

Проект РФФИ 18-53-76007 ЭРА_а

Интеллектуальные нанокompозитные материалы с управляемой полимерной основой

Аннотация

Проект направлен на создание нового класса «умных» полимерных нанокompозитов на основе сшитой полимерной матрицы с ковалентными связями, способными к обратимым реакциям межцепного обмена, и магнитных наночастиц.

Получены наночастицы магнетита сферической и цилиндрической формы методом соосаждения. Для того, чтобы регулировать силу взаимодействия между наночастицами и полимерной матрицей, поверхность полученных наночастиц была химически модифицирована с введением разных функциональных групп: фенильных, гидроксильных и ангидридных. Фенильные группы обеспечат слабые нековалентные (Ван-дер-Ваальсовы) взаимодействия частиц с полимером; гидроксильные группы обеспечат более сильные нековалентные взаимодействия (водородные связи), а ангидридные группы приведут к формированию ковалентных связей между частицами и полимерной матрицей. Количество введённых функциональных групп составляло от 3 до 4,4 ммоль/г наночастиц. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что размеры модифицированных частиц не отличаются от размеров исходных немодифицированных частиц и введение модификатора не вызывает агрегации частиц друг с другом. Проведен синтез серии эпоксидных нанокompозитов, содержащих катализатор межцепного обмена и модифицированные наночастицы магнетита. Образцы нанокompозитов отличались содержанием и размером наночастиц и типом функциональных групп на их поверхности.

Исследованы механические свойства нанокompозитов в зависимости от содержания в них сферических наночастиц. Выявлены условия, при которых наночастицы повышают прочность полимерной матрицы. Показано, что это происходит при использовании ангидрид-модифицированных наночастиц, ковалентно связывающихся с полимером. Максимальное повышение модуля упругости и разрывного напряжения наблюдается при 3 – 3,8 об.% наночастиц магнетита.

Обнаружено, что благодаря обратимым реакциям межцепного обмена, витримерные нанокompозиты обладают способностью к самозаживлению и сварке. Исследовано влияние различных параметров (температуры, давления сжатия и концентрации наночастиц, а также природы их поверхностных функциональных групп) на самозаживление трещин в полимерных нанокompозитах и сварку двух образцов нанокompозитов друг с другом. Чтобы охарактеризовать прочность образцов, подвергшихся сварке, была определена нагрузка, которую они могут выдержать при растяжении. Показано, что с ростом температуры и давления сжатия при сварке возрастает прочность сварного соединения. Определены условия, при которых при растяжении разрыв образца происходит вне места сварки, что указывает на более высокую прочность сварного соединения по сравнению с исходным нанокompозитом. Показано, что сварка более эффективна в случае немодифицированных наночастиц, которые слабее взаимодействуют с полимерными цепями и не мешают их диффузии, необходимой для сваривания. Изучена сварка двух разных образцов нанокompозитов (с разным содержанием наночастиц) или двух образцов, один из которых является нанокompозитом, а другой – ненаполненным полимером. Таким способом были получены многослойные нанокompозитные материалы.

Проведено сравнительное исследование нанокompозитов со сферическими и цилиндрическими наночастицами. Показано, что добавление цилиндрических частиц приводит к большему увеличению механических свойств, чем добавление сферических частиц, что может быть связано

с большей поверхностью цилиндрических наночастиц. Это приводит к тому, что при равной объемной доле наночастиц в композите на их поверхности может содержаться большее количество функциональных групп, ответственных за взаимодействие (ковалентные связи) с полимерными цепями, что и вызывает значительное улучшение механических свойств.

Исследовано поведение магнитных витримерных нанокомпозитов в магнитном поле.

Обнаружено, что наполненные магнитными частицами нанокомпозиты обладают свойством самооживления при комнатной температуре под воздействием магнитного поля. Наличие магнитных наночастиц позволяет вызвать самооживление материала без его сжатия, поскольку наночастицы под действием магнитного поля перемещаются в направлении трещины, увлекая за собой связанные с ними полимерные цепи и таким образом заполняя трещину. Наиболее сильного эффекта самооживления удалось добиться для образцов, содержащих пластификатор.

Исследовано повторное формование магнитных витримерных нанокомпозитов под действием магнитного поля. Показано, что градиент приложенного магнитного поля (0,2 Тл/см) является достаточно сильным, чтобы существенно деформировать образцы витримерных нанокомпозитов (при содержании частиц выше 2 об.%) даже при комнатной температуре. После прекращения действия магнитного поля такие образцы полностью восстанавливают исходную форму. Если переформование проводится при повышенных температурах (150 градусов Цельсия), форма деформированного образца сохраняется после охлаждения из-за изменения топологии витримерной матрицы в нагретом состоянии и фиксации измененной топологии при понижении температуры.

Способность наночастиц перемещаться под действием магнитного поля позволила повысить прочность витримерных нанокомпозитов в том месте полимерной матрицы, куда было приложено магнитное поле. Увеличение модуля Юнга составило от 2 до 5 раз по сравнению с исходными образцами до воздействия магнитного поля. Это связано с тем, что поскольку при повышенной температуре полимерная матрица достаточно мягкая, намагнитченные частицы перестраивались и образовывали цепочечные структуры вдоль силовых линий поля в результате диполь-дипольного взаимодействия. Во время охлаждения топологическая структура сетки замораживалась и фиксировала цепные агрегаты из магнитных частиц внутри полимерной матрицы, что приводило к усилению механических свойств в данной области.

Таким образом, в результате работы над проектом получен новый класс «умных» полимерных нанокомпозитов на основе сшитой полимерной матрицы с ковалентными связями, способными к обратимым реакциям межцепного обмена, и магнитных наночастиц.