

Совет молодых ученых российской академии наук
Координационный совет по делам молодежи в научной и образовательной сферах
при Совете при Президенте Российской Федерации по науке и образованию

ШЕСТОЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ
УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ"

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

ТОМ I

Секция 1 «Конструкционные материалы»

Секция 2 «Биоматериалы и технологии»

Секция 3 «Наноматериалы и нанотехнологии»

Секция 4 «Экспериментальные методы исследований материалов и конструкций»

Москва

23-27 ноября 2020 г.

УДК 669.01.

ББК 34.24

Н 76

Н76 ШЕСТОЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ". Москва. 23-27 ноября 2020 Г./ Сборник материалов. ТОМ I – М: ЦЕНТР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ (АНО ЦНТР), 2020 г., 1034 с.
ISBN 978-5-6044699-2-7

ISBN 978-5-6044699-2-7



© Коллектив авторов

"ЖИВЫЕ" ПОЛИЭТИЛЕН-КРЕМНЕЗЕМНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ
"LIVING" POLYETHYLENE-SILICA NANOCOMPOSITES

Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Москвина М.А., Волынский А.Л.

Trofimchuk E.S., Nikonorova N.I., Moskvina M.A., Volynskii A.L.

Россия, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, elena_trofimchuk@mail.ru

Одним из важных и перспективных направлений современных научных исследований является разработка так называемых интеллектуальных материалов, которые контролируемо и предсказуемым образом реагируют на различные внешние воздействия, например, механические (растяжение, изгиб, давление), физические (облучение, звук, нагрев или охлаждение), химические (изменение концентрации, влажности, pH), электромагнитные (приложение электрического поля, магнитного поля, инжекция заряда). В частности, на основе функциональных полимеров получают «умные» материалы, в которых механическая деформация (например, изменение формы) возникает в ответ на различные внешние раздражители, такие как температура, pH, влажность, свет и электричество. Области потенциального применения подобных полимерных пленок и волокон широки, в частности, предлагается их использовать в качестве захватов, искусственных мышц и мягких роботов, датчиков и интеллектуальных переключателей [1].

Обычно полимерные и композиционные материалы, способные изменять свою форму под действием внешних «раздражителей», состоят из двух, иногда нескольких слоев, выполняющих различные функции. При этом часто используемое внешнее воздействие – это изменение влажности окружающей среды [2,3]. В этом случае один из слоев обладает высокой способностью к поглощению молекул воды (набуханию), в результате изменяя свой объем. Например, для этих целей используют интерполиэлектrolитные комплексы, оксид графена, модифицированную целлюлозу. Другой же слой обеспечивает необходимые механические свойства композиции, например, полидиметилсилоксан, сополимер поливинилового спирта и полиэтилена, золото. Указывается, что в ответ на изменение влажности подобные системы способны изгибаться и действовать как мышцы или руки, например, поднимать относительно большие массы.

В данной работе предлагается иной способ создания композиционных материалов на полимерной основе, которые могут изменять свою форму при действии паров различных жидкостей, в том числе, воды. В основе этого способа лежит способность частично кристаллических полимеров, для которых характерно значительное различие механических свойств аморфной и кристаллической фаз, деформироваться в процессе одноосного растяжения в присутствии физически активных сред, ФАС (они обладают низкой набухающей способностью, но эффективно понижают поверхностную энергию) по механизму межкристаллитного (или делокализованного) крейзинга. В результате этого в полимерных пленках и волокнах в межкристаллитной области происходит образование системы ориентированных и разобщенных фибрилл диаметром порядка 10 нм, при этом расстояние между центрами фибрилл (диаметр фибриллы + ширина поры) составляет 20-40 нм. Формирующуюся мезопористую структуру можно заполнить вторым компонентом, в том числе неорганической природы. Для этого либо процесс крейзинга осуществляют в растворе целевого компонента в ФАС с последующим удалением среды, либо на первой стадии вводят перкурсор с дальнейшим проведением его химического превращения непосредственно в объеме пор полимера. Такой подход остается актуальным и в настоящее время для синтеза полимер-неорганических гибридных наноматериалов [4]. Например, ранее он был использован для получения полиэтилен-кремнеземных нанокomпозитов со структурой взаимопроникающих сеток [5].

Цель настоящей работы заключалась в получении кремнеземсодержащих нанокomпозитов на основе матрицы полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и различных кремнийорганических прекурсоров и исследовании возникновения самопроизвольной деформации подобных пленочных композиционных материалов при взаимодействии с парами жидкостей разной природы.

