

УДК 541.64

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ЭЛАСТОМЕРА С ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННЫМ НАНОПОЛНИТЕЛЕМ

(поступила в редакцию - 25.06.2015, переработанный вариант – 24.09.2015, принята в печать – 08.10.2015)

Р.М.Якушев, С.Н.Лысенко, С.Ю.Иваненко, Д.Э.Якушева

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия*

Получен композиционный материал, содержащий наночастицы диоксида кремния, химически связанные с полимерной матрицей. На первой стадии процесса в апротонных растворителях получена дисперсия наночастиц, стабилизированных олигомером полипропиленоксида (ППО) с малеинимидной группой на свободном конце молекулы стабилизатора. Затем дисперсионная среда заменялась на бис-аминофункциональный олигомер ППО, при этом происходило присоединение по Михаэлю аминных групп олигомера к малеинимидным группам стабилизатора, и свободными концевыми группами становились аминогруппы. Полученная дисперсия отверждалась бис-эпоксифункциональным олигомером ППО с образованием эластичного полимерного материала, в котором наночастицы служили узлами сшивки эластомера.

**Ключевые слова:** полимерные нанокompозиты, стерическая стабилизация, малеинимиды, присоединение по Михаэлю.

## PREPARATION OF ELASTOMER NANOCOMPOSITE WITH CHEMICALLY BONDED NANOFILLER

R.M.Yakushev, S.N.Lysenko, S.Y.Ivanenko, D.E.Yakusheva

*Institute of technical chemistry, UB of RAS, Perm, Russia;*

A polymer composite containing silica nanoparticles, chemically bonded to a polymer matrix was prepared. First, the dispersion of nanoparticles, stabilized by polyoxypropylene oligomer (PPO) with maleimide group at the free end of a molecule, in aprotic solvents was obtained. Then, the dispersion medium was replaced with bis-amino functional oligomer PPO. This was accompanied by Michael addition of amine groups to maleimide groups of the oligomer stabilizer and amino groups became free terminal ones. This dispersion was cured by bis-epoxy oligomer PPO to form a flexible polymer material with nanoparticles as elastomer crosslinking nodes.

**Keywords:** elastomer nanocomposites, steric stabilization, maleimide, Michael addition.

### 1. Введение

Одним из наиболее эффективных способов регулирования функциональных свойств полимерных материалов является введение нанодисперсного наполнителя. Эффективность наполнителя зависит от размеров и формы частиц, распределения их в объеме, а также от силы взаимодействия частиц с полимерной матрицей, которое определяется химической природой наполнителя и полимера [1].

Большинство нанокompозиционных материалов получают путем введения готовых нанодисперсных порошков в полимерную массу. При этом обычно не удаётся диспергировать агрегаты до первичных наночастиц и добиться равномерного распределения их в объеме полимера. Это приводит к тому, что вклад нанонаполнителей в структуру материала становится соизмерим с традиционными микронаполнителями [2].

В указанной работе предложен способ получения композиционных систем с неагрегированными наночастицами путем синтеза дисперсий диоксида кремния в апротонных растворителях с одновременной сте-

рической стабилизацией частиц гетерофункциональным олигомером. В дальнейшем добавление в полученную дисперсию реакционноспособных олигомеров позволяет получить систему, способную отверждаться промышленными функциональными связующими. На Рис.1 представлена схема получения такого нанокompозита.

