



М И Р

материалов и технологий

Полимерные
нанокомпозиты

Под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю

Перевод с английского А.Е. Грахова
под редакцией и с предисловием
д.т.н. Н.И. Бауровой

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2011

*Издание осуществлено при финансовой поддержке
Федерального агентства по печати и массовым коммуникациям
в рамках Федеральной целевой программы «Культура России»*

УДК 539.422.5, 678

ББК 22.3

П 50

П 50 Полимерные нанокомпозиты

Под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю

Москва: Техносфера, 2011. – 688 с. ISBN 978-5-94836-203-8

В книге приведен исчерпывающий обзор основных типов полимерных нанокомпозитов. Часть I посвящена силикатам со слоистой структурой, рассмотрены их свойства: воспламеняемость и термостойкость, барьерные свойства, износостойкость и подверженность микробиологическому разрушению. В части II рассматриваются нанотрубки, наночастицы и неорганическо-органические гибридные системы, анализируется их упругость и прочность, а также магнитные и светоиспускающие характеристики.

Благодаря известным редакторам и международному авторскому коллективу книга «Полимерные нанокомпозиты» станет настольным справочником по этому важному новому типу материалов для руководителей групп исследователей и разработчиков в автомобилестроении и гражданском строительстве.

УДК 539.422.5, 678

ББК 22.3

Polymer
nanocomposites

Edited by
Yiu-Wing Mai and Zhong-Zhen Yu

Woodhead Publishing and Maney Publishing
on behalf of
The Institute of Materials, Minerals & Mining

CRC Press
Boca Raton Boston New York Washington, DC
WOODHEAD PUBLISHING LIMITED
Cambridge England

Original English language edition published
by Woodhead Publishing Ltd.

© 2006, Woodhead Publishing Limited
All Rights Reserved

© 2011, ЗАО «РИЦ «Техносфера», перевод на русский язык,
оригинал-макет, оформление

ISBN 978-5-94836-203-8

ISBN 978-1-85573-969-7 (англ.)

Содержание

| | |
|---|----|
| Предисловие редактора перевода..... | 16 |
| Предисловие | 19 |
| Часть I. Слоистые силикаты | |
| Глава 1 | |
| Нанокомпозиты на основе полиамидов и глины | 21 |
| 1.1. Введение | 21 |
| 1.2. Гибрид найлона-6 и глины (ГН6Г) | 22 |
| 1.3. Синтез гибрида найлона-6 и глины (ГН6Г) | 23 |
| 1.3.1. Обработка глины и расщелушивание ее мономером..... | 23 |
| 1.3.2. Синтез нанокомпозита на основе нейлона и глины | 25 |
| 1.4. Характеристика ГН6Г | 25 |
| 1.5. Кристаллическая структура ГН6Г | 32 |
| 1.5.1. Лабораторные (контрольные) образцы для анализа кри- сталлической структуры | 32 |
| 1.5.2. Ориентация силикатных слоев в ГН6Г | 32 |
| 1.5.3. Ориентация кристаллов найлона-6 | 36 |
| 1.6. Свойства ГН6Г | 39 |
| 1.6.1. Механические свойства | 39 |
| 1.6.2. Характеристики газопроницаемости ГН6Г | 40 |
| 1.6.3. Огнестойкость..... | 41 |
| 1.6.4. Самопассивация | 41 |
| 1.7. Синтез ГН6Г на основе других видов глины | 41 |
| 1.8. Усовершенствование метода синтеза ГН6Г | 44 |
| 1.8.1. Одноступенчатый синтез ГН6Г | 44 |
| 1.8.2. Метод смешения в расплаве | 44 |
| 1.8.3. Метод маточной смеси..... | 44 |
| 1.8.4. Метод мокрого смешения..... | 45 |
| 1.9. Другие виды найлона..... | 45 |
| 1.9.1. Найлон-6,6 | 46 |
| 1.9.2. Найлон-10,12 | 46 |
| 1.9.3. Найлон-11 | 46 |
| 1.9.4. Найлон-12 | 47 |
| 1.10. Выводы | 47 |
| 1.11. Перспективы | 48 |
| Литература | 48 |



Глава 2

| | |
|--|----|
| Эпоксидные нанокомпозиты на основе слоистых силикатов и других наноструктурных наполнителей | 50 |
| 2.1. Введение | 50 |
| 2.2. Нанокомпозиты на основе эпоксидной смолы и слоистых силикатов | 52 |
| 2.2.1. Поверхностная модификация слоистых силикатов..... | 53 |
| 2.2.2. Реология ингредиентов эпоксидно-силикатной структуры | 54 |
| 2.2.3. Формирование и микроструктура эпоксидных нанокомпозитов..... | 57 |
| 2.2.4. Другие методы синтеза силикатного нанокомпозита..... | 61 |
| 2.2.5. Механические свойства | 64 |
| 2.2.6. Газонепроницаемость и адсорбционные свойства | 66 |
| 2.2.7. Термические свойства и огнестойкость | 68 |
| 2.3. Эпоксидные нанокомпозиты на основе других нанонаполнителей | 71 |
| 2.4. Трехфазные эпоксидные нанокомпозитные системы | 72 |
| 2.4.1. Трехфазные нанокомпозиты, содержащие слоистые наночастицы и каучуковую фазу | 73 |
| 2.4.2. Трехфазные системы с другими нанодобавками | 76 |
| 2.4.3. Эпоксидные композиты, содержащие волокна и наноструктурный наполнитель | 77 |
| 2.5. Перспективы | 79 |
| Литература | 79 |

Глава 3

| | |
|---|-----|
| Нанокомпозиты на основе биоразлагаемых полимеров и слоистых силикатов | 83 |
| 3.1. Введение | 83 |
| 3.2. Классификация биоразлагаемых полимеров | 85 |
| 3.3. Свойства биоразлагаемых полимеров | 85 |
| 3.4. Технология получения нанокомпозитов на основе полимеров и слоистых силикатов | 86 |
| 3.5. Структура и свойства слоистых силикатов | 89 |
| 3.6. Методы определения характеристик нанокомпозитов | 91 |
| 3.7. Биоразлагаемые полимеры и нанокомпозиты на их основе | 92 |
| 3.7.1. Биоразлагаемые полимеры на основе вторичных источников сырья | 92 |
| 3.7.2. Биоразлагаемые полимеры на основе нефтепродуктов | 106 |
| 3.8. Характеристики биоразлагаемых нанокомпозитов | 118 |

| | | |
|---------|---|------------|
| 3.8.1. | Механические характеристики..... | 118 |
| 3.8.2. | Температура допустимой деформации | 127 |
| 3.8.3. | Термическая стабильность | 128 |
| 3.8.4. | Характеристики газонепроницаемости..... | 131 |
| 3.8.5. | Светопроницаемость | 134 |
| 3.9. | Биоразлагаемость | 135 |
| 3.9.1. | Полилактид (ПЛА) и нанокомпозиты на его основе | 135 |
| 3.9.2. | Полигидроксибутират (ПГБ) и нанокомпозиты на его основе..... | 138 |
| 3.9.3. | Полибутиленсукцинат (ПБС) и нанокомпозиты на его основе..... | 139 |
| 3.9.4. | Другие полиэфиры и нанокомпозиты на их основе..... | 140 |
| 3.10. | Реологическое поведение в расплаве и структурная зависи- мость характеристик | 141 |
| 3.10.1. | Определение напряжения сдвига и скорости сдвига | 141 |
| 3.10.2. | Измерения при постоянной скорости сдвига | 145 |
| 3.10.3. | Реология расплава при относительном удлинении | 148 |
| 3.11. | Вспенивание биоразлагаемых нанокомпозитов | 150 |
| 3.12. | Выводы | 153 |
| 3.13. | Благодарность..... | 154 |
| | Литература | 154 |
| | Глава 4 | |
| | Нанокомпозиты на основе полипропилена и слоистого силиката | 168 |
| 4.1. | Введение..... | 168 |
| 4.2. | Химическая модификация и смешивание | 169 |
| 4.2.1. | Составы..... | 169 |
| 4.2.2. | Смешивание | 172 |
| 4.3. | Наноструктура | 174 |
| 4.3.1. | Морфология | 174 |
| 4.3.2. | Реология | 175 |
| 4.3.3. | Стабильность морфологии..... | 179 |
| 4.3.4. | Кристаллизация | 180 |
| 4.4. | Свойства..... | 182 |
| 4.4.1. | Механические характеристики..... | 182 |
| 4.4.2. | Другие характеристики | 186 |
| 4.5. | Выводы | 188 |
| 4.6. | Благодарность..... | 188 |
| | Литература | 188 |



Глава 5

Нанокомпозиты на основе полистирола и органоглины 192

| | | |
|--------|---|-----|
| 5.1. | Введение | 192 |
| 5.2. | Органически модифицированная глина | 194 |
| 5.3. | Поверхностно-инициируемая полимеризация (ПИП) | 197 |
| 5.4. | Нанокомпозиты на основе синдиотактического полистирола (СПС) и слоистого силиката | 203 |
| 5.4.1. | Влияние слоистого силиката на конформацию макромолекулярных цепочек и процессы кристаллизации в синдиотактическом полистироле (СПС) | 203 |
| 5.4.2. | Кинетика кристаллизации нанокомпозитов на основе СПС и слоистого силиката | 204 |
| 5.5. | Характеристики нанокомпозитов | 208 |
| 5.5.1. | Пространственная стабильность | 208 |
| 5.5.2. | Термическая стабильность и огнестойкость | 209 |
| 5.5.3. | Механические характеристики | 211 |
| 5.6. | Выводы | 215 |
| | Литература | 215 |

Глава 6

Нанокомпозиты на основе полиэтилакрилата и бентонита..... 218

| | | |
|--------|---|-----|
| 6.1. | Введение | 218 |
| 6.2. | Материалы и определение их характеристик | 221 |
| 6.2.1. | Материалы | 221 |
| 6.2.2. | Методы определения характеристик | 221 |
| 6.3. | Синтез нанокомпозитов на основе полиэтилакрилата и бентонита методом эмульсионной полимеризации | 222 |
| 6.4. | Нанокомпозитные пленки на основе полиэтилакрилата и бентонита, полученные методом налива эмульсии. Их микроструктура и способы получения | 223 |
| 6.5. | Характеристики нанокомпозитов на основе полиэтилакрилата и бентонита | 227 |
| 6.5.1. | Изучение характеристик нанокомпозитов методами гель-проникающей хроматографии и термогравиметрического анализа | 227 |
| 6.5.2. | Механические характеристики нанокомпозитов | 229 |
| 6.5.3. | Характеристики газонпроницаемости | 231 |
| 6.6. | Выводы | 233 |
| 6.7. | Благодарность | 234 |
| | Литература | 235 |

**Глава 7**

| | |
|--|-----|
| Фотоотверждаемые полимерные нанокомпозиты на основе акрилата и слоистого силиката | 237 |
| 7.1. Введение..... | 237 |
| 7.2. Синтез нанокомпозитов на основе акрилата и глины | 240 |
| 7.2.1. Состав нанокомпозитной смолы | 240 |
| 7.2.2. Фотополимеризация | 243 |
| 7.3. Характеристики нанокомпозитов на основе акрила и слоистого силиката | 246 |
| 7.3.1. Химическая и термическая стойкость | 246 |
| 7.3.2. Механические характеристики..... | 248 |
| 7.3.3. Оптические характеристики..... | 250 |
| 7.3.4. Устойчивость к воздействию окружающей среды | 251 |
| 7.4. Выводы | 253 |
| Литература | 254 |

Глава 8

| | |
|---|-----|
| Нанокомпозиты на основе водорастворимых полимеров и немодифицированных смектитных глин | 258 |
| 8.1. Введение | 258 |
| 8.2. Диспергирование натрий-монтмориллонита в водорастворимых полимерах | 260 |
| 8.3. Процессы кристаллизации | 264 |
| 8.3.1. Кросс-поляризационная оптическая микроскопия и атомная силовая микроскопия..... | 264 |
| 8.3.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия и рентгенолучевой дифракционный анализ | 271 |
| 8.4. Структура нанокомпозитов | 276 |
| 8.5. Свойства нанокомпозитов на основе поливинилового спирта и натрий-монтмориллонита | 278 |
| 8.5.1. Термические характеристики | 278 |
| 8.5.2. Механические характеристики..... | 284 |
| 8.5.3. Характеристики газонепроницаемости..... | 286 |
| 8.5.4. Оптические свойства | 287 |
| 8.6. Выводы | 288 |
| Литература | 289 |



Глава 9

| | |
|--|-----|
| Нанокомпозиты на основе полибутиленфталата..... | 292 |
| 9.1. Введение | 292 |
| 9.2. Улучшение ударной прочности полибутилентерефталата..... | 293 |
| 9.2.1. Изменение характеристик ПБТ в результате смешения с функционализированными полиолефинами | 293 |
| 9.2.2. Реакционное улучшение сродства в смесях ПБТ/ЭВА..... | 296 |
| 9.3. Нанокомпозиты на основе полибутилентерефталата и органо- глины | 298 |
| 9.3.1. Дисперсия органиглин в полимерной матрице ПБТ | 299 |
| 9.3.2. Влияние эпоксидной смолы на морфологию нанокомпози- тов ПБТ/органоглина..... | 301 |
| 9.4. Нанокомпозиты на основе этиленвинилацетата и органоглины | 302 |
| 9.4.1. Дисперсия органоглины в полимерной матрице этиленви- нилацетата..... | 302 |
| 9.4.2. Наноструктура нанокомпозита на основе малеинирован- ного этиленвинилацетата (ЭВА-МА) и органоглины | 304 |
| 9.4.3. Зависимостьnanoструктуры нанокомпозита на основе эти- ленвинилацетата и органоглины от температуры смеши- вания..... | 306 |
| 9.5. Трехфазные нанокомпозиты на основе полибутилентерефта- лата, малеинированного этиленвинилацетата и органоглины... | 307 |
| 9.5.1. Микроструктура и характеристики трехфазных наноком- позитов..... | 307 |
| 9.5.2. Влияние последовательности смешивания | 311 |
| 9.6. Выводы | 312 |
| 9.7. Благодарность..... | 315 |
| Литература | 315 |

Глава 10

| | |
|---|-----|
| Огнестойкость и термическая стабильность наноком- позитов на основе полимеров и слоистых силикатов | 318 |
| 10.1. Введение | 318 |
| 10.2. Горючесть нанокомпозитов | 319 |
| 10.3. Механизм ограничения горения | 320 |
| 10.4. Нанокомпозиты и традиционные антипирены | 330 |
| 10.5. Выводы | 333 |
| Литература | 334 |

Глава 11

| | |
|--|-----|
| Характеристики газонепроницаемости полимерных нанокомпозитов на основе органоглин | 339 |
| 11.1. Введение..... | 339 |
| 11.2. Предпосылки газонепроницаемости | 340 |
| 11.3. Экспериментальные методы | 344 |
| 11.4. Модели проницаемости и диффузии для полимерных нанокомпозитов..... | 346 |
| 11.5. Коэффициент диффузии в полимерных нанокомпозитах | 350 |
| 11.6. Сорбция в полимерных нанокомпозитах | 354 |
| 11.7. Коэффициент проницаемости полимерных нанокомпозитов | 356 |
| 11.8. Выводы и перспективы..... | 362 |
| Литература | 363 |