Кремнеземсодержащие образцы получали на основе промышленной экструзионной пленки ПЭВП ($M_w=200$ кДа, толщина 75 мкм, $T_{пл}$ 130 °С, степень кристалличности 70%). Для этого одноосное растяжение полимера в виде образцов 35(длина)×100(ширина) мм² проводили в среде тетраэтоксисилана, ТЭОС (плотность 0.9334 г/см³, вязкость 0.7 сП), сверхразветвленного полиэтоксисилоксана, СПЭОС ($M_w=30$ кДа, плотность 1.17 г/см³, вязкость 18.8 сП, эффективный диаметр молекул 2-5 нм, синтезирован в ИСПМ им. Н.С. Ениколопова) или н-гептана (х.ч.) до деформации 100-400% со скоростью 10 %/мин.

Особенности механического поведения пленки ПЭВП в присутствии кремнийорганических прекурсоров изучали методом динамометрии на универсальной испытательной машине Instron 4301 (полимерные образцы вырубали в виде двухсторонних лопаток с размером рабочей части 20(длина)×6(ширина) мм²). Полученные кривые представлены на рис. 1а. Обнаружено, что растяжение полимера на воздухе и в жидких средах протекает различным образом. Деформация на воздухе приводит к образованию шейки – при этом наблюдается два предела на динамометрической кривой: по достижении первого ($\epsilon=20\%$) происходит сдвиговая деформация в межламеллярных областях, второго ($\epsilon=70\%$) – начинается процесс рекристаллизации, который сопровождается трансформацией исходной изотропной ламеллярной структуры в ориентированную фибриллярную. При растяжении в жидких средах на кривых наблюдается только один предел текучести, и сама деформация развивается при более низких механических напряжениях (снижение составило около 20%). Это связывают с адсорбционной активностью ТЭОС и СПЭОС и уменьшением межфазной поверхностной энергии ПЭВП в их присутствии.

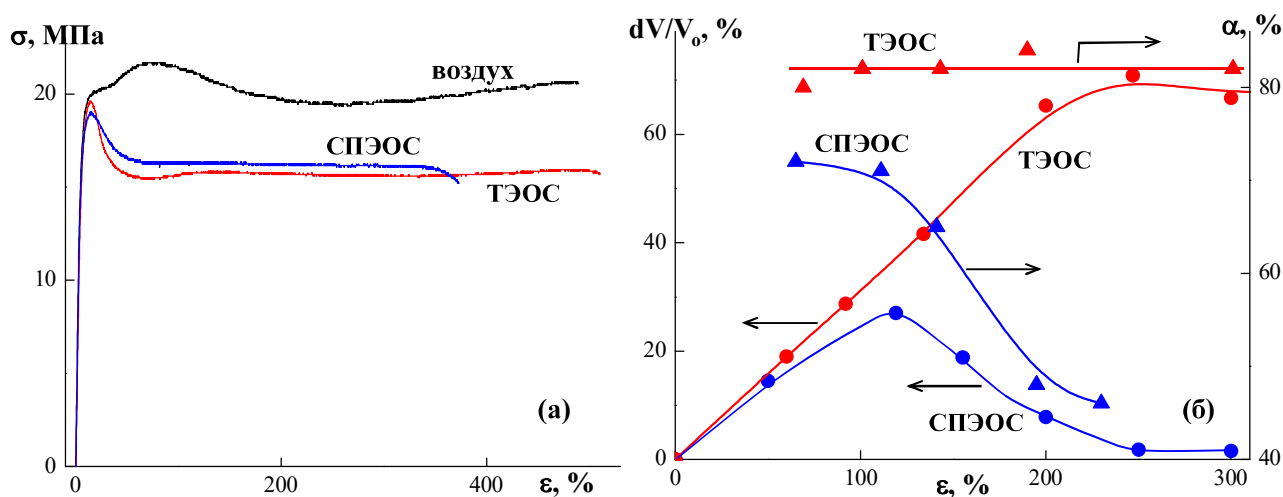


Рис. 1 (а) Динамометрические кривые пленки ПЭВП на воздухе и кремнийорганических жидкостях, полученные в стандартных условиях при скорости 4 мм/мин; (б) зависимости приращения объема dV/V_0 пленки ПЭВП и ее относительной усадки в продольном направлении α от степени деформации в средах ТЭОС и СПЭОС.

Кроме того, происходит изменение механизма деформации – в присутствии кремнийорганических жидкостей в полимерной пленке наблюдается формирование пористой структуры по механизму крейзинга (рис. 1б). В менее вязком ТЭОС прирост объема при растяжении достигает 70 об%, в достаточно вязком СПЭОС – порядка 25 об%. При этом деформированные пленки сохраняют свою способность к большим усадкам в продольном направлении 60-80% после снятия механического растягивающего напряжения. Отметим, что СПЭОС не является достаточно хорошей ФАС для ПЭВП, поэтому далее предварительно одноосную деформацию полимера по механизму крейзинга осуществляли в среде н-гептана, затем удаляли его, продувая воздухом, и пропитывали кремнийорганическим прекурсором.