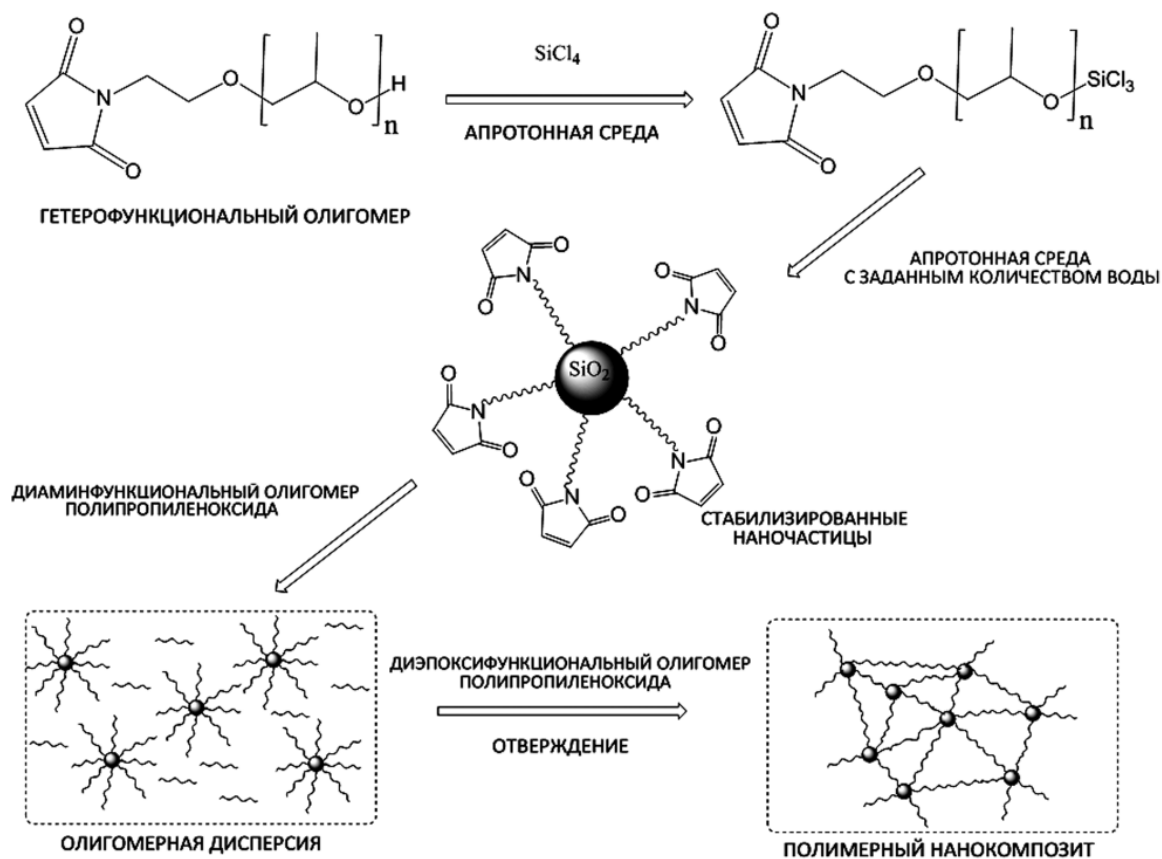


Рис. 1. Схема получения нанокompозита  
The scheme of nanocomposite preparation

В качестве олигомера-стабилизатора использовали гетерофункциональный олигомер ППО с гидроксильными и малеинимидными концевыми группами. На первой стадии гидроксильная группа взаимодействует с поверхностью образующейся частицы  $\text{SiO}_2$ , в результате чего получали органозоль наночастиц  $\text{SiO}_2$ , стабилизированных олигомером со свободными малеинимидными концами. Малеинимидные группы легко вступают в реакцию нуклеофильного присоединения по Михаэлю с аминами [3], что и происходило при прибавлении к органозоллю диаминотерминального олигомера ППО. После удаления растворителя получали дисперсию наночастиц в диаминотерминальном олигомере, стабилизированную олигомером той же природы с аминными концевыми группами вместо малеинимидных. Для отверждения использовался диэпоксифункциональный олигомер ППО, при этом получался полимерный нанокompозит с химически связанными наночастицами диоксида кремния.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Материалы

Четыреххлористый кремний (99%, Aldrich), пропиленоксид (99%, Aldrich), диглицидиловый эфир полипропиленоксида (640, 99%, Aldrich), этилацетат (чда, Реахим), бис(2-аминопропиловый эфир) полипропиленоксида (2000, 99%, Aldrich) использовались без предварительной очистки.