Глава 12

| | |
|---|-----|
| Нанокомпозиты на основе каучука и слоистого силиката ... | 367 |
| 12.1. Введение..... | 367 |
| 12.2. Обзор основных каучуков (эластомеров) | 367 |
| 12.2.1. Натуральный каучук | 368 |
| 12.2.2. Синтетический полизопрен..... | 369 |
| 12.2.3. Бутадиен-стирольный каучук | 369 |
| 12.2.4. Бутиловый каучук..... | 370 |
| 12.2.5. Полибутадиеновый каучук..... | 370 |
| 12.2.6. Этиленпропиленовый каучук (ЭПМ, ЭПДМ)..... | 370 |
| 12.2.7. Силиконовые каучуки | 371 |
| 12.2.8. Нитрильный каучук | 372 |
| 12.3. Наполнители, используемые в каучуковом производстве..... | 372 |
| 12.3.1. Углеродная сажа | 373 |
| 12.3.2. Диоксид кремния | 374 |
| 12.4. Системы спшивки каучука..... | 375 |
| 12.4.1. Серная вулканизация | 375 |
| 12.4.2. Пероксидная вулканизация | 376 |
| 12.5. Нанокомпозиты на основе каучука и слоистого силиката..... | 377 |
| 12.5.1. Методы получения нанокомпозитов на основе каучука и слоистого силиката..... | 377 |
| 12.5.2. Типы структуры нанокомпозитов на основе каучука и слоистого силиката..... | 378 |
| 12.5.3. Нанокомпозиты на основе натурального каучука и слоистого силиката | 379 |



| | |
|---|------------|
| 12.5.4. Нанокомпозиты на основе этилен-пропилен-диенового каучука и слоистого силиката..... | 382 |
| 12.5.5. Нанокомпозиты на основе бутадиен-стирольного каучука и слоистого силиката..... | 384 |
| 12.5.6. Нанокомпозиты на основе нитрильного каучука и слоистого силиката | 386 |
| 12.5.7. Нанокомпозиты на основе силиконового каучука и слоистого силиката | 387 |
| 12.5.8. Нанокомпозиты на основе полибутадиенового каучука и слоистого силиката..... | 389 |
| 12.5.9. Нанокомпозиты на основе этиленпропиленового каучука и слоистого силиката..... | 390 |
| 12.6. Сравнение характеристик нанокомпозитов на основе каучука и слоистого силиката..... | 391 |
| 12.6.1. Параметры вулканизации | 391 |
| 12.6.2. Упругие характеристики при растяжении | 392 |
| 12.6.3. Прочность на разрыв..... | 393 |
| 12.6.4. Твердость | 394 |
| 12.6.5. Характеристики газонепроницаемости..... | 394 |
| 12.6.6. Стойкость к воздействию растворителей..... | 394 |
| 12.6.7. Термическая стабильность | 395 |
| 12.7. Выводы | 395 |
| Литература | 396 |

Часть II. Нанотрубки, наночастицы и элементоорганические системы

Глава 13

| | |
|---|------------|
| Одностенные углеродные нанотрубки в эпоксидных композитах..... | 400 |
| 13.1. Введение | 400 |
| 13.2. Механические характеристики (упругие свойства и прочность) УНТ | 402 |
| 13.2.1. Распределение прочности при растяжении в нитях из однослойных углеродных нанотрубок..... | 402 |
| 13.2.2. Механические характеристики нанокомпозитов на основе полимера и углеродных нанотрубок | 408 |
| 13.3. Межфазовые взаимодействия полимерной матрицы с углеродными нанотрубками | 410 |



| | |
|---|------------|
| 13.3.1. Морфология межфазовой границы полимера с углеродными нанотрубками | 411 |
| 13.3.2. Молекулярная механика межфазовой границы УНТ/полимер | 415 |
| 13.3.3. Термические напряжения | 418 |
| 13.3.4. Увеличение адгезии в результате механического взаимодействия | 419 |
| 13.4. Стабильность характеристик односторонних композитов на основе углеродных нанотрубок и эпоксидной смолы..... | 421 |
| 13.4.1. Усталостные характеристики | 421 |
| 13.4.2. Механизмы усталостной прочности | 422 |
| 13.4.3. Прогнозирование долговременного поведения односторонних углеродных нанотрубок | 425 |
| 13.5. Выводы | 430 |
| Литература | 431 |

Глава 14

Композиты на основе фуллерена и углеродных нанотрубок..... 436

| | |
|---|-----|
| 14.1. Введение | 436 |
| 14.2. Получение композита методом вытягивания | 439 |
| 14.2.1. Введение | 439 |
| 14.2.2. Синтез композита | 440 |
| 14.2.3. Наноструктурные характеристики композитов | 441 |
| 14.2.4. Межфазовые взаимодействия в композите..... | 443 |
| 14.2.5. Итоги | 449 |
| 14.3. Получение композита методом прокаливания при сверхвысоком давлении | 450 |
| 14.3.1. Введение | 450 |
| 14.3.2. Синтез композита на основе фуллерена и УНТ..... | 451 |
| 14.3.3. Наноструктурные характеристики | 452 |
| 14.3.4. Итоги | 456 |
| 14.4. Возможные области использования композитов фуллерен/УНТ ... | 457 |
| 14.4.1. Введение | 457 |
| 14.4.2. Характеристики полевой эмиссии УНТ | 457 |
| 14.4.3. Динамическое наблюдение методом ТЭМИ конца углеродной нанотрубки в процессе полевой электронной эмиссии | 459 |
| 14.4.4. Влияние электрического поля на структуру УНТ | 463 |
| 14.4.5. Итоги | 464 |



| | |
|--|------------|
| 14.5. Выводы | 465 |
| Литература | 465 |
| Глава 15 | |
| Наполненные полимерные нанокомпозиты, содержащие реакционноспособные наночастицы | 468 |
| 15.1. Введение | 468 |
| 15.2. Органические и полимерные материалы для светоэмиссион- ных диодов | 468 |
| 15.3. Люминесцентные полимеры, используемые в электролюминес- центных устройствах | 471 |
| 15.4. Фотоокисление эмиссионных полимеров | 473 |
| 15.5. Использование наночастиц для увеличения срока службы эмис- сионных полимеров | 476 |
| 15.5.1. Нанокомпозит на основе эмиссионного полимера зеленого света и сферических золотых наногильз | 476 |
| 15.5.2. Нанокомпозиты на основе эмиссионного полимера синего света и наночастиц золота | 483 |
| 15.6. Выводы и перспективы | 492 |
| Литература | 492 |
| Глава 16 | |
| Нанокомпозиты на основе полимера и карбоната кальция ... | 495 |
| 16.1. Введение | 495 |
| 16.2. Получение и поверхностная модификация наночастиц карбо- ната кальция | 496 |
| 16.2.1. Получение нанокарбоната кальция | 496 |
| 16.2.2. Поверхностная модификация нанокарбоната кальция..... | 498 |
| 16.3. Получение нанокомпозитов на основе полимера и карбоната кальция | 501 |
| 16.3.1. Полимеризация | 501 |
| 16.3.2. Смешивание в расплаве | 503 |
| 16.3.3. Метод получения путем полива из раствора | 505 |
| 16.4. Характеристики | 506 |
| 16.4.1. Морфология и дисперсия нанокарбоната кальция | 506 |
| 16.4.2. Термические переходы и характеристики | 507 |
| 16.4.3. Термические динамические характеристики | 513 |
| 16.4.4. Механические характеристики | 513 |
| 16.4.5. Реология | 520 |
| 16.4.6. Другие характеристики | 522 |

| | |
|--|------------|
| 16.5. Области практического применения | 522 |
| 16.6. Выводы и перспективы | 524 |
| Литература | 525 |

Глава 17

| | |
|---|------------|
| Магнитные полимерные нанокомпозиты..... | 530 |
| 17.1. Введение | 530 |
| 17.2. Классификация магнитных полимерных нанокомпозитов..... | 533 |
| 17.2.1. Порошки и суспензии..... | 534 |
| 17.2.2. Волокна | 536 |
| 17.2.3. Пленки | 536 |
| 17.2.4. Трехмерные твердые тела | 538 |
| 17.3. Методы синтеза..... | 540 |
| 17.3.1. Осаждение наночастиц магнитного компонента | 540 |
| 17.3.2. Смешивание полимера и магнитного компонента..... | 545 |
| 17.3.3. Полимеризация | 545 |
| 17.3.4. Осаждение | 546 |
| 17.3.5. Одновременное осаждение и полимеризация | 548 |
| 17.3.6. Наноструктурированные нанокомпозиты | 548 |
| 17.4. Изучение характеристик магнитных полимерных нанокомпозитов | 549 |
| 17.4.1. Трансмиссионное электронное микрографическое исследование..... | 550 |
| 17.4.2. Электронная микроскопия высокого разрешения | 550 |
| 17.4.3. Электронная спектроскопия энергетических потерь электронов | 552 |
| 17.4.4. Отображение магнитных и электрических полей | 553 |
| 17.4.5. Рентгенолучевой дифракционный анализ и широкоугольное рассеивание рентгеновских лучей | 558 |
| 17.4.6. Малоугловое рассеивание рентгеновских лучей | 560 |
| 17.5. Магнитные свойства..... | 561 |
| 17.5.1. Монодоменные частицы | 562 |
| 17.5.2. Предельный размер и поверхностные эффекты | 563 |
| 17.5.3. Суперпарамагнетизм | 563 |
| 17.6. Перспективы | 566 |
| Литература | 568 |

**Глава 18**

| | |
|---|-----|
| Элементоорганические гибридные нанокомпозиты на основе фенолоформальдегидной смолы и диоксида кремния | 582 |
| 18.1. Введение | 582 |
| 18.2. Экспериментальные методы | 585 |
| 18.2.1. Материалы | 585 |
| 18.2.2. Приготовление новолачной фенольной смолы | 585 |
| 18.2.3. Приготовление гибридных керамеров | 586 |
| 18.2.4. Схема реакции | 588 |
| 18.2.5. ИСОКО | 588 |
| 18.2.6. Спектроскопия ядерно-магнитного резонанса твердого состояния ^{29}Si (ЯМР ^{29}Si) | 588 |
| 18.2.7. Термогравиметрический анализ (ТГА) | 588 |
| 18.2.8. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) .. | 589 |
| 18.2.9. Предельный кислородный индекс (тест LOI) | 590 |
| 18.2.10. Вертикальный тест на горючесть UL-94 | 590 |
| 18.2.11. Морфологические характеристики | 590 |
| 18.2.12. Испытания на упругость при изгибе | 591 |
| 18.2.13. Отображение распределения атомов кремния с помощью рентгенофлюоресцентной спектроскопии (РФС) | 591 |
| 18.3. Результаты исследований при использовании ИПТС для улучшения смешивания | 591 |
| 18.3.1. Изучение характеристик | 591 |
| 18.3.2. Термические характеристики гибридов | 593 |
| 18.3.3. Морфологические характеристики | 596 |
| 18.3.4. Предельный кислородный индекс LOI и тест UL-94 | 598 |
| 18.4. Результаты исследований при использовании ГПТС для улучшения смешивания | 599 |
| 18.4.1. Определение характеристик | 599 |
| 18.4.2. Морфологические характеристики | 601 |
| 18.4.3. Термические характеристики и огнестойкость | 602 |
| 18.4.4. Механические характеристики | 604 |
| 18.5. Выводы | 606 |
| Литература | 606 |

Глава 19

| | |
|---|-----|
| Нанокомпозиты на основе полимера и графита | 610 |
| 19.1. Введение | 610 |
| 19.2. Свойства графита | 611 |

| | | |
|---------|--|------------|
| 19.2.1. | Свойства натуральных графитовых хлопьев | 611 |
| 19.2.2. | Формирование графитовой интеркалированной смеси | 613 |
| 19.2.3. | Получение расширенного графита | 616 |
| 19.2.4. | Синтез графитовых нанослоев и оксида графита..... | 618 |
| 19.3. | Структура нанокомпозитов на основе полимера и графита..... | 621 |
| 19.4. | Получение полимерно-графитовых нанокомпозитов | 623 |
| 19.4.1. | Интеркаляция и расщелушивание в процессе полимеризации | 624 |
| 19.4.2. | Интеркаляция и расщелушивание в расплаве..... | 630 |
| 19.4.3. | Адсорбционное расщелушивание и интеркаляция..... | 632 |
| 19.5. | Характеристики..... | 633 |
| 19.5.1. | Свойства электропроводности | 633 |
| 19.5.2. | Механические характеристики..... | 635 |
| 19.5.3. | Термическая стабильность | 636 |
| 19.6. | Выводы | 637 |
| 19.7. | Благодарность..... | 638 |
| | Литература | 638 |

Глава 20

Износостойкие полимерные нанокомпозиты: методы получения и свойства..... 645

| | | |
|---------|--|------------|
| 20.1. | Введение | 645 |
| 20.2. | Поверхностная модификация частиц нанонаполнителя | 647 |
| 20.2.1. | Физические методы..... | 648 |
| 20.2.2. | Химические методы | 650 |
| 20.3. | Методы получения нанокомпозитов | 655 |
| 20.3.1. | Термопластичные полимеры | 655 |
| 20.3.2. | Реактопласти | 658 |
| 20.4. | Характеристики и механизмы износостойкости | 665 |
| 20.4.1. | Влияние размера и концентрации наполнителя | 667 |
| 20.4.2. | Трибохимия..... | 672 |
| 20.4.3. | Влияние поверхностной модификации наночастиц наполнителя | 674 |
| 20.5. | Выводы и перспективы | 679 |
| 20.6. | Благодарность..... | 680 |
| | Литература | 680 |

Предисловие редактора перевода

Наноиндустрия является принципиально новой отраслью промышленности не только в нашей стране, но и за рубежом. Следует обратить особое внимание на тот факт, что появление на рынке нанопродукции получило во всем мире практически мгновенный отклик. За последнее десятилетие количество научных публикаций в этой области существенно превышает публикации по всем прочим направлениям развития науки вместе взятые. Такой повышенный научный интерес связан с широчайшими областями применения и колоссальными возможностями, которые открывают перед человечеством наноматериалы и нанотехнологии. Будучи реализованными, свойства наноматериалов найдут широчайшее применение во всех отраслях промышленности, в медицине, сельскохозяйственном производстве, охране и восстановлении окружающей среды. Следует обратить внимание на то, что далеко не все свойства наноматериалов в настоящее время полностью реализованы и вопросов в этой области пока гораздо больше, чем ответов на них.

Одной из особенностей наноиндустрии, независимо от конкретных свойств используемых материалов и технологий, является общность структурных взаимодействий на границах различных фаз. Изучению этого фундаментального явления посвящено огромное количество публикаций. Кроме общей теоретической базы общность интересов среди ученых самых различных областей также связана с общими задачами, решение которых интересно исследователям самых различных областей. Приведу короткий перечень тем, которые интересны практически всем:

- нанопористые мембранны и фильтры;
- нанопреобразователи тепловой энергии в электрическую;
- датчики физических величин;
- носители информации и элементы памяти сверхвысокой плотности и т. д.

Справедливости ради необходимо отметить, что нанометровые объекты были хорошо известны не только в прошлом, но и в позапрошлом веке. Просто ранее коллоидные системы не относили к нанообъектам, также как и гетерогенные катализаторы, которые традиционно имели наночастицы на поверхности носителей. В химии высокомолекулярных соединений традиционно оперировали понятием «надмолекулярное образование», или «надмолекулярная структура», которые также имеют наноразмерность и сейчас их относят к нанообъектам.



Выделение наноиндустрии в самостоятельную отрасль промышленности произошло относительно недавно, только в последнее десятилетие XX века, и связано это со значительными успехами в области исследования нанообъектов (в первую очередь, это вызвано развитием туннельной и сканирующей микрометрии) и с возникновением новых наноматериалов и нанотехнологий. За очень небольшой временной отрезок в различных странах учеными одновременно были синтезированы целые классы новых материалов на основе супрамолекулярных гибридных органических и неорганических полимеров.

Сегодня в России в сфере практического применения наноматериалов существует огромная проблема с инженерно-техническими кадрами. Эта проблема еще больше усугубляется отсутствием квалифицированных в области наноиндустрии преподавателей и отсутствием учебной и методической литературы. То есть, с одной стороны, мы имеем на сегодня избыток литературы, как отечественной, так и зарубежной, по наноиндустрии. Эти книги представлены различными издательствами и чаще всего представляют собой материал рекламно-популярного характера. Основное содержание такой литературы состоит из перечисления перспектив, бесконечно далеких от сегодняшнего уровня развития промышленности. С другой стороны, есть и иная крайность, к которой относится специализированная научная литература, направленная на разработку теоретических основ нанотехнологий. Как правило, в таких монографиях речь идет о различных типах кластерных моделей без четкого описания, для каких случаев они могут использоваться и какие конкретные результаты могут быть получены.

