2006, с. 201-210.
12. Палистрант Н.А., Бивол В.В., Робу С.В., Смергенко П.С., Реутов В.Ф. Механизм деформации новых перспективных полимерных композитов на базе 4-аминостирола при высоких локальных напряжениях // Физика и техника высоких давлений. – 2006. – Т.16. – №4. – С.153-159.

Prezentat la 28.10.2009