### *2.2. Синтез олигомерного стабилизатора.*

Полимеризация пропиленоксида проводилась в реакторе с постоянным перемешиванием и контролем температуры. В качестве катализатора использовался двойной металл-цианидный (ДМЦ) комплексный катализатор -  $ZnCl_2/Zn_3(Fe(CN)_6)_2$ /t-BuOH полученный по методике [4]. Инициатором выступал 2-гидроксиэтилмалеинимид, синтезированный по методике [5]. Для уменьшения побочных реакций, при которых расходовались малеинимидные группы, полимеризация ПО проводилась в квазиизотермических условиях, с небольшим, не более 2 °С, перегревом относительно заданной температуры – 80 °С. Температура выбиралась таким образом, чтобы снизить вероятность полимеризации по двойной связи малеинимида, но достаточной для активации катализатора. Мольные соотношения ПО и инициатора в реакционной смеси составляли 1:10. Количество катализатора составляло 0,2% от общей массы. Полученный олигомер очищался от катализатора и низкомолекулярных веществ экстракцией петролейным эфиром. Выход олигомера составил 94,6%. Средняя молекулярная масса олигомера 690 г/моль.

### *2.3. Синтез и стабилизация наночастиц диоксида кремния*

Для получения стабилизированных наночастиц  $SiO_2$  к раствору  $SiCl_4$  в безводном этилацетате добавлялся синтезированный ранее олигомер в мольном соотношении 1:1, затем небольшой избыток воды в виде насыщенного раствора в этилацетате. В процессе формирования частиц образовывался хлороводород, который удалялся из реакционной смеси на роторном испарителе при комнатной температуре. Крупные агрегаты удалялись центрифугированием при 8000 об/мин в течение 30 мин. Полученный продукт представляет собой золь  $SiO_2$  в этилацетате, стабилизированный олигомером ППО с малеинимидными концевыми группами.

### *2.4. Получение олигомерной дисперсии наночастиц*

Для получения олигомерной дисперсии наночастиц  $SiO_2$  использовался аминфункциональный олигомер ППО - бис(2-аминпропиловый эфир) полипропиленоксида и полученные ранее стабилизированные наночастицы. В раствор этилацетата со стабилизированными наночастицами ( $C = 0,23$  г стаб. частиц/г р-ра) добавлялся многократный избыток олигомера (12 г, 6 ммоль) при постоянном перемешивании. Далее из полученной смеси на роторном испарителе при 60 °С отгонялся этилацетат и получалась дисперсия наночастиц в среде олигомера.