Таким образом, подавляющее большинство технической литературы относится либо к группе примитивно популярных учебников, предназначенных для школьников и студентов младших курсов, либо они написаны очень сложным языком, с безумным количеством формул, за которыми нет понятного физического смысла и которые предназначены для очень небольшой группы специалистов.

Предлагаемая вашему вниманию книга является уникальной, поскольку она написана очень простым (не стоит путать с простенъким) языком и в то же время содержит огромное количество уникальной, ранее нигде не опубликованной практически полезной информации. Книга очень хорошо структурирована, в ней легко ориентироваться и, несмотря на сравнительно небольшие размеры отдельных глав, в ней содержится уникальный количественный экспериментальный материал.

В России одной из наиболее проработанных областей науки, в которой наноматериалы и нанотехнологии получили широкое практическое применение, является трибология. Речь идет о различных технологиях



ремонта и восстановления, и продукция российских ученых в этом направлении успешно конкурирует не только на внутреннем, но и на внешнем рынке. В книге одна из глав посвящена проблемам создания безызносных материалов, и она будет интересна как специалистам, так и широкому кругу читателей, поскольку в ней изложены не только фундаментальные основы создания материалов с такими свойствами, но и имеется большое количество практических рекомендаций.

Книга построена по принципу — одна глава — одно направление в создании и развитии нового класса наноматериалов. Такой принцип классификации материала очень удобен, поскольку позволяет специалистам легко выбирать для себя интересующий материал. Для каждого класса рассмотренных наноматериалов в книге достаточно подробно рассмотрены используемые методы их исследования.

Необходимо отметить, что нанометрология является одним из наиболее слабых мест подавляющего большинства публикаций, поскольку в них отсутствует материал, подтверждающий достоверность полученных результатов. Это связано с тем, что снимки структур, которые традиционно приводятся как подтверждение того факта, что рассматриваемый материал является нанообъектом, во многом зависят от используемых методов и особенностей оборудования. В данной книге вопросам нанометрологии уделено много внимания, и авторы не только указывают на преимущества того или иного метода исследования, но и не меньшее внимание уделяют их недостаткам, указывая, в каких случаях одни и те же результаты могут быть по-разному истолкованы. В книге приведено большое количество примеров, как могут быть истолкованы те или иные результаты, и для каждого из рассмотренных методов приведены ограничения по их возможностям.

Благодаря этой книге отечественные специалисты смогут найти решения многих междисциплинарных проблем не только в области физической и колloidной химии, но и в области химии силикатов, химии высокомолекулярных соединений и др.

Каждая глава книги написана как полностью самостоятельный раздел, и специалисты могут читать ее в любой, удобной им последовательности.

Я благодарна сотрудникам издательства «Техносфера», которые сделали возможным ознакомить отечественных специалистов с последними достижениями зарубежных ученых в области создания принципиально новых классов наноматериалов.

Наталья Баурова, д.т.н.

Предисловие

Полимерные нанокомпозиты представляют собой двухфазные системы, содержащие полимерную матрицу и наполнитель, наноразмерный как минимум в одном измерении. Наполнители могут быть одномерными (нанотрубки и нановолокна), двухмерными (слоистые минералы, например, глины) или трехмерными (наполнители со сферической формой поверхности). В течение последнего десятилетия нанокомпозитам уделяется повышенное внимание как академической, так и отраслевой науки благодаря таким важнейшим механическим свойствам, как хорошие деформационные свойства и упругость одновременно с повышенной прочностью даже при малом количестве нанодобавок. Причина этого заключается том, что у нанодобавок существенно больше отношение площади поверхности к объему по сравнению с микро- и макродобавками. В числе других отличительных свойств полимерных нанокомпозитов — газонепроницаемость, огнестойкость, стойкость к износу и механическим повреждениям, а также улучшенные оптические, магнитные и электрические свойства.

Эта книга включает в себя фундаментальные и прикладные исследования, связанные с нанокомпозитами на полимерной основе, и знакомит с возможными направлениями дальнейших разработок нанокомпозитов. В книге две основные части. Часть I содержит двенадцать глав, которые полностью посвящены полимерным нанокомпозитам, содержащим в качестве добавок слоистые силикаты (глины). В качестве полимерных матриц используются многие термопласти, реактопласти и эластомеры, например, полиамид (глава 1), полипропилен (глава 4), полистирол (глава 5), полибутилентерефталат (глава 9), полиэтилакрилат (глава 6), эпоксидная смола (глава 2), биоразлагаемые полимеры (глава 3), водорастворимые полимеры (глава 8), акриловые фотополимеры (глава 7) и каучуки (глава 12). Помимо синтеза и структурных характеристик глинополимерных нанокомпозитов рассматриваются такие их уникальные физические свойства, как огнестойкость (глава 10) и высокая стойкость к проницаемости газов и жидкостей (глава 11). Кроме этого, большое внимание уделяется процессам кристаллизации глинополимерных нанокомпозитов, а также особому влиянию химической совместимости полимера и глины на дисперсию последней в нанокомпозите.

Часть II состоит из восьми глав и посвящена самым последним разработкам полимерных нанокомпозитов с использованием таких нанодобавок, как углеродные нанотрубки и наночастицы графита, а также другим элементоорганическим гибридным системам. С момента своего открытия в 1991 году углеродные нанотрубки привлекают к себе огромное внимание



ние благодаря своим исключительным свойствам — высоким значениям упругости, прочности при изгибе, электро- и теплопроводности, химической и термической стабильности, а также способности к адсорбции. В главах 13 и 14 углеродные нанотрубки рассматриваются как средство увеличения прочности материала. В 13-й главе рассматриваются механические свойства и долговечность композитов на основе углеродных трубок и эпоксидной смолы, в главе 14 — производство и возможные области использования нанокомпозитов, созданных с использованием углеродных трубок в качестве волокна и кристаллов углерода-60 (фуллерена) в качестве матрицы.

Три главы (15, 17, 19) полностью посвящены функциональным полимерным нанокомпозитам. Производство полимерных нанокомпозитов, наполненных функциональными наночастицами для достижения специальных свойств, рассматривается в главе 15, синтез и характеристики магнитных полимерных нанокомпозитов — в главе 17, а электро- и теплопроводящие графитополимерные нанокомпозиты — в главе 19. Износостойкость полимерных нанокомпозитов, усиленных различными наночастицами, исследуется в главе 20. В этой главе изучается влияние различных способов поверхностной обработки наночастиц на износостойкость. В дополнение к этому, в главе 16 показаны последние достижения в области поверхностной модификации наночастиц карбоната кальция (CaCO_3) и создания полимерных нанокомпозитов на их основе, что позволяет существенно изменить плотность и прочность. Нанокомпозиты на основе фенолоальдегидной смолы и силикатов, синтезируемые методом золь-гель процесса, описываются в главе 18.

Мы хотели бы выразить нашу искреннюю признательность всем авторам за их ценный вклад, а также рецензентам за их критические замечания. Особая благодарность выражается Фрэнсису Доддсу, Гвен Джонс, Мелани Коттерелл и Эмме Пирс из Вудхед Паблишинг Лимитед, а также Аманде Макфарлайн из Макфарлайн Продакшн Сервисез за сотрудничество, предложения и советы на всех этапах организации, подготовки и издания этой книги.

Ю-Винг Май
Жонг-Жен Ю
Сидней, Австралия

ЧАСТЬ I

СЛОИСТЫЕ СИЛИКАТЫ

ГЛАВА I

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОВ И ГЛИНЫ

М. Като, А. Усуки
Центральные лаборатории
исследований и развития
Тойота Инкорпорейтед, Япония

I.I. Введение

Типичный полимерный композит — это двухфазная система, состоящая из полимера и наполнителя. Поскольку введение наполнителей является традиционным методом, позволяющим устраниить некоторые недостатки

конкретных полимеров, данный способ модификации изучался длительное время, и его прикладные аспекты хорошо известны. Армирующие материалы, такие как «рубленное волокно», часто используются качестве наполнителя для термопластичных полимеров с целью улучшения их механических и термомеханических свойств. Полиамид (нейлон) является термопластичным полимером, а стекловолокно и углеволокно используются как армирующие материалы. Наполнитель, обычно микронных размеров, интегрируется в связующее и позволяет в широком диапазоне модифицировать свойства композитных материалов. Полимерная матрица и наполнитель связаны друг с другом слабыми межмолекулярными взаимодействиями, химические взаимодействия между ними возникают редко. Если бы армирующий материал в композите мог быть диспергирован на молекулярном (нанометрическом) уровне и образовывал бы с матрицей химические связи, тогда могли бы быть достигнуты значительно более высокие показатели механических свойств или даже получены принципиально новые свойства. В этом и состоят основные цели исследований по полимерным нанокомпозитам. Для достижения этих целей в качестве материала наполнителя предложены глинистые минералы (монтмориллонит, сапонит, гекторит и др.). Слой силикатного глинистого минерала имеет толщину около 1 нм и состоит из чешуек примерно 100 нм шириной, представляя собой, таким образом, наполнитель с очень высоким соотношением линейных размеров. Для сравнения, стекловолокно диаметром 13 мкм и длиной 0,3 мм в $4 \cdot 10^9$ раз больше типичного силикатного слоя. Другими словами, при равномерной дисперсии одного и того же объема стекловолокна и силиката будет, по грубым оценкам, превосходство силиката по числу частиц порядка 10^9 , а по площади в еще гораздо более высокой степени.

Гибридный найлон-6 (ГН6Г — гибрид найлона-6 и глины) был изначально разработан Усуки и его коллегами и стал первым полимерным нанокомпозитом, получившим практическое применение. С 1990 года, когда он был впервые использован, появились многочисленные исследования и аналитические материалы. В этой главе будут описаны детали, связанные с нанокомпозитом ГН6Г и другими нанокомпозитами на основе нейлона и глины.

1.2. Гибрид найлона-6 и глины (ГН6Г)

Гибрид найлона-6 и глины (ГН6Г) синтезируется методом «интеркаляции мономера», при котором глина сначала подвергается ионному обмену с использованием органического соединения с целью интеркаляции мономера в ее слои. Мономеры, формирующие интеркалированный слой, образу-

ют полимеризованный промежуточный слой. Суть метода в следующем. Найлон-6 производится полимеризацией с разрывом колец ϵ -капролактама. Она может происходить в присутствии глины, после того как ϵ -капролактам интеркалируется в свободном объеме между слоями глины, благодаря чему силикатные слои равномерно диспергируются в матрице найлона-6. Уску и его коллеги выяснили, что органофильная глина, подвергнутая ионному обмену с помощью 12-аминододекановой кислоты, может поглощаться расплавленным ϵ -капролактамом частицами с изначальным размером от 1,7 до 3,5 нм. Далее ϵ -капролактам полимеризовался в межслойном свободном объеме глины, а силикатные слои диспергировались в матрице найлона-6, давая гибрид найлона-6 и глины (ГН6Г). Это первый образец промышленного полимерного нанокомпозита на основе глины. Схематическое изображение процесса такой полимеризации показано на рис. 1.1.

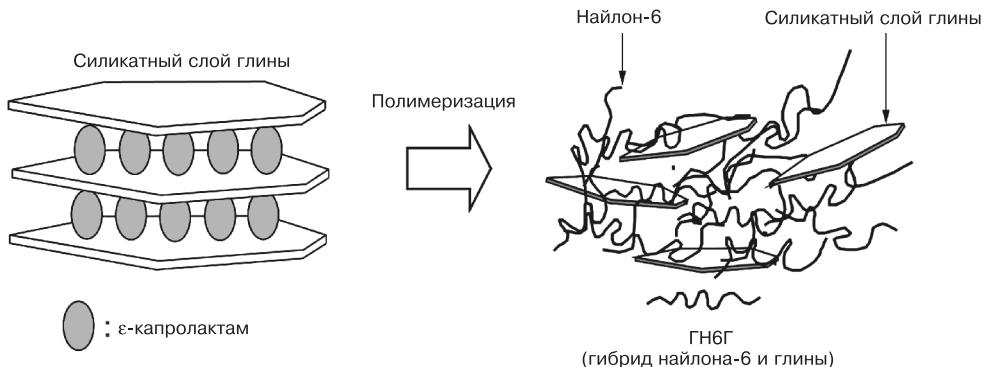


Рис. 1.1. Схематическая диаграмма полимеризации ГН6Г

Упругие характеристики такого композита по отношению к найлону-6 возросли в 1,5 раза, температура деформации увеличилась с 65 °С до 140 °С, а стойкость к проницаемости по отношению к газам удвоилась уже при низком содержании (2%) глины.

1.3. Синтез гибрида найлона-6 и глины (ГН6Г)

1.3.1. Обработка глины и расщепление ее мономером

Если монтмориллонит, содержащий между своими слоями ионы натрия, диспергировать в воде, его силикатные слои равномерно увеличиваются. Если добавить к этой водной смеси соль алкиламмония, ионы алкиламмония заменяют ионы натрия. В результате этой реакции обмена возникает

оргanoфильная глина, в которой ионы алкиламмония интеркалированы между слоями. Поскольку силикатные слои глины заряжены отрицательно, они формируют ионные связи с интеркалированными ионами алкиламмония. Изменяя длину и тип алкильной цепи, можно влиять на гидрофильность/гидрофобность и другие характеристики органофильной глины и таким образом модифицировать ее поверхность.

Для синтеза найлона-6 в межслойном свободном объеме глины с помощью ее поверхностной модификации и интеркаляции мономеров разработана новая технология смешения. Органофильный материал, используемый при этой технологии, должен отвечать следующим требованиям:

1. На одном конце цепи должны присутствовать ионы аммония, чтобы он мог взаимодействовать с глиной путем ионной связи.
2. Наличие карбоксильной группы (-COOH) на другом конце цепи для реакции с ε-капролактамом, мономером найлона-6, для разрыва кольца и полимеризации.
3. Наличие промежуточной полярности, чтобы ε-капролактам мог быть интеркалирован между силикатными слоями.

Установлено, что 12-аминододекановая кислота ($H_2N(CH_2)_{11}COOH$) отвечает всем этим требованиям.

Репрезентативный метод приготовления органофильной глины с использованием 12-аминододекановой кислоты и метод расщелушивания органофильтральной глины ε-капролактамом заключается в следующем:

С помощью гомомиксера 300 г монтмориллонита равномерно диспергированы в 9 литрах деионизированной воды при 80 °C. 154 г 12-аминододекановой кислоты и 72 г соляной кислоты растворены в 2 литрах деионизированной воды при 80 °C. Этот раствор добавляется к водной суспензии монтмориллонита и перемешивается в течение пяти минут. Смесь профильтровывается для сбора агрегатных частиц, которые дважды промываются водой при 80 °C и высушиваются методом заморозки. Таким образом, органофильтральная глина получена в виде тонкого белого порошка, получившего название «12МТ».

12МТ и ε-капролактам в соотношении 1 : 4 тщательно перемешиваются в ступке, а затем высушиваются и дегидратируются в течение 12 ч. в вакуумном экскаторе, содержащем пентоксид фосфора. Полученные образцы на один час помещены в термическую ванну с постоянно поддерживаемой температурой 100 °C для поглощения 12МТ ε-капролактамом. Потом они подвергаются измерениям методом рентгено-лучевой дифракции при 25 °C и 100 °C. Установлено, что при разных температурах наблюдаются две четко выделяемые степени расщелушивания: межслойное расстояние 3,15 нм при 25 °C и 3,87 нм при 100 °C, а в образ-

це, полученном при 100 °C, молекулы е-капролактама интеркалированы между слоев.