Полученные пленки с прекурсором помещали в пары 10 %-ного раствора HCl на 24-48 ч, где непосредственно в порах проходил процесс каталитической гидролитической конденсации с образованием гидратированного кремнезема, обладающего сшитой трехмерной структурой. Необходимо отметить, что после реакции полимерные пленки утрачивали способность к большим усадкам - более того, не наблюдалось их

сжимания в продольном направлении даже при нагреве выше температуры плавления полимерной матрицы. Все это может являться свидетельством того, что образующийся в процессе гидролиза кремнезем формирует в пленке ПЭВП непрерывную взаимопроникающую фазу, максимальное содержание которого составило около 40 мас.%. На рис. 2а представлена микрофотография хрупкого скола композита ПЭВП-SiO₂, полученная методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии была построена карта распределения атомов кремния в полимерном образце (рис. 2в). Видно, что частицы кремнийсодержащего наполнителя, вероятно кремнезема, диаметром 30-80 нм однородно распределены и обнаруживаются во всем объеме полимерной матрицы. Можно предположить, что эти частицы являются осколками, которые образовались в процессе хрупкого разрушения композита в процессе приготовления скола.

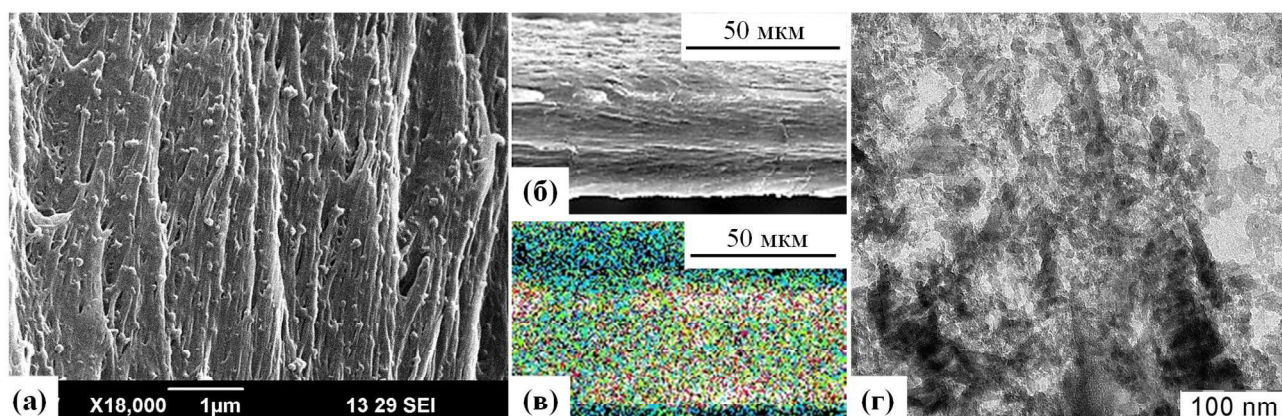


Рис. 2 (а, б) СЭМ (хрупкий скол) и (г) ПЭМ (ультратонкий срез) микрофотографии композита ПЭВП-SiO₂ и (в) карта распределения атомов кремния по сколу, прекурсор – ТЭОС.

На микрофотографии (рис. 2г), полученной методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), действительно видно, что частицы наполнителя имеют существенно меньший размер (диаметр порядка 10 нм), они соприкасаются друг с другом и формируют сетчатую структуру.

Обнаружено, что полученные пленочные ПЭВП-кремнеземные нанокompозиты со структурой двух взаимопроникающих фаз – полимерной гидрофобной (контактный угол смачивания водой 95°) и кремнеземной SiO₂·xH₂O гидрофильной (контактный угол смачивания водой 32°) реагируют на пары различных жидкостей. Отметим, что контактный угол смачивания водой поверхности композиционной пленки в первый момент составляет около 90°, однако в течение 2 минут, возможно, вследствие гидролиза связей Si-O-Si на поверхности, капля растекается, и величина контактного угла смачивания уменьшается до 60-70°. Оказалось, что помещение подобного образца одной из поверхностей над парами некоторых летучих жидкостей, а именно, воды, алифатических спиртов (этанол, изопропанол, изобутанол), кетонов (ацетон, метилэтилкетон), сложных эфиров (этилацетат, аллиловый эфир уксусной кислоты), ацетонитрила приводит к самопроизвольной деформации композиционной пленки, а именно, ее выгибанию. Схема процесса представлена на рис. 3. После удаления источника паров или выравнивания концентрации паров низкомолекулярного вещества над второй поверхностью пленка возвращает свою геометрию. При этом скорость быстрого действия как изгиба, так и возврата к плоской форме для различных жидкостей разная. Для воды и ацетонитрила эти процессы происходят достаточно быстро и с близкими скоростями – в течение нескольких секунд. В этом случае пленка ведет себя подобно «живой», и при помещении ее на бумагу, смоченную, например, водой она может начать кувиркаться, т.е. после изгиба перекатиться на бок и начать выгибаться в другую сторону. Отметим, что с увеличением температуры паров скорость изгибания полимерного образца увеличивается. В присутствии этанола, ацетона и этилацетата пленка изгибается очень быстро (секунды), однако возвращение ее формы занимает существенно большее время (часы). Действие других жидкостей менее выражено, а неполярные углеводороды не действуют на подобные материалы.