### *2.5. Синтез нанокомпозита*

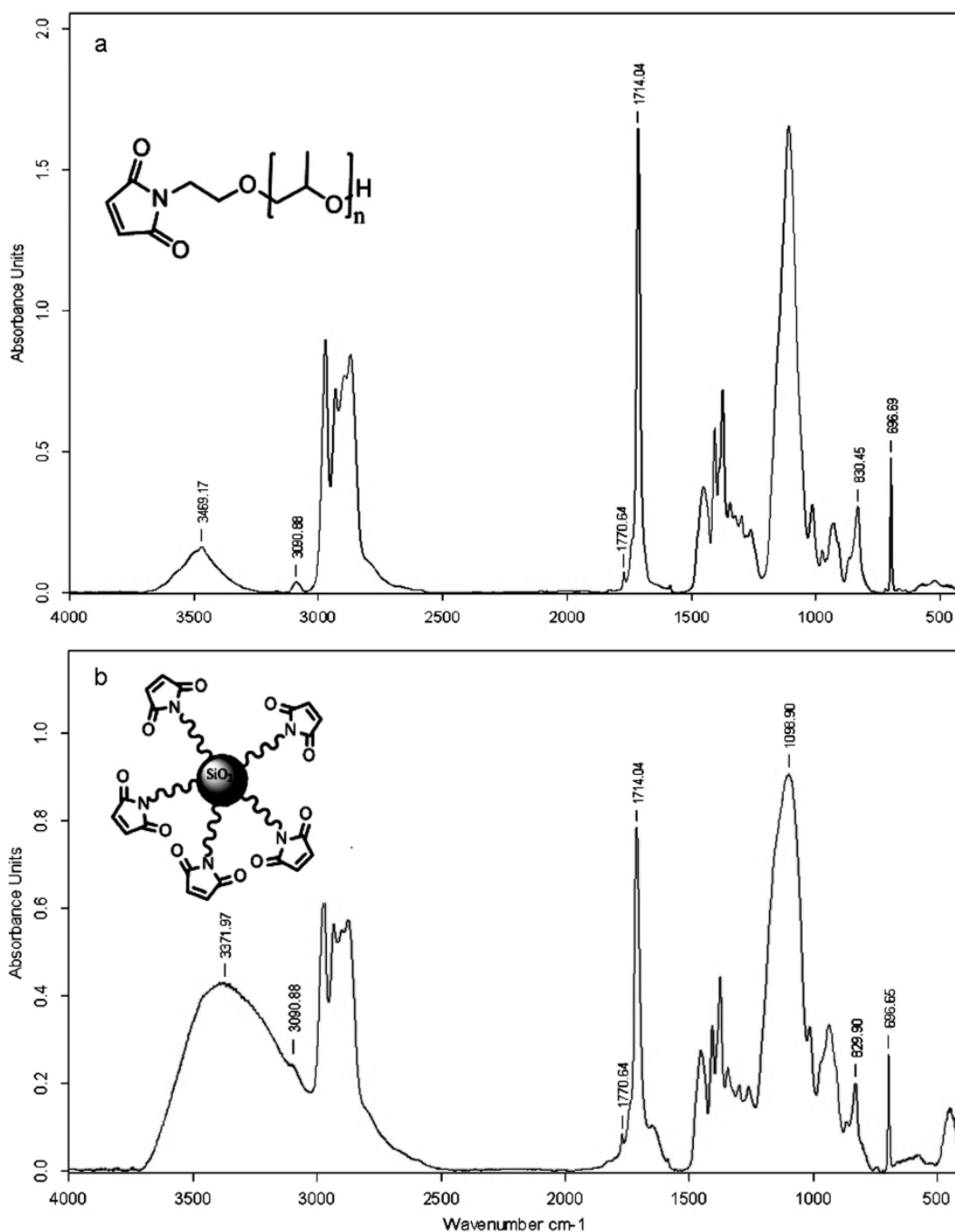
Получение полимерного нанокомпозита происходило посредством отверждения олигомерной дисперсии эпоксифункциональным олигомером ППО - диглидициловым эфиром полипропиленоксида при 110 °С в течение 48 часов. Мольное соотношение эпоксидных и аминных групп в смеси составляло 1:1. Массовое количество диоксида кремния составляло 2%.

## **3. Результаты и обсуждения**

На первом этапе исследований был получен олигомер-стабилизатор с реакционно-способными концевыми группами. ИК-спектры получены на приборе Bruker Vertex 80V на КВг в диапазоне частот 4000-400  $cm^{-1}$ , с разрешением 2  $cm^{-1}$ . ИК-спектры синтезированного олигомера представлены на Рис. 2а. На спектрах видны пики, характерные для гидроксильной группы  $\nu = 3469$   $cm^{-1}$  и для малеинимидного цикла:  $\nu = 3090, 1770, 1714, 830$  и  $697$   $cm^{-1}$ . ПМР спектры сняты на Varian Mercury Plus 300 MHz. Сигнал протонов малеинимидного цикла наблюдался при химическом сдвиге 6.65 ppm.

На следующем этапе получили органозоль диоксида кремния. Данный золь устойчив при длительном хранении, причём возможна замена этилацетата на другие органические дисперсионные среды. На Рис. 2б представлен ИК-спектр стабилизированных наночастиц. Видно, что характерные для малеинимидного цикла пики ( $\nu = 3090, 1770, 1714, 830$  и  $697$   $cm^{-1}$ ) сохранились. Размеры стабилизированных наночастиц определены методом динамического светорассеяния (ДСР) на приборе Brookhaven 90 Plus/Bi-MAS. Обнаружено, что частицы имеют узкое распределение по размерам (6–8 нм) (Рис. 3), но в системе также присутствуют в малом числе частицы с диаметром 50-80 нм.