1.3.2. Синтез нанокомпозита на основе нейлона и глины

Типичный метод синтеза глины ГН6Г, содержащей 5 частей 12МТ заключается в следующем: 509 г е-капролактама, 29,7 г 12МТ (в примерно 300 г воды) и 66 г 6-аминокапроновой кислоты помещаются в трехлитровый разъемный сосуд с мешалками и дегазируются с использованием азота. Затем эти сосуды погружаются в маслянную ванну, где производится перемешивание при 250 °C в проходящем потоке газообразного азота в течение шести часов для полимеризации е-капролактама. Вода отводится из сосудов по мере дистилляции в течение половины процесса. Полимеризация останавливается, когда нагрузка на мешалки возрастает до определенного уровня.

После охлаждения сосудов агрегированный полимер извлекается из них и измельчается в порошок. Потом он трижды промывается водой при 80 °C для удаления не среагировавших мономеров и олигомеров, не прошедших реакцию до конца. Наконец, агрегаты высушиваются в течение 12 ч. при 80 °C в вакууме до получения ГН6Г. В этой главе доли содержания 12МТ выражены в процентах, а разновидности ГН6Г с разным содержанием 12МТ называются ГН6Г2, ГН6Г5, ГН6Г70 и т. д. для 2-, 5- и 70%-ного содержания глины соответственно.

1.4. Характеристика ГН6Г

На рис. 1.2 показаны некоторые спектры рентгенолучевой дифракции. В случаях с ГН6Г70 и ГН6Г50 наблюдается четкий пик, показывающий межслойное расстояние, характерное для частиц монтмориллонита уровня d (001). Однако для ГН6Г30 и ГН6Г15 пик является слабым и имеет дугообразную форму. Для ГН6Г2, ГН6Г5 и ГН6Г8 в измеряемом диапазоне пика не наблюдается. Для вычисления межслойного расстояния верхняя точка изгиба каждого дугообразного участка определяется как пик для d (001). Результаты этих расчетов отражены в табл. 1.1.

На рис. 1.3 показаны поверхности ГН6Г и ГН6ГК, полученные формовкой под давлением. ГН6ГК (Nylon 6-Clay Composite, композит на основе нейлона-6 и глины) — композитный материал, который специально приготовлен для сравнения с ГН6Г. Он получен смешением в расплаве при 250 °C неподготовленного натрий-монтмориллонита и нейлона-6 с помощью двухшнекового экструдера. Поверхность отформованного под

давлением образца ГН6Г является гладкой, в то время как на поверхности отформованного образца ГН6ГК видны агломераты глины размерами в миллиметровом диапазоне. Помимо этого, при повторном расплавлении отформованного под давлением ГН6ГК наблюдается множество пузырьков. Это объясняется присутствием воды в натрий-монтмориллоните.

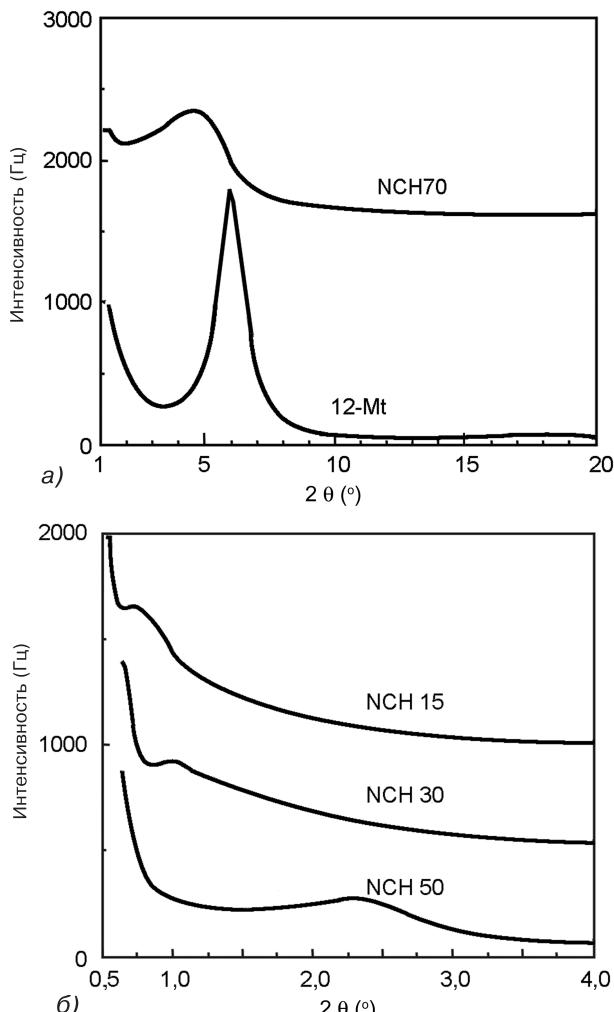


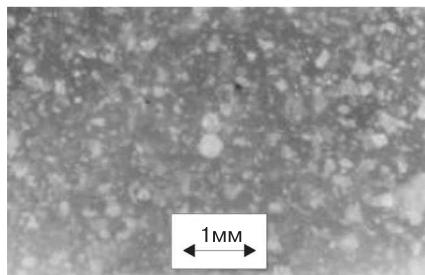
Рис. 1.2. Рентгенограммы ГН6Г70 и 12МТ (а);
Рентгенограммы ГН6Г15, 30 и 50 (б)

Для более точного наблюдения диспергированных силикатных слоев в ГН6Г полученный формовкой под давлением образец ГН6Г исследован с помощью трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) под сильным увеличением. Результаты этих наблюдений показаны на рис. 1.4.

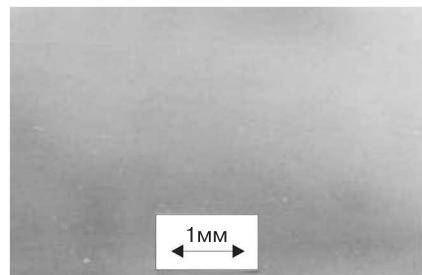
Хорошо видно, что силикатные слои в поперечном сечении имеют вид темных волокон, причем они равномерно диспергированы в матрице нейлона-6 на молекулярном уровне. Также установлено, что измерения межслойных расстояний, сделанные с помощью рентгенолучевой дифракции, с высокой точностью подтверждаются данными ТЭМ.

Таблица 1.1. Межслойное расстояние в разных образцах ГН6Г

| Образец | Содержание глины (%) | Межслойное расстояние по данным рентгено-лучевой дифракции |
|----------|----------------------|--|
| ГН6Г2 | 1,5 | – |
| ГН6Г5 | 3,9 | – |
| ГН6Г8 | 6,8 | – |
| ГН6Г15 | 13,0 | 12,1 |
| ГН6Г30 | 26,2 | 6,0 |
| ГН6Г50 | 42,8 | 4,4 |
| ГН6Г70 | 59,6 | 2,6 |
| 12МТ | 78,7 | 1,7 |
| Нейлон-6 | 0 | – |



ГН6ГК (содержание глины: 5%)



ГН6Г (содержание глины: 4,2%)

Рис. 1.3. Вид поверхностей ГН6Г и ГН6ГК

Рис. 1.4. Снимок ТЭМ участка ГН6Г10



100 нм

Отношение между межслойным расстоянием ds в силикатных слоях и количеством 12МТ в ГН6Г может быть определено следующим образом. Если отношение количества найлона-6 к количеству 12МТ обозначить R , верно следующее уравнение (1.1):

$$R = \rho_n \cdot (ds - t) / \rho_c \cdot t, \quad (1.1)$$

где R — пропорция найлон-6/12МТ (г/г), ρ_n — плотность найлона-6 (1,14 г/см³), ρ_c — плотность 12МТ (1,9 г/см³), а t — межслойное расстояние в 12МТ (1,72 нм). Подставив соответствующие числовые показатели в уравнение (1.1), Усуки и его коллеги получили:

$$ds = 2,87R + 1,72. \quad (1.2)$$

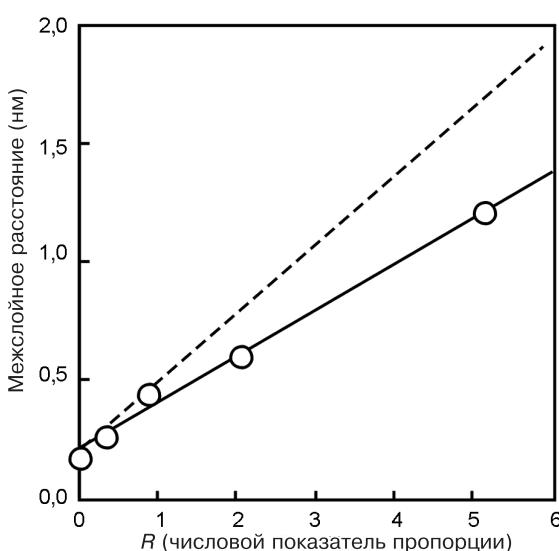


Рис. 1.5. Отношение между пропорцией R (найлон-6/12МТ) и межслойным расстоянием (ds). Сплошная линия: экспериментально измеренные показатели; пунктируя линия: показатели, вычисленные с помощью уравнения (1.2)

Рис. 1.5 характеризует показатели ds , вычисленные с помощью уравнения (1.2), а также результаты экспериментальных измерений, которые несколько ниже вычисленных величин. Эти результаты говорят о том, что силикатные слои диспергированы в найлоне-6. Тот факт, что результаты фактических измерений и результаты вычислений разнятся, свидетельствует о наличии нейлона не только внутри, но и снаружи слоев. Показатель pi , отношение количества нейлона снаружи силикатных слоев к общему количеству нейлона снаружи и внутри слоев, может быть вычислен с помощью уравнения (1.3):

$$pi = (d_0 - 1/ds - 1) \times 100, \quad (1.3)$$

где d_0 — наблюдаемое межслойное расстояние, ds — межслойное расстояние, вычисленное на основе уравнения (1.2), а толщина силикатного слоя принята за 1.

Показатель ri для ГН6Г15 составил 73,0%, а для ГН6Г70 — 97,6%, т. е. этот показатель возрастал с увеличением количества 12МТ. Это говорит о том, что 12МТ инициировал полимеризацию ε-капролактама, так что большая часть нейлона полимеризована между слоями 12МТ.

В табл. 1.2 показаны результаты измерений количества монтмориллонита и количества функциональных групп $-NH_2$ и $-COOH$ в каждом образце ГН6Г. На рис. 1.6 показано количество молекул каждой функциональной группы, соответствующее определенному количеству монтмориллонита. С увеличением количества монтмориллонита количество карбоксильных групп растет практически линейно, в то время как количество аминогрупп остается неизменным. К тому же, количество карбоксильных групп намного превышает количество аминогрупп в каждом образце ГН6Г. Причина этого заключается в том, что некоторые аминогруппы, расположенные на концах молекул нейлона, соединяются с силикатными слоями монтмориллонита, образуя ионы аммония.

Таблица 1.2. Результаты анализа содержания концевых функциональных групп в ГН6Г

| | Содержание глины (%) | C _{NH₂} | C _{COOH} | Mn согласно количеству C _{COOH} (10 ³) |
|----------|----------------------|--|-------------------|---|
| | | На основе анализа концевых групп (10 ⁻⁵ Экв./г) | | |
| ГН6Г2 | 1,5 | 3,85 | 5,69 | 17,2 |
| ГН6Г5 | 3,9 | 4,86 | 9,49 | 10,0 |
| ГН6Г8 | 6,8 | 6,70 | 14,4 | 6,34 |
| ГН6Г15 | 13,0 | 8,04 | 22,9 | 3,80 |
| ГН6Г30 | 26,2 | 12,6 | 44,3 | 1,66 |
| ГН6Г50 | 42,8 | 12,1 | 70,6 | 0,81 |
| ГН6Г70 | 59,6 | 6,64 | 86,7 | 0,466 |
| 12МТ | 78,7 | — | — | (0,216) ^a |
| Найлон-6 | 0 | 5,69 | 5,41 | — |

^a Молекулярная масса 12-аминодекановой кислоты.

Если содержание монтмориллонита обозначить Wm (%), количество аммонийных групп в ГН6Г C_{NH3+} (моль/г) может быть вычислено на основе соответствия между способностью монтмориллонита к катионному обмену (СКО) и количеством аммонийных групп, как видно из уравнения (1.4):

$$C_{NH3+} = Wm \times SEC / 100. \quad (1.4)$$

В этом уравнении СКО принята за $1,2 \cdot 10^{-3}$ Экв./г. Пропорциональные соотношения между амино-, карбоксильными и аммонийными группами

определяются из соотношения между азотными и углеродными концевыми функциональными группами молекул найлона-6 согласно уравнению (1.5):

$$C_{\text{NH}_3^+} + C_{\text{NH}_2} = C_{\text{COOH}}, \quad (1.5)$$

где C_{NH_2} — количество аминогрупп (моль/г), а C_{COOH} — количество карбоксильных групп (моль/г). Таким образом, уравнение (1.6) может быть выведено из уравнений (1.4) и (1.5) в следующем виде:

$$C_{\text{NH}_3^+} = C_{\text{COOH}} - C_{\text{NH}_2} = W_m \times (1,2 \cdot 10^{-5}). \quad (1.6)$$

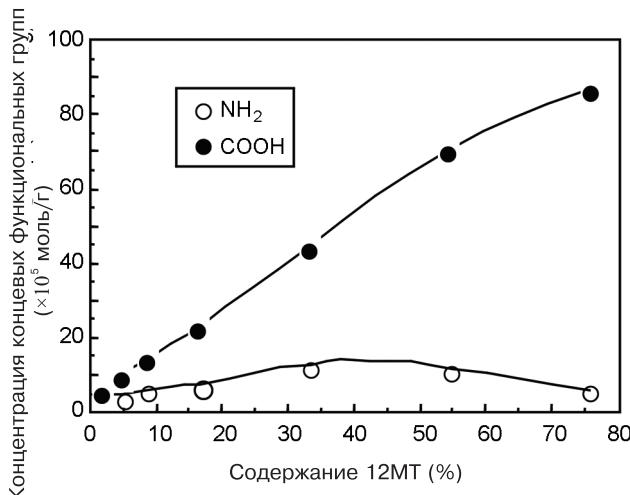


Рис. 1.6. Соотношение между содержанием 12МТ и концентрацией концевых функциональных групп

Таблица 1.3. Расчетное количество анионных частиц глины и наблюдаемые показатели $C_{\text{COOH}}-C_{\text{NH}_2}$

| | $C_{\text{NH}_3^+}$ | $C_{\text{COOH}}-C_{\text{NH}_2}$ (10^{-5} экв./г) |
|--------|---------------------|--|
| ГН6Г2 | 1,79 | 1,84 |
| ГН6Г5 | 4,64 | 4,60 |
| ГН6Г8 | 8,09 | 7,69 |
| ГН6Г15 | 15,5 | 14,9 |
| ГН6Г30 | 31,2 | 31,7 |
| ГН6Г50 | 50,9 | 58,5 |
| ГН6Г70 | 70,9 | 80,1 |

числена на основе количества концевых карбоксильных групп C_{COOH} и содержания монтмориллонита W_m согласно уравнению (1.7):

В табл. 1.3 приведены показатели, вычисленные с помощью уравнения (1.6), и экспериментально полученные показатели ($C_{\text{COOH}}-C_{\text{NH}_2}$). Как видно из таблицы, значения и тех и других весьма близки. Это говорит о том, что азотные окончания молекул найлона-6 превращаются в аммонийные группы, и эти ионы аммония связываются с ионами слоев монтмориллонита. Средняя молекулярная масса (M_n) найлона-6 определяется как обратная величина от молярного содержания на грамм найлона-6. Средняя молекулярная масса M_n найлона-6 в ГН6Г может быть вы-

$$Mn = 1/\{C_{COOH}[100/(100 - Wm)]\}. \quad (1.7)$$

В табл. 1.2 показаны результаты вычислений на основе этого уравнения. Молекулярная масса уменьшается по мере увеличения содержания 12МТ. Если считать карбоксильные группы 12МТ единственными активными частицами, а процесс полимеризации проходящим без побочных реакций, молекулярная масса Mn может быть выражена уравнением (1.8):

$$Mn - 216 = (1/Cm) \times ((1 - f)/f) \times p, \quad (1.8)$$

Где См — количество карбоксильных групп в 12-Мт ($9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/г), f — процентное содержание 12МТ, p — степень преобразования капролактама (%), а 216 — молекулярная масса 12-аминододекановой кислоты, г/моль.