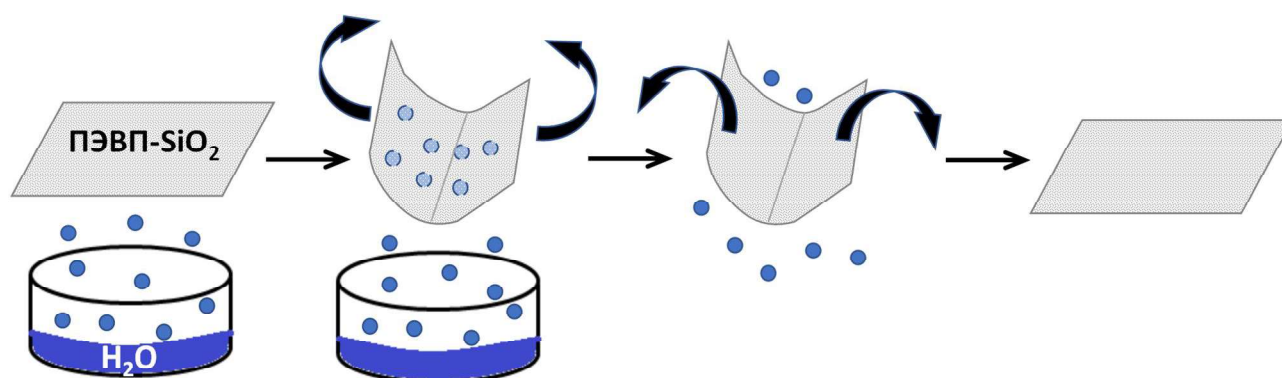


Рис. 3 Схема процесса изгибания пленки композита ПЭВП-SiO₂ в присутствии паров воды.

Полученные результаты говорят о принципиально другом механизме, приводящем к изгибу композиционной пленки, по сравнению с известными слоевыми структурами [2, 3]. По-видимому, в данном случае происходит не объемное набухание одного из слоев в присутствии паров, а сорбция молекул низкомолекулярных веществ на одной из поверхности композита, в результате чего изменяется ее поверхностное натяжение и, возможно, возникновение каких-то механических напряжений. В пользу этого утверждения говорит следующий эксперимент. ПЭВП-кремнеземные образцы выдерживали над водой в течение 5 суток, периодически меняя поверхности. Оказалось, что даже через 5 суток пленка продолжала реагировать на пары воды, всякий раз изгибаясь в противоположную сторону при смене поверхности. При этом прирост массы образцов за 5 суток составил не больше 0.5 мас.%. Это действительно, свидетельствует о том, что не происходит объемного набухания пленок композита.

Таким образом, в работе продемонстрирован принципиально иной способ получения материалов на основе органо-неорганического нанокompозита со структурой взаимопроникающих сеток, обладающих способностью изменять свою форму при воздействии не только паров воды, но и некоторых органических растворителей (этанол, ацетонитрил, ацетон, др.).

Автор выражает благодарность за синтез СПЭОС И.Б. Мешкову. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00178).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Hu L., Wan Y., Zhang Q., Serpe M.J., Harnessing the Power of Stimuli-Responsive Polymers for Actuation // *Advanced Functional Materials*, 2019, P. 1903471.
2. Islam M.R., Li X., Smyth K., Serpe M.J., Polymer-Based Muscle Expansion and Contraction // *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, V. 52. № 39. P. 10330-10333.
3. Zhu Q., Jin Y., Wang W., Sun G., Wang D., Bioinspired Smart Moisture Actuators Based on Nanoscale Cellulose Materials and Porous, Hydrophilic EVOH Nanofibrous Membranes // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, V. 11. № 1. P. 1440-1448.
4. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Роль поверхностных явлений в структурно-механическом поведении твердых полимеров, М.: Физматлит, 2014.
5. Trofimchuk E.S., Meshkov I.B., Kandlina M.N., Nikonorova N.I., Muzafarov A.M., Malyshkina I.A., Moskvina M.A., Grabovenko F.I., Volynskii A.L., Polyethylene–Silica Nanocomposites with the Structure of Semi-Interpenetrating Networks // *Macromol. Mater. Eng.*, 2019, V. 304. № 11. P. 1900430.