В процессе получения олигомерной дисперсии происходило присоединения по Михаэлю аминогрупп олигомера ППО к малеинимидным концевым группам олигомера-стабилизатора, связанного с поверхностью



**Рис.2 ИК-спектры поглощения а) олигомера-стабилизатора б) наночастицы SiO<sub>2</sub>, стабилизированные олигомер-стабилизатором**

**IR - spectra of a) oligomer-stabilizer b) SiO<sub>2</sub> nanoparticles, stabilized by oligomer-stabilizer**

частиц. Об этом свидетельствует исчезновение полос поглощения, характерных для малеинимидного цикла ( $\nu = 3090, 830$  и  $697$  см<sup>-1</sup>). В результате присоединения увеличивалась длина олигомера, связанного с поверхностью частиц, превышая длину молекул олигомерной среды, что является условием термодинамической стабильности таких систем [6].

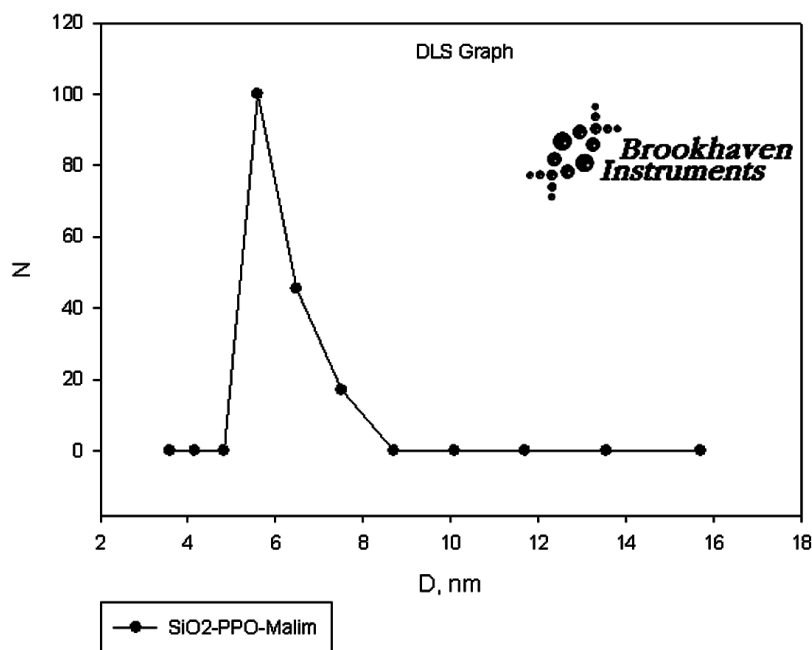


Рис. 3. Распределение частиц по размерам полученных методом ДСП  
The particle size distribution obtained by the DLS method

крупных агрегатов с размерами 60-80нм, что согласуется с данными, полученными методом динамического светорассеяния. Примечательно, что жесткость полимера неоднородна – есть как мягкие (темные), так и более жесткие (светло-серые) области. Средний модуль упругости материала – 3 МПа.

При добавлении к полученной дисперсии олигомера с эпоксидными концевыми группами (отвердителя) наблюдалось увеличение вязкости уже в процессе смешивания, свидетельствующее о начале реакции между amino - и эпоксигруппами. Далее смесь отверждалась при 100-110°C в течение 48 часов. Таким образом, получался эластомерный композит, наполненный наночастицами, химически связанными с полимерной матрицей. На атомно-силовом микроскопе Dimension Icon в режиме наномеханического картирования (PeakForce QNM) был исследован рельеф и механические свойства поверхности - жесткость (модуль Юнга), прочность адгезии между зондом и образцом. Радиус острия зонда – 6 нм, жесткость кантилевера – 0.6 нН/нм. На Рис. 4. видно наличие равномерно распределённых в объёме полимера наночастиц с размерами менее 20 нм и нескольких