Поскольку $(1 - f) \cdot p/f = R$, уравнение (1.8) может быть выражено в следующем виде:

$$Mn = (1,04 \times 10^3) \times R + 216. \quad (1.9)$$

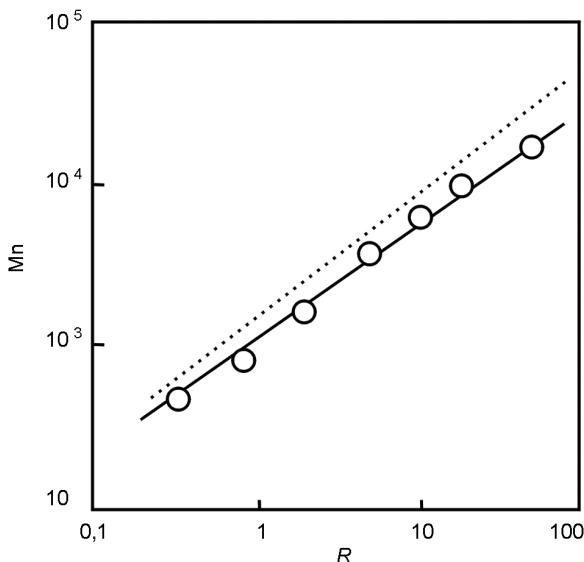


Рис. 1.7. Зависимость между пропорцией найлон-6/12МТ (R) и молекулярной массой (Mn). Сплошная линия: экспериментальные данные; пунктирная линия: теоретические значения, вычисленные на основе уравнения (1.9)

Показатели Mn , полученные с помощью уравнения (1.9), и результаты экспериментальных исследований показатели Mn показаны на рис. 1.7.

Угол наклона линии для измеренных показателей Mn меньше, чем линии для вычисленных показателей. Это означает, что в 12МТ в процессе

полимеризации присутствуют, помимо карбоксильных функциональных концевых групп, другие активные частицы, а именно: небольшое количество воды.

1.5. Кристаллическая структура ГН6Г

1.5.1. Лабораторные (контрольные) образцы для анализа кристаллической структуры

С боковой поверхности образцов ГН6Г и найлона-6 (толщиною 3 мм каждый) в центральной части сделан продольный соксок глубиной 0,5 мм. С поверхности других образцов ГН6Г и найлона-6 сделан соксок на глубину 1 мм. Снимки рентгенолучевой дифракции этих образцов сделаны с использованием камер Лауэ. Для изучения ориентации кристаллов поверхность и внутреннее пространство лабораторных образцов подвергнуты рентгенолучевому дифракционному фотографированию в трех взаимно перпендикулярных ракурсах: сквозном, боковом и торцом.

Интенсивность рентгенолучевой дифракции этих образцов также измерена в режиме отражения. Спектры рентгенолучевой дифракции, соответствующие определенной толщине образцов, измерялись после выскабливания их поверхности до нужной глубины. Этот процесс выскабливания и спектральных замеров повторялся до получения показателей рентгенолучевого дифракционного спектра для каждой заданной толщины.

1.5.2. Ориентация силикатных слоев в ГН6Г

На рис. 1.8 изображены фотографии рентгенолучевой дифракции поверхности и внутреннего пространства ГН6Г. На рис. 1.9 — снимки рентгенолучевой дифракции найлона-6. Сквозной ракурс означает, что дифракционный снимок сделан при проникновении рентгеновских лучей перпендикулярно плоскости отлитого образца. Боковые снимки сделаны при прохождении рентгеновских лучей параллельно плоскости образца и перпендикулярно направлению сделанной выемки, а также течению расплава при отливке. Торцевые фотографии сделаны при проникновении рентгеновских лучей с торца, параллельно поверхности. Эти ракурсы схематически проиллюстрированы на рис. 1.8 и 1.9. На этих рисунках оси x и y представляют собой перпендикулярное и параллельное к плоскости образца направления, а y и z — перпендикулярное и параллельное направлению течения расплава при отливке.

В торцевых и боковых рентгенограммах как поверхности, так и внутреннего пространства ГН6Г наблюдается четкая линейная дифракция в горизонтальном направлении (x -направление), свидетельствующая о том,

что силикатные слои ориентированы параллельно плоскости отлитого образца. И на поверхности, и внутри ГН6Г внутренняя линия торцевого ракурса несколько расширяется в направлении азимутального угла. Это означает, что ориентация силикатных слоев внутри ГН6Г менее упорядочена, чем на поверхности.

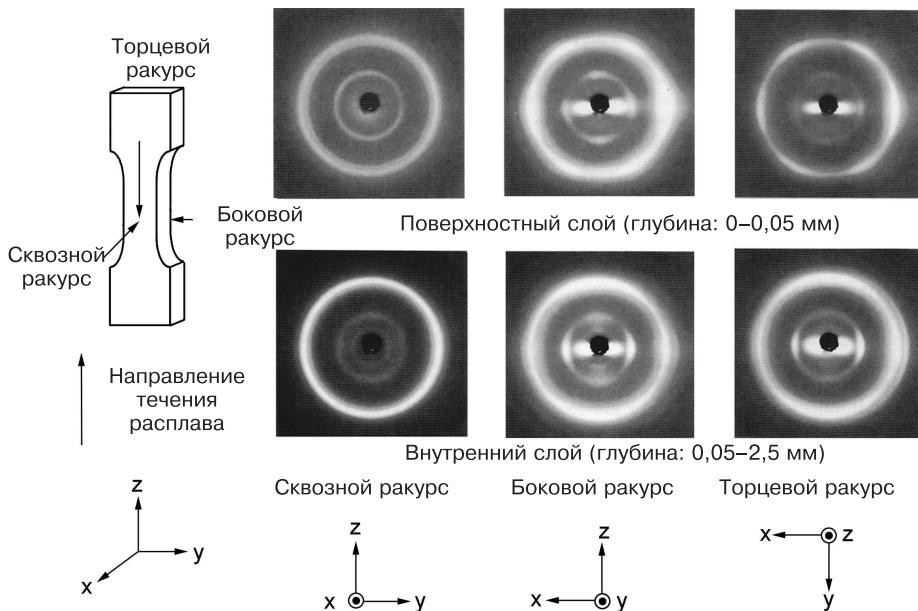


Рис. 1.8. Снимки рентгенодифракции поверхности и внутреннего пространства отлитого под давлением образца ГН6Г толщиной 3 мм. Поверхностный и глубокий слои равнозначны глубине 0–0,5 и 0,5–2,5 мм от поверхности образца соответственно. Дифракционные снимки сделаны в сквозном, боковом и торцевом ракурсах при направленности рентгеновского луча на образец ГН6Г в направлениях x , y и z соответственно

Замеры рассеивания рентгеновских лучей в поверхностных слоях проводились в направлении x в боковом ракурсе. Спектр дифракции, полученный в результате этих замеров, изображен на рис. 1.10. Сильный пик рассеивания ($2\theta = 25^\circ$) связан с наложением друг на друга кристаллических плоскостей γ -типа (020 и 110) в найлоне-6. С другой стороны, наклонный участок кривой между $2\theta = 4^\circ$ и 10° можно связать с четкой линейной дифракцией, даваемой силикатными слоями монтмориллонита. Яркая четкая линия в центре рис. 1.8 наблюдается при $2\theta = 10^\circ$, что практически равно уровню фона. Полученные значения угла 2θ можно объяснить в соответствии с гипотезой о том, что силикатные слои толщиной 1 нм расположены параллельно поверхности отлитого образца.

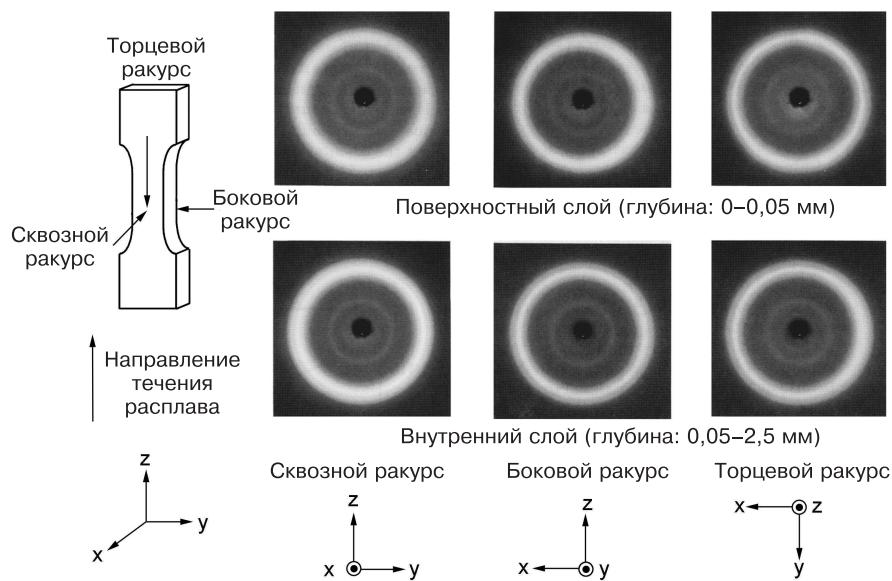


Рис. 1.9. Снимки рентгенодифракции поверхности и внутреннего пространства отлитого под давлением образца найлона-6 толщиной 3 мм

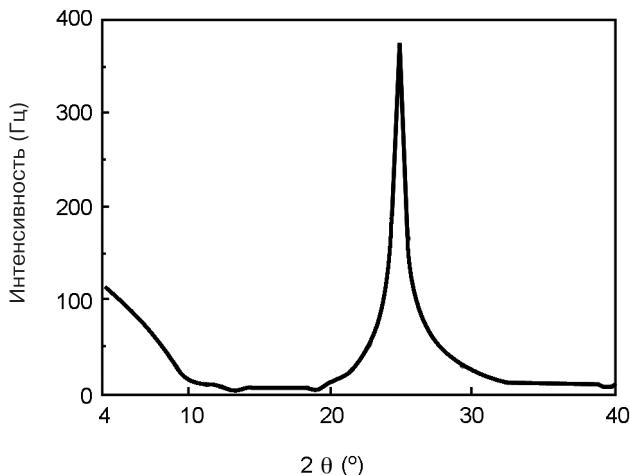


Рис. 1.10. Кривая интенсивности рентгенодифракции в направлении x в боковых ракурсах поверхностных слоев на рис. 1.8

Функция интенсивности $I(q)$ тонких слоев (толщиной d) пропорциональна их числу и экранируемой области в поперечном сечении:

$$I(q) = N n_e^2 [\sin(qd/2)/(qd/2)], \quad (1.10)$$

где q равно $4\pi \sin \theta / \gamma$, γ — длина волны рентгеновского луча, N — количество силикатных слоев, ориентированных параллельно поверхности

тестового образца в объеме, охваченном рентгеновским лучом, а n_e — количество электронов в силикатных слоях.

В уравнении (1.10) интенсивность рассеивания равна нулю, если считать $q = 2\pi/d$. Когда интенсивность рассеивания принимает критическое значение 2θ , справедливо следующее:

$$\theta = \arcsin(\gamma/2d). \quad (1.11)$$

Подставив 0,1790 нм вместо γ и 1 нм вместо d в уравнение (1.11), получим $2\theta = 10,3^\circ$, что практически соответствует результатам этого эксперимента. Это говорит о том, что в образце диспергированы силикатные слои толщиной 1 нм, т. е. мельчайшие отдельные слои (монослой).

Из уравнения (1.10) следует, что линейная дифракционная интенсивность пропорциональна количеству силикатных слоев, ориентированных параллельно поверхности контрольного образца. На рис. 1.11 показано отношение между интенсивностью I (4°) при $2\theta = 4^\circ$ и глубиной от поверхности образца ГН6Г.

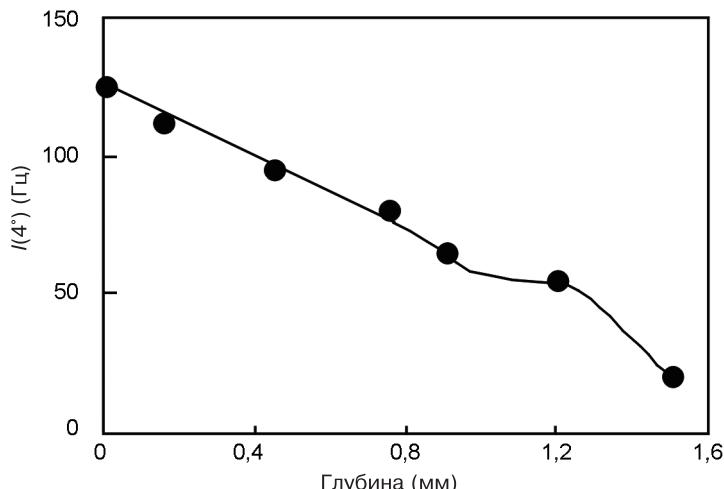


Рис. 1.11. Зависимость интенсивности рассеивания I (4°) дифракционной линии в результате расположения силикатных монослоев параллельно поверхности образца при угле рассеивания 4° от глубины относительно поверхности образца

Интенсивность I (4°) линейно снижается с увеличением глубины. При этом она становится практически постоянной между 0,8 и 1,2 мм, после чего продолжает снижаться. Это означает, что количество силикатных слоев, ориентированных параллельно поверхности отлитого образца, неуклонно снижается с ростом глубины. То есть флуктуации в расположении силикатных слоев по направлению течения расплава нарастают

с ростом глубины. Согласно снимку внутреннего пространства с торцевого ракурса на рис. 1.8, максимальная интенсивность такой флюктуации составляет $\pm 15^\circ$.

Более низкая интенсивность рассеивания вокруг центральной части отлитых образцов связывается с нарушениями ориентации, вызванными силикатными слоями, которые расположены по одной оси вдоль направления течения расплава.

1.5.3. Ориентация кристаллов найлона-6

Другие типы структур (кроме отражения от силикатных слоев), показанные на дифракционных фотографиях на рис. 1.8, напрямую связаны с кристаллами γ -типа в найлоне-6. Для γ -кристаллической структуры найлона-6 Брэдбери определил ряд констант кристаллической решетки. Используя эти константы, можно рассчитать параметры отдельных решеток с высокой точностью.

При расчетах использованы следующие константы кристаллической решетки: $a = 0,482$ нм, $b = 0,782$ нм и $c = 1,67$ нм (ось c — ось молекулярной цепочки). Хотя это константы в основном для моноклинных кристаллических систем, они пригодны и для приблизительных расчетов ромбических систем. На рис. 1.8 видны дугообразные отражения в боковом и торцевом ракурсах, в то время как кольцо Дебая – Шеррера наблюдается в сквозном ракурсе. Это свидетельствует о том, что кристаллы найлона-6 во внутреннем пространстве образца ГНБГ упорядочены относительно поверхности слоя. Из данных дифракции поверхностных слоев видно, что кристаллы найлона-6 расположены по одной оси и упорядочены в одной плоскости, так что поверхность с водородными связями (020) или зигзагообразная грань (110) углеродного каркаса ориентирована параллельно поверхности образца, в то же время оси молекулярных цепочек на поверхности расположены беспорядочно. С другой стороны, данные дифракции внутренних слоев являются разными: данные в торцевом ракурсе отличаются от данных в боковом ракурсе. Это можно объяснить, допустив, что молекулярные цепочки найлона-6 были ориентированы по одной оси с кристаллами, которые были перпендикулярны поверхности отлитого тестового образца или силикатным слоям. В пользу такого объяснения говорят следующие факты:

- отражения (002) при $2\theta = 12,3^\circ$ наблюдались в направлении x ;
- двойные отражения (020) и (110) при $2\theta = 25^\circ$ наблюдались в направлении z как в боковом, так и в торцевом ракурсах;
- двойные кольца Дебая – Шеррера (020) и (110), а также сильные отражения (002) не наблюдались в сквозном ракурсе.