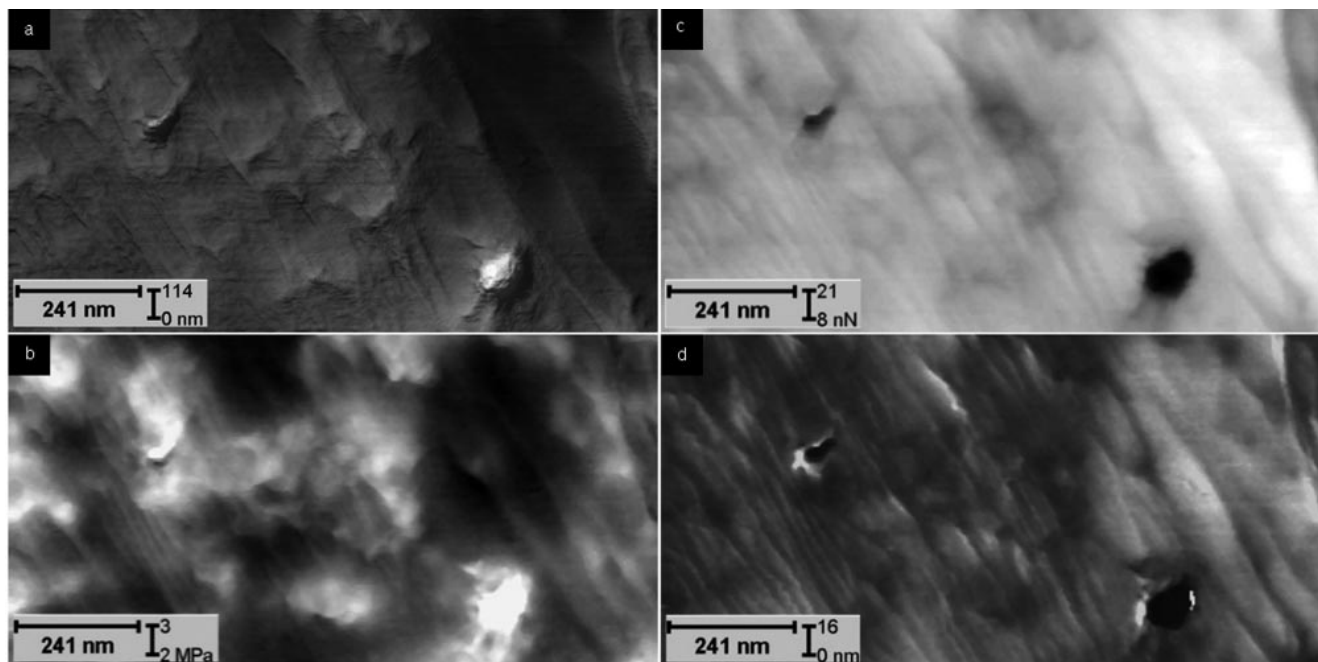


Рис.4 Скол нанокompозита, содержащего 2% наполнителя: а) Рельеф поверхности; б) Сила адгезии; в) Жесткость; г) Глубина индентации  
Cleavage surface of the nanocomposite containing 2% of the filler: а) The surface topography; б) Adhesion strength; в) Stiffness; д) Depth of indentation

#### 4. Заключение

В данной работе описано получение полимерного нанокомпозита, содержащего частицы диоксида кремния, химически связанные с полимерной матрицей. Наночастицы получали конденсацией из раствора с одновременной стабилизацией олигомером, что предотвращало их коагуляцию. Наличие реакционноспособных малеинимидных групп на свободных концах олигомера-стабилизатора обеспечивало сшивку наночастиц с полимерной матрицей в процессе отверждения олигомерной дисперсии; при этом наночастицы становились узлами сшивки нанокомпозита. Его структура подтверждена методом атомно-силовой микроскопии. В дальнейшем планируется провести исследования механических свойств таких нанокомпозитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ Президиума РАН, проект 12-П-3-1037 и финансовой поддержке РФФИ, проект 13-03-00330.