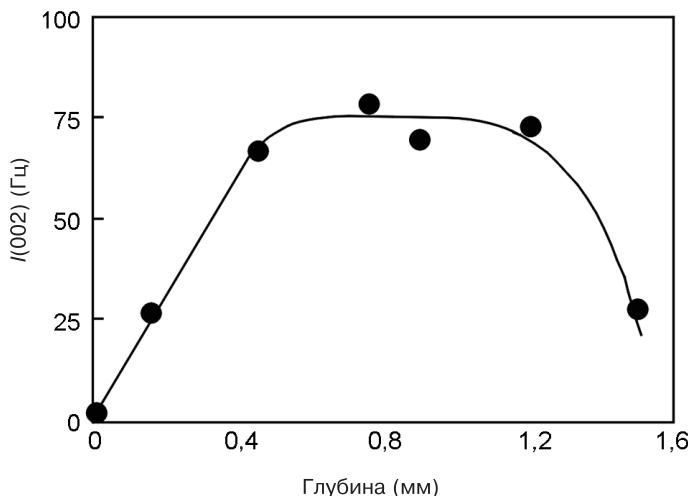


Рис. 1.12. Зависимость интенсивности $I(002)$ отражения (002) γ -найлона-6 от глубины относительно поверхности образца ГН6Г при прохождении рентгеновского луча в направлении y с измерением интенсивности рассеяния в направлении x

Изменения в ориентации кристаллов найлона-6 исследовались на поверхностях контрольных образцов, полученных методом отливки. Поведение интенсивности отражений (002) в зависимости от глубины относительно поверхности образца представлено на рис. 1.12. Интенсивность рассеяния в направлении x измерялась при прохождении рентгеновского луча в направлении y . С увеличением глубины интенсивность резко возрасла. Скорость роста интенсивности существенно замедляется на глубине 0,5 мм, и далее интенсивность оставалась постоянной до глубины 1,2 мм. После того как глубина превышала 1,2 мм, интенсивность резко падала в районе вокруг центра отлитого образца. Смена интенсивности на глубине 1,2 мм приблизительно соответствовала данным фотоснимков рентгено-лучевой дифракции на рис. 1.8. Оси молекулярных цепочек кристаллов, расположенных в поверхностном слое отлитого образца, параллельны его поверхности. Хотя в поверхностном слое они ориентированы беспорядочно, они меняли ориентацию по мере увеличения глубины, располагаясь перпендикулярно к поверхности образца. На глубине около 0,5 мм они располагались уже почти перпендикулярно. Резкий рост отражений (002) в районе центральной плоскости связан с расположением силикатных слоев по одной оси вдоль направления течения расплава при отливке. В районе центральной плоскости образца силикатные слои параллельны оси течения расплава. Оси молекулярных цепочек кристаллов найлона-6, ориентированные перпендикулярно силикатным слоям, расположены

ложены в неправильном порядке вокруг оси течения расплава, вызывая снижение интенсивности отражений (002).

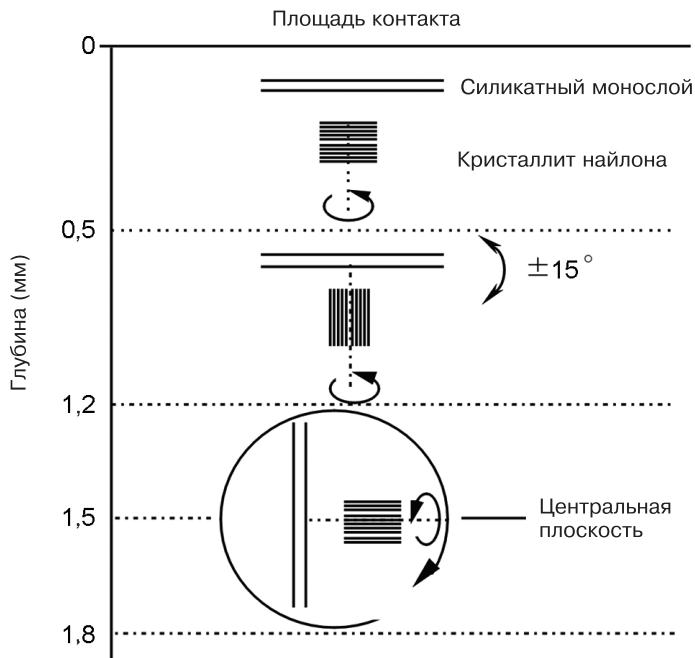


Рис. 1.13. Диаграмма модели трехслойной структуры отлитого под давлением образца ГН6Г толщиной 3 мм в торцевом ракурсе. Направление течения расплава в процессе отливки под давлением перпендикулярно плоскости страницы. Изогнутые стрелки с одним острием показывают беспорядочную ориентацию вокруг оси, перпендикулярной плоскости перемещения. Стрелка с двумя остриями показывает направления флюктуаций

Данные результаты показывают, что ГН6Г состоит из трех слоев: поверхностного, промежуточного и центрального. Модель этой трехслойной структуры схематически изображена на рис. 1.13. В поверхностном слое, который имеет глубину от 0 до 0,5 мм, силикатные слои ориентированы параллельно поверхности, а кристаллы найлона-6 располагаются в решетке соосно. Кристаллические плоскости (020) или (110) параллельны плоскости решетки. В то же время, оси молекулярных цепочек беспорядочно ориентированы внутри плоскости кристаллической решетки. В промежуточном слое, на глубине от 0,5 до 1,2 мм, силикатные слои несколько смещены в сторону от направления, параллельного поверхности образца. Это смещение находится в пределах $\pm 15^\circ$, что считается довольно значительным. Кристаллы найлона-6 повернуты на 90° и ориентированы почти перпендикулярно к поверхности силикатных слоев. Они

беспорядочно расположены около вертикальной плоскости, перпендикулярной силикатным слоям. В центральном слое, на глубине от 1,2 до 1,8 мм, силикатные слои располагаются параллельно направлению течения расплава при отливке. Хотя кристаллы найлона-6 ориентированы вокруг оси течения расплава беспорядочно, оси молекулярных цепочек каждого кристалла располагаются перпендикулярно силикатным слоям.

1.6. Свойства ГН6Г

1.6.1. Механические свойства

Таблица 1.4. Свойства ГН6Г и найлона-6

| Свойство | | Единицы измерения | ГН6Г2 | ГН6Г5 | ГН6Г8 | Найлон-6 |
|--|-----------------|--------------------|----------------|---------------|--------------|----------------|
| Прочность на растяжение | 23 °C 120 °C | МПа | 76,4 29,7 | 97,2 32,3 | 93,6 31,4 | 68,6 26,6 |
| Относительное удлинение | 23 °C 120 °C | % | > 100 > 100 | 7,30 > 100 | 2,5 51,6 | > 100 > 100 |
| Модуль упругости при растяжении | 23 °C 120 °C | ГПа | 1,43 0,32 | 1,87 0,61 | 2,11 0,72 | 1,11 0,19 |
| Прочность на изгиб | 23 °C 120 °C | МПа | 107 23,8 | 143 32,7 | 122 37,4 | 89,3 12,5 |
| Модуль упругости при изгибе | 23 °C 120 °C | ГПа | 2,99 0,75 | 4,34 1,16 | 5,32 1,87 | 1,94 0,29 |
| Ударная прочность по Шарпи (без надреза) | | кДж/м ² | 102 | 52,5 | 16,8 | > 150 |
| Термостойкость | | °C | 118 | 152 | 153 | 65 |

В табл. 1.4 приведены механические свойства ГН6Г и найлона-6 (1031В, молекулярная масса: 13000). Как видно из табл. 1.4, ГН6Г по сравнению с найлоном-6 имеет более высокую прочность и модуль упругости. Прочность на разрыв при 23 °C, особенно у ГН6Г5, в полтора раза выше, чем у найлона-6, прочность на изгиб при 120 °C в два раза выше, а модуль упругости при изгибе при 120 °C в четыре раза выше, чем у найлона-6. В то же время, величина его ударной прочности меньше, чем у найлона-6.

Температура деформации ГН6Г5 возросла до 152 °C, т. е. его термостойкость также улучшилась по сравнению с найлоном-6. На рис. 1.14 показана температура деформации для композитов с различным содержанием глины. Из приведенных данных следует, что температура деформации ГН6Г достигает максимального значения при содержании глины 5%.

Исследование образцов ГН6Г, отлитых под давлением, толщиной 0,5, 0,75, 1,0 и 2,0 мм показало, что чем толще изделие, тем ниже значения его модуля упругости при растяжении.

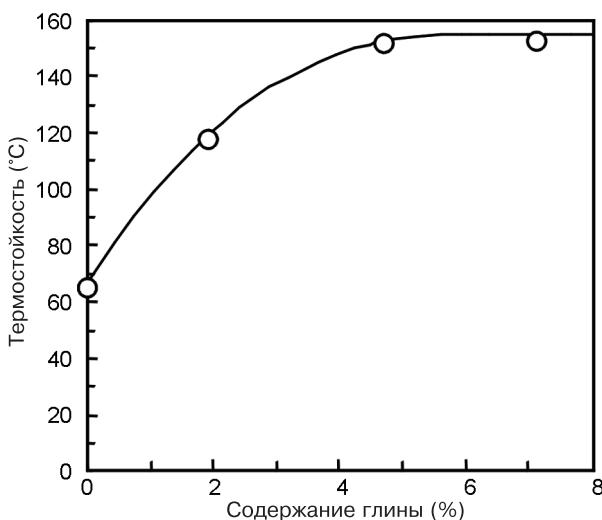


Рис. 1.14. Зависимость термостойкости композиционного материала от содержания глины

1.6.2. Характеристики газопроницаемости ГН6Г

В табл. 1.5 приведены сравнительные характеристики газопроницаемости ГН6Г (с 0,74% монтмориллонита) и найлона-6. Коэффициенты проницаемости водорода и водяного пара для ГН6Г, содержащего только 0,74% монтмориллонита, составили менее 70% от тех же коэффициентов для найлона-6, что говорит о более высоких характеристиках газонепроницаемости ГН6Г.

Таблица 1.5. Проницаемость ГН6Г и найлона-6

| | ГН6Г* | Найлон-6 |
|---|-------|----------|
| Коэффициент проницаемости водорода $\times 10^{-11} / \text{см}^3 \cdot (\text{STP}) \cdot \text{см} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{см Hg}^{-1}$ | 1,79 | 2,57 |
| Коэффициент проницаемости водяного пара $\times 10^{-10} / \text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{см Hg}^{-1}$ | 1,78 | 2,83 |

*Содержание монтмориллонита = 0,74%

Эффект повышения газонепроницаемости ГН6Г можно объяснить, предположив, что присутствие частиц наполнителя изменяет траектории, по которым следуют молекулы газа при диффузии, и делает их более извилистыми и сложными для проникновения, снижая таким образом эффективность диффузии.

Для газов, проходящих через ГН6Г, коэффициент проницаемости может быть исследован с использованием геометрической модели диспергированных силикатных слоев. В ГН6Г силикатные слои ориентированы параллельно поверхности пленки. По Нильсену, коэффициент диффузии D

жидкости или газа может быть вычислен на основе уравнения (1.12), если жидкость или газ проходят через композитный материал, в котором плоские частицы имеют ориентацию параллельно поверхности:

$$D = D_0 / \{1 + (L/2d)V\}, \quad (1.12)$$

где D_0 — коэффициент диффузии в матрице, L — размер стороны плоской частицы, d — толщина частицы, а V — объемная доля частиц в материале. Приняв L равным 100 нм, d за 1 нм, а V за 0,0074, можно получить $D/D_0 = 0,73$. Эта величина близка к полученной экспериментально для водорода (0,70) и для воды (0,63). Следовательно, характеристики газопроницаемости ГН6Г зависят от геометрического расположения силикатных слоев монтмориллонита.

1.6.3. Огнестойкость

Нанокомпозиты нейлона-6 имеют пониженную горючесть, обусловленную формированием теплозащитного слоя на поверхности композита. Исследования этого защитного слоя показали, что он содержит органофильтральный слой, состоящий приблизительно из 80% глины и 20% графита.

1.6.4. Самопассивация

При синтезе нанокомпозита нейлона-6 в кислородной плазме формируется сплошная защитная пассивирующая пленка. Установлено, что в процессе окисления полимера образуются композиты с очень неоднородной структурой, в которых концентрация глины нарастает по направлению к поверхности, и силикатные слои в этих композитах защищают полимер. Это еще раз доказывает, что сплошная пассивирующая пленка может предохранять полимеры от повреждений и старения.

1.7. Синтез ГН6Г на основе других видов глины

Помимо монтмориллонита для синтеза производных нейлона-6 используются и другие виды глинистых минералов (искусственная слюда, сапонит и гекторит). Нанокомпозиты, созданные с использованием этих глин, называются ГН6ИС, ГН6С, ГН6ГГ соответственно.

Как и в ГН6Г, силикатные слои равномерно диспергируются в ГН6ИС, ГН6С и ГН6ГГ на молекулярном уровне. Толщина силикатных слоев во всех этих нанокомпозитах составляет 1 нм, но их ширина варьируется в зависимости от типа использованной глины. Исследование этих материалов методом ТЭМИ показало, что ширина силикатных слоев в нанокомпозитах, созданных на основе монтмориллонита и искусственной слюды,

составляет около 100 нм, в то время в композитах, полученных на основе сапонита и гекторита, — около 50 нм.

В табл. 1.6 приводятся механические свойства различных нанокомпозитов. Прочность нанокомпозитов на растяжение при 23 °С и 120 °С снижается в следующем порядке: ГН6Г (монтмориллонит) > ГН6ИС (искусственная слюда) > ГН6С (сапонит) ≥ ГН6ГГ (гекторит). Температура деформации нанокомпозитов снижается в том же порядке: ГН6Г > ГН6ИС > ГН6С > ГН6ГГ.

Таблица 1.6. Свойства ГН6Г, синтезированного с использованием 5% глины

| Свойство | | ГН6Г | ГН6ИС | ГН6С | ГН6ГГ | Найлон-6 |
|---------------------------------------|-----------------|----------------|---------------------|--------------|--------------|--------------|
| Глина | | Монтмориллонит | Искусственная слюда | Сапонит | Гекторит | Нет |
| Прочность на растяжение (МПа) | 23 °С 120 °С | 97,2 32,3 | 93,1 30,2 | 84,7 29,0 | 89,5 26,4 | 68,6 26,6 |
| Относительное удлинение (%) | 23 °С | 7,3 | 7,2 | > 100 | > 100 | > 100 |
| Модуль упругости при растяжении (ГПа) | 23 °С 120 °С | 1,87 0,61 | 2,02 0,52 | 1,59 0,29 | 1,65 0,29 | 1,11 0,19 |
| Температура деформации (°С) | | 152 | 145 | 107 | 93 | 65 |
| Теплота плавления (Дж/г) | | 61,1 | 57,2 | 51,5 | 48,4 | 70,9 |
| Теплота плавления (Дж/1 г найлона-6) | | 63,6 | 59,6 | 53,4 | 50,4 | 70,9 |

Для изучения различий между механическими свойствами этих нанокомпозитов исследовано сродство между глиной и найлоном-6 в зоне их соприкосновения с помощью ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) азота в концевых группах молекулярных цепочек найлона-6. Поскольку концентрация азота в концевых группах найлона-6 чрезвычайно низкая, для составления экспериментальных моделирующих смесей использованы глицин (аминоуксусная кислота, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$) и ГМДА (гексаметилендиамин, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$).

В табл. 1.7 показаны химические сдвиги ^{15}N модифицированных глицином глины и ГМДА. Поскольку глицин содержит амфотерные ионы в нейтральном состоянии, показатели химического сдвига ГМДА приняты для нейтрального N.

Установлено, что химические сдвиги ^{15}N четырех видов модифицированной глицином глины занимают среднее положение между сильно полярным гидрохлоридом глицина (15,6 ppm) и нейтральным ГМДА (7,0 ppm).

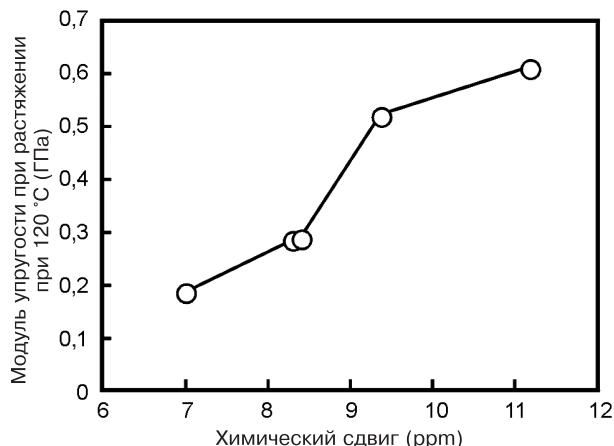
Таблица 1.7. Ядерно-магнитный резонанс химических сдвигов ^{15}N моделирующих компонентов

| Компоненты | Химический сдвиг* (ppm) | | δ^+ атома азота |
|--|-------------------------|----------------|------------------------|
| $\text{Cl}^- \text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COOH}$ | 15,6 | ионизированный | большой ↑ |
| Монтмориллонит- $\text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COOH}$ | 11,2 | частично | |
| Слюдя- $\text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COOH}$ | 9,4 | ионизированный | |
| Сапонит- $\text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COOH}$ | 8,4 | | |
| Гекторит- $\text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COOH}$ | 8,3 | | |
| ГМДА | 7,0 | нейтральный | малый |

* ppm относительно $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$

Когда химический сдвиг попадает в более слабые поля, электронная плотность снижается, т. е. азот поляризован более положительно (δ^+). Предполагается, что чем больше показатель δ^+ азота, тем более сильная ионная связь может быть образована с отрицательно заряженными силикатными слоями. Азот в монтмориллоните, по сравнению с другими видами глины, имеет самый высокий δ^+ , соответствующий химическому сдвигу в 11,2 ppm. В других глинах δ^+ снижается в последовательности: искусственная слюда > сапонит \geqslant гекторит.

Рис. 1.15. Зависимость между ЯМР химических сдвигов ^{15}N моделирующих смесей и модулем упругости на растяжение нанокомпозитов нейлона-6 при 120 °C



На основании полученных результатов можно сделать вывод, что из всех видов глины наиболее прочно связан с нейлоном-6 монтмориллонит, и сила адгезионного взаимодействия снижается в последовательности: искусственная слюда > сапонит \geqslant гекторит. На рис. 1.15 показано, что ядерно-магнитный резонанс химического сдвига ^{15}N выступает показателем адгезионного взаимодействия и влияет на такую ключевую характеристику, как модуль упругости при 120 °C. Как видно из этого рисунка, химический сдвиг и модуль упругости тесно связаны между собой.

1.8. Усовершенствование метода синтеза ГН6Г

1.8.1. Одноступенчатый синтез ГН6Г

Смешение монтмориллонита, капролактама и фосфорной кислоты в стеклянном приемном сосуде (метод полимеризации «в одном горшке») позволяет быстро получить ГН6Г. Дисперсия глинистых минералов и механические свойства образцов, полученных таким способом, являются такими же, как у полученных описанным ранее методом полимеризации. Успешный синтез ГН6Г односторонним методом показывает, что этот процесс может быть ускорен.

1.8.2. Метод смешения в расплаве

Помимо метода полимеризации разработан метод прямого смешения нейлона и органофильтральной глины с помощью двухшнекового экструдера. Хотя глинистые минералы не диспергируются в достаточной степени при использовании одношнекового экструдера (скорость вращения шнека 40 об/мин, температура смеси в сосуде 240 °C), нужная степень дисперсии достигнута при использовании двухшнекового экструдера (скорость вращения шнека 180 об/мин, температура смеси в сосуде 240 °C). Экспериментальные данные и механические характеристики предоставлены Toyota CRDL (Toyota Central Research and Development Labs, Центральные лаборатории исследований и развития Тойота), компанией Allied Signal и Китайской академией наук.

1.8.3. Метод маточной смеси

В промышленном производстве композитных материалов широко используется метод маточной смеси, при котором ингредиенты разбавляются и смешиваются в определенных пропорциях. Существует несколько примеров получения таким способом найлоно-глиняных нанокомпозитов. При использовании найлона-6 с высокой средней молекулярной массой ($Mn = 29300$) степень расщепления глины выше, чем при использовании найлона-6 с более низкой средней молекулярной массой ($Mn = 16400$). С учетом этих технических данных для приготовления различных маточных смесей найлон-6 с высокой средней молекулярной массой смешивается с 20,0, 14,0 и 8,25% глины соответственно. Каждая маточная смесь найлона-6 с глиной разбавлена найлоном-6 с более низкой средней молекулярной массой. Механические свойства нанокомпозитов найлон-6/глина, полученных таким способом, практически соответствуют свойствам нанокомпозитов, полученных методом смешения в расплаве найлона-6 с высокой средней молекулярной массой и 6,5, 4,0 и 2,0% глины соответственно.

1.8.4. Метод мокрого смешения

Процесс модификации глины ионами аммония значительно повышает производственные затраты. Для исключения этого дорогостоящего этапа из процесса синтеза силикатные слои глины (натрий-монтмориллонит) равномерно диспергируются в воде до состояния суспензии и смешиваются с расплавленным полимером. Этот метод схематично изображен на рис. 1.16. Водно-глиняная суспензия подается в двухшnekовый экструдер насосом, а вода удаляется под более низким давлением. В результате получается нейлоновый нанокомпозит с равномерно диспергированными силикатными слоями. Этот метод упростил процесс модификации глины, позволив получать нанокомпозиты при низких затратах. В табл. 1.8 приведены механические свойства этого нанокомпозита. Температура деформации оказалась несколько снижена, потому что между глиной и нейлоном не образовывались химические связи.

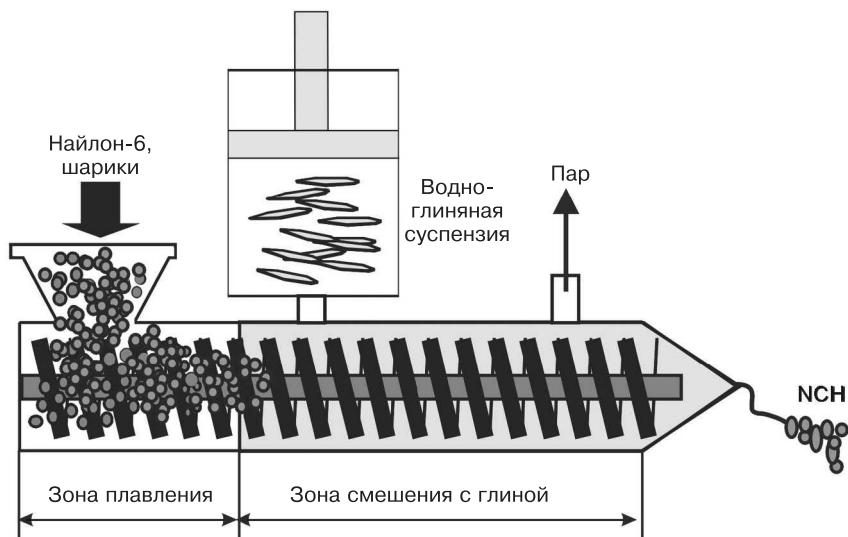


Рис. 1.16. Схематическое изображение процесса получения нанокомпозитов методом смешения с водно-глиняной суспензией

1.9. Другие виды нейлона

Поскольку экспериментально было установлено, что в результате смешения нейлона-6 с глиной возможно получать нанокомпозиты с кардинально улучшенными характеристиками, те же методы синтеза были применены в отношении других полиамидов.

Таблица 1.8. Свойства ГН6Г

| Образец | Содержание глины (%) | Прочность на растяжение (МПа) | Модуль упругости на растяжение (ГПа) | Температура деформации ($^{\circ}\text{C}$ на 18,5 кг/см) |
|---|----------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--|
| Найлон-6 | 0 | 69 | 1,1 | 75 |
| Синтезированный ГН6Г2.6 | 1,9 | 76 | 1,43 | 118 |
| ГН6Г, полученный смешением в расплаве | 1,8 | 82 | 1,41 | 135 |
| ГН6Г, полученный смешением с водноглиняной суспензией | 1,6 | 82 | 1,38 | 102 |

1.9.1. Найлон-6,6

Нанокомпозит найлона-6,6 получен методом смешения в расплаве. В качестве наполнителя использована интеркалированная органофильтальная глина. Первоначально натрий-монтмориллонит обрабатывается ионами гексаметил трииметил аммония и эпоксидной смолой, а затем смешивается в двухшнековом экструдере для получения нанокомпозита. Количество γ -плоскостей увеличивается с увеличением содержания глины. Это объясняется сильными взаимодействиями между молекулярными цепочками найлона-6,6 и поверхностями слоев глины.

1.9.2. Найлон-10,12

Нанокомпозит найлона-10,12 и глины получен поликонденсацией 1,10-диаминододекана и 1,10-декандикарбоновой кислоты в присутствии органофильтальной глины. Рентгенолучевая дифракция и ТЭМИ показали, что слои глины расщелущены и равномерно диспергированы в найлоне-10,12. Скорость кристаллизации нанокомпозита выше, чем у найлона-10,12. Кроме того, повысились показатели прочности на растяжение и модуль упругости, а также снизилось количество адсорбированной воды благодаря повышению газонепроницаемости нанокомпозита.

1.9.3. Найлон-11

Нанокомпозит на основе найлона-11 и глины получен методом смешения в расплаве. Исследования с помощью рентгенолучевой дифракции

и ТЭМИ показали, что в результате этого процесса образовался нанокомпозит с расщелуженными частицами наполнителя при низких концентрациях глины (менее 4%), а при более высоких концентрациях получен нанокомпозит с расщелуженными и интеркалированными слоями глины. Термогравиметрический анализ (ТГА), динамомеханический анализ (ДМА) и результаты испытаний на растяжение показали, что термическая стабильность и механические свойства нанокомпозита с расщелуженными частицами наполнителя выше, чем эти же показатели нанокомпозита с интеркалированными частицами (с более высоким содержанием глины). Более высокая термическая стабильность и механические свойства нанокомпозита с расщелуженными частицами наполнителя связаны с более равномерной и полной дисперсией органофильтральной глины в матрице найлона-11.

1.9.4. Найлон-12

Для получения нанокомпозита найлон-12/глина проведена поликонденсация 12-аминододекановой кислоты в присутствии модифицированной ею же глины.

1.10. Выводы

На сегодняшний день разработан широкий спектр полиамидных (нейлоновых) нанокомпозитов, многие из которых имеют практическое применение. Полиамидно-глиняные нанокомпозиты, содержащие небольшие количества глинистых минералов, обладают высокими прочностными и газонепроницаемыми свойствами, и этими материалами заинтересовались крупнейшие мировые компании, занятые в химическом производстве в этой сфере. Существует ряд перспективных областей применения:

- полимерные материалы для отливки и формовки: в первую очередь, автомобильные детали, требующие повышенной прочности;
- производство пленочных материалов, в первую очередь, пленок для пищевой упаковки;
- резиновые материалы с повышенными газонепроницаемыми свойствами: в первую очередь, автомобильные шины;
- полимерные детали повышенной огнестойкости для бытовой электротехники.

1.11. Перспективы

1. Наноразмерная глина может быть использована для упрочнения разнообразных полимерных материалов и может заменить в этой области стекловолокнистые армирующие материалы.
2. Механизм увеличения прочности требует дальнейших исследований, поэтому необходимо тесное сотрудничество между промышленностью и поддерживаемой на государственном уровне академической наукой.

Литература

1. Bradbury E. M. (1965), «The structure of the gamma form of polycaproamide (nylon 6)», *Polymer* 6: 465–82.
2. Cho J. W (2001), «Nylon 6 nanocomposites by melt compounding», *Polymer* 42: 1083–1094.
3. Fong H. (2001), «Self-passivation of polymer-layered silicate nanocomposites», *Chem. Mater.* 13: 4123–129.
4. Fornes T. D. (2001), «Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight», *Polymer* 42: 9929–9940.
5. Oilman J. W. (2000), «Flammability properties of polymer — Layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites», *Chem. Mater.* 12 (7): 1866–1873.
6. Hasegawa N. (2003), «Nylon 6/Na-montmorillonite nanocomposites prepared by compounding Nylon 6 with Na-montmorillonite slurry», *Polymer* 44: 2933–2937.
7. Kashiwagi T. (2004), «Flame retardant mechanism of polyamide 6-clay nanocomposites», *Polymer* 45: 881–891.
8. Kim G. M (2001), «Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide-12 nanocomposites», *Polymer* 42: 1095–1100.
9. Kojima Y. (1993a), «Mechanical-properties of nylon 6-clay hybrid», *J. Mater. Res.* 8: 1185–1189.
10. Kojima Y. (1993b), «One-pot synthesis of nylon-6 clay hybrid», *J. Polym. Set. A Polym. Chem.* 31: 1755–1758.
11. Kojima Y. (1995), «Novel preferred orientation in injection-molded nylon 6-clay hybrid», *J Polym. Set. B Polym. Phys.* 33: 1039–1045.
12. Liu L. (1999), «Studies on nylon 6 clay nanocomposites by melt-intercalation process», *J. Appl. Polym. Sci.* 71: 1133–1138.
13. Liu T. (2003), «Preparation and characterization of nylon 11/organoclay nanocomposites», *Polymer* 44: 3529–3535.
14. Liu X. (2002), «Polymorphism in polyamide 66/clay nanocomposites», *Polymer* 43: 4967–4972.
15. Shah R. K. (2004), «Nylon-6 nanocomposites prepared by a melt mixing masterbatch process», *Polymer* 45: 2991–3000.

16. Uribe-Arocha P. (2003), «Effect of sample thickness on the mechanical properties of injection-molded polyamide-6 and polyamide-6 clay nanocomposites», *Polymer* 44: 2441–2446.
17. Usuki A. (1993a), «Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for w-amino acids by e-caprolactam», *J. Mat. Res.* 8: 1174–1178.
18. Usuki A. (1993b), «Synthesis of nylon 6-clay hybrid», *J. Mat. Res.* 8: 1179–1184.
19. Usuki A. (1995), «Interaction of nylon-6 clay surface and mechanical-properties of nylon-6 clay hybrid», *J. Appl. Polym. Set.* 55: 119–123.
20. Wu Z. (2002), «Synthesis and characterization of nylon 1012/clay nanocomposite», *J. Appl. Polym. Sci.* 83: 2403–2410.

ГЛАВА 2

ЭПОКСИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ И ДРУГИХ НАНОСТРУКТУРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

О. Беккер, Д. П. Саймон
Университет Монэш, Австралия

2.1. Введение

В конце 1930-х гг. швейцарец Пьер Гастан и американец Сильвиан Гринли независимо друг от друга синтезировали первый материал на основе бисфенол-А-эпихлоргидриновой смолы. Через несколько лет, в 1946 г., на рынке появились первые промышленные эпоксидные смолы. С этих пор область применения реактопластичных полимеров постоянно расширялась. Эпоксидная смола широко применяется при изготовлении различных покрытий, в автомобилестроении и кораблестроении, аэрокосмической промышленности, а также для производства приборов, инструментов, трубок и шлангов в химической промышленности. Благодаря низкой плотности (около 1,3 г/см³), хорошим адгезионным и механическим свойствам эпоксидные смолы оказались перспективными материалами для применения в транспортном машиностроении, в виде композитных материалов, содержащих волокнистые наполнители, или в виде многослойных сотовых конструкций. В аэрокосмической промышленности наполненные эпоксидные материалы встречаются в различных деталях корпусов и внутреннего устройства военных и гражданских самолетов, и области их применения постоянно расширяются. Современный подход, позволяющий существенно улучшить (или получить принципиально новые) свойства эпоксидных полимерных композиционных материалов в аэрокосмической промышленности, заключается в введении в полимерную матрицу дисперсий наноразмерных наполнителей [1]. Значительное число академических и промышленных проектов посвящено исследованиям возможностей

дальнейшего улучшения свойств эпоксидных смол (а в некоторых случаях композитов и других бинарных полимерных смесей) именно с помощью производства нанокомпозитов. В этой главе рассматриваются опубликованные работы по использованию слоистых силикатов и других нанонаполнителей для модернизации материалов на основе эпоксидных смол.