#### Библиографический список

- 1) Rozenberg B.A.; Tenne R. Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites. *Journal Progress in Polymer Science*, 2008, no. 33, pp. 40-112.
- 2) Balazs A. C., Emrick T., Russell T. P. Nanoparticle polymer composites: Where two small worlds meet. *Science*, 2006, no. 314, pp. 1107-1110.
- 3) Billiet S.; Camp W.V. Development of optimized autonomous self-healing systems for epoxy materials based on maleimide chemistry. *Polymer*, 2012, no. 53, pp. 2320-2326.
- 4) Chen S.; Xu N.; Shi J. Structure and properties of polyether polyols catalyzed by Fe/Zn double metal cyanide complex catalyst. *Journal Progress in Organic Coatings*, 2004, no. 49, pp. 125-129.
- 5) Mantovani, G.; Lecolley, F.; Tao, L.; Haddleton, D. M.; Clerx, J.; Cornelissen, J.; Velonica, K. Design and Synthesis of N-Maleimido-Functionalized Hydrophilic Polymers via Copper-Mediated Living Radical Polymerization: A Suitable Alternative to PEGylation Chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, no. 127, pp. 2966-2973.
- 6) Green D. L., Mewis J. Connecting the Wetting and Rheological Behaviors of Poly(dimethylsiloxane)-Grafted Silica Spheres in Poly(dimethylsiloxane) Melts. *Langmuir*, 2006, no. 22, pp. 9546-9553.

#### References

- 1) Rozenberg B.A.; Tenne R. Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites. *Journal Progress in Polymer Science*, 2008, no. 33, pp. 40-112.
- 2) Balazs A. C., Emrick T., Russell T. P. Nanoparticle polymer composites: Where two small worlds meet. *Science*, 2006, no. 314, pp. 1107-1110.
- 3) Billiet S.; Camp W.V. Development of optimized autonomous self-healing systems for epoxy materials based on maleimide chemistry. *Polymer*, 2012, no. 53, pp. 2320-2326.
- 4) Chen S.; Xu N.; Shi J. Structure and properties of polyether polyols catalyzed by Fe/Zn double metal cyanide complex catalyst. *Journal Progress in Organic Coatings*, 2004, no. 49, pp. 125-129.
- 5) Mantovani, G.; Lecolley, F.; Tao, L.; Haddleton, D. M.; Clerx, J.; Cornelissen, J.; Velonica, K. Design and Synthesis of N-Maleimido-Functionalized Hydrophilic Polymers via Copper-Mediated Living Radical Polymerization: A Suitable Alternative to PEGylation Chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, no. 127, pp. 2966-2973.
- 6) Green D. L., Mewis J. Connecting the Wetting and Rheological Behaviors of Poly(dimethylsiloxane)-Grafted Silica Spheres in Poly(dimethylsiloxane) Melts. *Langmuir*, 2006, no. 22, pp. 9546-9553.

#### Сведения об авторах

**Р.М.Якушев**<sup>1</sup>: канд. техн. наук, ст. научный сотрудник Института технической химии РАН, Пермь, Россия, [ravilyakushev@yandex.ru](mailto:ravilyakushev@yandex.ru), тел. +7(342)237-82-49.

**С.Н.Лысенко**: ведущий инженер Института технической химии РАН, Пермь, Россия, [ya.lysenko45@yandex.ru](mailto:ya.lysenko45@yandex.ru), тел +7(342)237-82-49.

**С.Ю.Иваненко**: аспирант Института технической химии РАН, Пермь, Россия, [Sergeivanenk@yandex.ru](mailto:Sergeivanenk@yandex.ru), тел. +7(342)237-82-49.

**Д.Э.Якушева**: канд. техн. наук, научный сотрудник Института технической химии РАН, Пермь, Россия, [dinayakusheva@yandex.ru](mailto:dinayakusheva@yandex.ru), тел. +7(342)237-82-49.

<sup>1</sup> Контактное лицо