Термин «эпоксидная смола» относится как к олигомеру, так и к готовой полимерной системе смола/отвердитель. Первый является низкомолекулярным олигомером, содержащим определенное количество эпоксидных групп в молекуле (более одной эпоксидной группы в молекуле, что необходимо для того, чтобы материал был способен к отверждению). Функциональная группа, известная как эпоксид, оксиран, глицидил или эпоксидная группа, очень неустойчива и поэтому обладает высокой реакционной способностью. Эпоксидные смолы отверждаются благодаря образованию поперечных связей между макромолекулами эпоксидных олигомеров с отвердителем в процессе реакции полимеризации при комнатной температуре или при повышенных температурах (в этом случае говорят о латентном, т. е. скрытом типе отвердителя). В качестве отвердителя при комнатной температуре обычно используются алифатические амины, в то время как при более высоких температурах наилучшими отвердителями выступают ароматические амины и кислотные ангидриды. Число специализированных отвердителей растет, включая полифункциональные амины, многоосновные карбоновые кислоты, меркаптаны и неорганические отвердители. Таким образом полимерной матрице можно обеспечить самые различные свойства. Полимерные системы на основе смолы, получаемые при повышенных температурах, имеют улучшенные характеристики по сравнению с отверженным при комнатной температуре полимером (повышенные значения температуры стеклования, прочности и жесткости).

На рис. 2.1 изображена упрощенная реакция отверждения эпоксидной смолы с помощью амина [2]. Первоначально две разные функциональные эпоксидные группы реагируют с амином (реакция I), образуя линейный или разветвленный полимер. Добавление первичного амина к эпоксидной группе ведет к образованию гидроксильной группы и вторичного амина, что продолжается до тех пор, пока запас первичных аминогрупп не будет исчерпан. Реакция II иллюстрирует механизм образования связей между молекулярными цепочками в результате добавления вторичных аминов к эпоксидным группам, благодаря чему макромолекулы образуют трехмерную (сетчатую) решетку. Одна из наиболее характерных побочных реакций — этерификация (реакция III), при которой гидроксильная группа реагирует с эпоксидной группой, образуя эфирную связь и еще одну гидроксильную группу. Предел, до которого происходит этерификация

в процессе отверждения, зависит от структуры и химического состава смолы и наполнителя, равно как и от условий, при которых проходит реакция отверждения. Когда процессы образования сетчатой структуры распространяются по всему объему, имеет место образование точки гелеобразования. В этой характерной точке смола с образованными между молекулярными цепочками связями не растворяется в соответствующем растворителе, хотя растворимая фракция (золь-фракция) еще может быть выделена. Далее необходим контроль полноты отверждения, что позволяет еще несколько увеличить число связей между молекулярными цепочками, в результате чего получается структурированный материал с механическим модулем стеклообразного твердого тела. Точка, в которой температура стеклования растущей решетки достигает температуры отверждения, называется точкой витрификации.

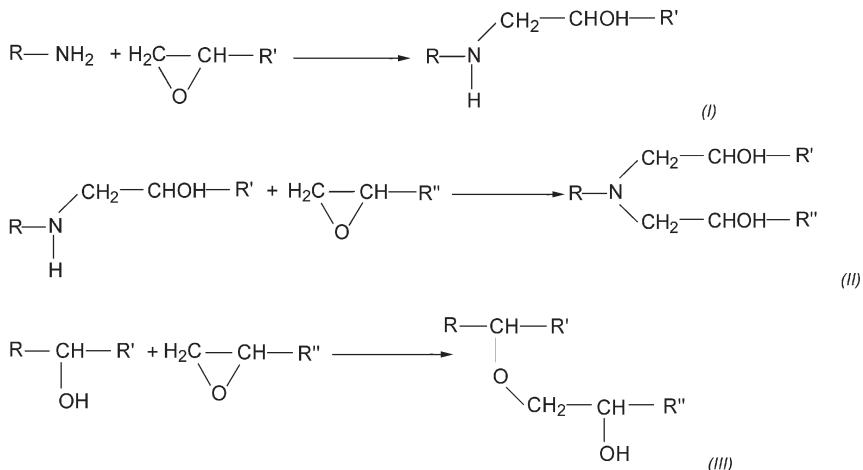


Рис. 2.1. Три основные возможные реакции при отверждении эпоксидной смолы амином: (I) — добавление первичного амина к эпоксидной группе; (II) — добавление к эпоксидной группе вторичного амина; (III) — этерификация

2.2. Нанокомпозиты на основе эпоксидной смолы и слоистых силикатов

Использованиеnanoструктурных наполнителей в эпоксидных системах имеет большое значение для разработки реактопластичных композитов. Одной из наиболее широко изученных стратегий создания нанокомпозитов является интегрирование в эпоксидную матрицу слоистых силикатов. В отличие от других наночастиц, которые будут рассмотрены в этой книге далее, слоистые силикаты принадлежат к уникальной группе на-

ннополнителей, нанометровых только в одном измерении. Отдельные чешуйки этого наполнителя имеют немногим меньше 1 нм в толщину, в то время как диаметр чешуек колеблется между 200 и 600 нм, поэтому такой наполнитель отличается от других наноразмерных добавок высоким соотношением линейных размеров.

Слоисто-силикатные минералы принадлежат к структурной группе увеличивающихся филлосиликатов, или смектитов. Минералы этой группы состоят из перемежающихся скоплений слоев, образующих тактоиды размером от 0,1 до 1 мкм [3]. Кристаллическая решетка отдельных силикатных чешуек состоит из двух тетраэдрических слоев кварца (кремнезема, диоксида кремния), соединенных концами с центральной октаэдрической плоскостью кварца или глинозема (окиси алюминия) [4, 5]. Благодаря такой периодичной структуре эти минералы часто называют «филлосиликатами-2:1». Вследствие изоморфного замещения низковалентных центральных анионов в тетраэдрической и октаэдрической плоскости слоистые силикаты имеют отрицательный поверхностный заряд. Этот отрицательный заряд уравновешивается неорганическими катионами, расположенными в межслойных пространствах или в свободном объеме. Более детальная информация о кристаллографии слоистых силикатов дана в литературе [4, 5].

2.2.1. Поверхностная модификация слоистых силикатов

Необработанный смектитный минерал очень гидрофилен и поэтому не подходит для адсорбции большинства органических молекул. Пригодными для использования в качестве полимерного наполнителя силикаты делаются в результате реакции замещения межслойных ионов органофильтральными ионами. Ключевым параметром для модификации слоистого силиката выступает плотность его заряда, которая определяет концентрацию способных к обмену ионов. Исследования Лана [6] и Корнманна [7] показали, что слоисто-силикатные минералы со способностью к катионному обмену (СКО) 60–100 моль-эквивалентов/100 г минерала (такие минералы, как монтмориллонит и гекторит) давали лучшее расщелушивание после модификации и отверждения смолы по сравнению с глинистыми минералами, имеющими более высокие показатели СКО. Предполагается, что различия в степени расщелушивания связаны с объемом между насыщенными ионами силикатными слоями, доступным для проникновения эпоксидной смолы. Более детальные сведения, касающиеся адсорбции органических веществ в подвергнутых катионному обмену слоистых силикатах [8, 9] и особенностей процесса модификации слоистых силикатов для применения их в эпоксидных нанокомпозитах [10–17], можно найти в литературе.

Другим важным фактором при взаимодействиях между органоглиной и эпоксидной смолой в процессе полимеризации является природа участвующих в обмене межслойных ионов. Число и структура этих ионов определяют исходные свойства и, следовательно, способность проникновения мономеров смолы/отвердителя в свободных объем слоистого силиката. Лан [6] варьировал длину цепи ионов алкиламмония при модификации слоистого силиката от 4 до 18 единиц. Исследование межслойного пространства органоглины показало, что как наполнение глины смолой перед отверждением, так и интеркаляция в процессе отверждения зависят от длины цепи обменного межслойного иона. Чтобы получить в качестве конечного продукта нанокомпозитный материал, необходимо минимум 8 метиленовых единиц. Вэнг и Пиннавайя [13] показали, что кислотность, а значит, и способность межслойного иона-заместителя выступать в качестве катализатора при отверждении (и реакции гомополимеризации) играют ключевую роль в образовании нанокомпозита. В их работе на примере ряда ионов октадециламмония от первичного до четвертичного показано, что более высокий каталитический эффект кислоты Брэнстеда ионов первичного и вторичного алкиламмония дает большее увеличение межслойного пространства в процессе отверждения. Общий обзор процесса интеркаляции до отверждения и во время отверждения приводится в разделе 2.2.3.

2.2.2. Реология ингредиентов эпоксидно-силикатной структуры

Хотя слоистые силикаты являются сравнительно новыми наполнителями, применяемыми для улучшения свойств отверждаемых реактопластов, эти минералы уже широко используются для модификации покрытий и красок, в первую очередь, для придания им тиксотропных свойств. Органофильтруемые слоистые силикаты широко известны в связи с их способностью набухать в органических жидкостях, образуя при этом тиксотропный гель. Мэрдис [18] связал эти тиксотропные свойства с диспергированием силикатных чешуек, в результате которого в жидкости формируется трехмерная решетка на основе слабых водородных связей между чешуйками. Если при обработке возникают значительные силы, направленные на их разрыв, эти второстепенные связи между чешуйками разрушаются, и вязкость системы приближается к вязкости без наполнителя. Пиньон [19] более детально исследовал тиксотропное поведение для водной дисперсии лапонита.

Реологическое поведение наполненных органоглиной эпоксидных смол до отверждения может значительно влиять на процесс синтеза нанокомпозита, а тем самым на свойства полученного материала. Беккер [20, 21]

изучил влияние слоистого силиката, модифицированного октадециламмонием, на вязкость трех разных эпоксидных смол с разной структурой и функциональными свойствами: ДГЭБФ (диглицидилэфирбисфенола-А), ТГДФ (триглицидиламинофенол), ТГДДМ (тетраглицидилдиметилендианилин). Статические и динамические реологические тесты проводились при концентрации органоглины 0–12,5% и температуре 40 °С. Результаты показали очень малые отклонения поведения смесей смолы и глины от ньютоновского течения. Заметное напряжение пластического течения было отмечено при концентрациях силиката от 10% и выше, причем наиболее значительным этот эффект был в случае с очень вязкой, тетрафункциональной смолой ТГДДМ. Все суспензии, исследованные в этой работе, показали увеличение межслойного пространства в слоистом силикате от 23 до 39 Å ±0,5 (рис. 2.2).

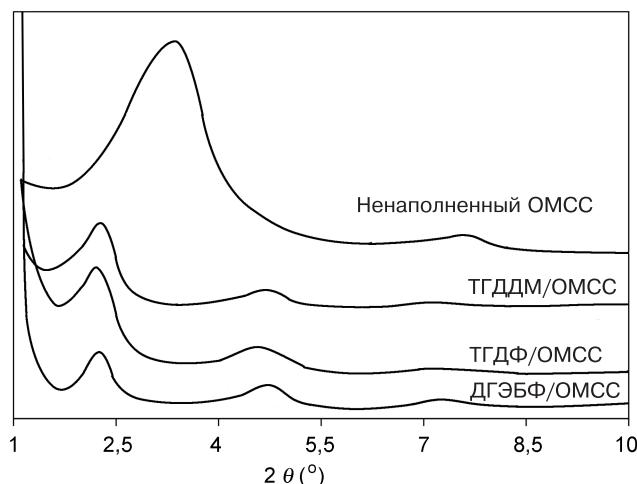


Рис. 2.2. Кривые рентгенодифракционного анализа (РЛДА) ненаполненного органически модифицированного слоистого силиката (ОМСС) и смеси эпоксидная смола/ОМСС [21]

Ле Плуарт [22] исследовал реологические свойства трех разных органоглин в системе смолы ДГЭБФ, а также с отвердителем джеффамин Д-2000 до отверждения. Результаты показали, что реологические свойства суспензий сильно зависят от взаимодействий между мономером и слоистым силикатом. Системы, имеющие значительные взаимодействия с межслойным пространством около 3,4 нм после набухания, образовывали слабые гели, потому что глина была хорошо расщеплена. При приложении значительных сдвигающих сил эти смеси мономера со слоистым силикатом ведут себя как жидкости с высокой относительной вязкостью. Напротив, суспензии со слабыми взаимодействиями между мономером

и слоистым силикатом демонстрируют гелеобразное поведение, но имеют намного более низкую вязкость благодаря слабым взаимодействиям мономер – глина. Показатель прочности и другие характеристики гелей в этих исследованиях получены экспериментально на основе измерений модуля упругости при сдвиге (G'). Также установлено, что системы со слабыми взаимодействиями (прочные гели) имеют более низкий порог переколяции. Эти высокопропорциональные частицы наблюдаются чаще всего при распаде системы. Обратное утверждение верно по отношению к системам мономер – глина с сильными взаимодействиями (непрочным гелям), в которых частицы хорошо диспергированы, а после подвергаются сдвигу. Эта закономерность схематически изображена на рис. 2.3.

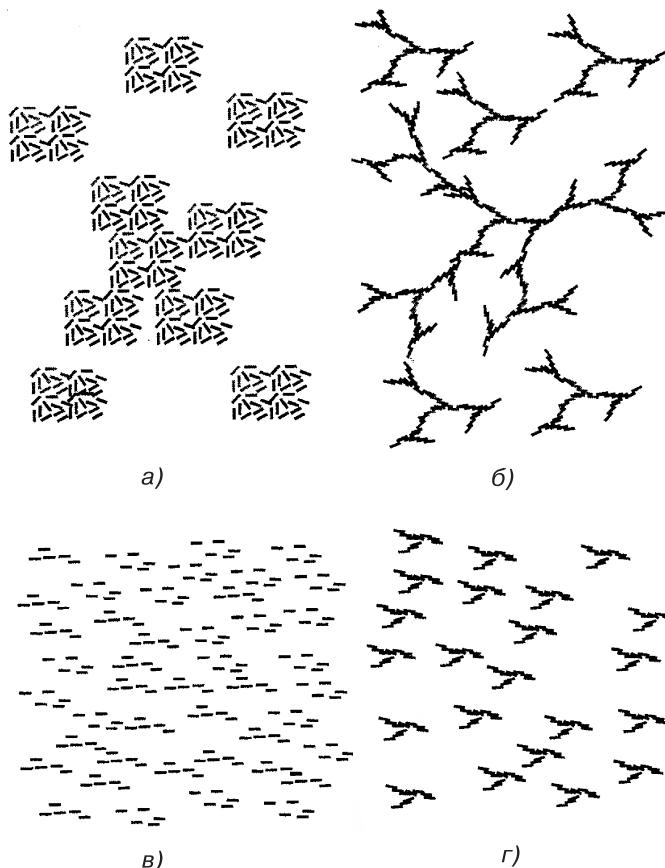


Рис. 2.3. Структура наноглин в эпоксидной смоле. Условия: а) слабые взаимодействия смола/глина, прочный гель, без сдвига; б) сильные взаимодействия смола/глина, непрочный гель, без сдвига; в) слабые взаимодействия смола/глина, прочный гель, сдвиг; г) сильные взаимодействия смола/глина, непрочный гель, сдвиг [22]

2.2.3. Формирование и микроструктура эпоксидных нанокомпозитов

Методы синтеза полимерных нанокомпозитов можно разделить на три основных группы: синтез интеркаляцией в расплаве, синтез интеркаляцией полимера в растворе и синтез полимеризацией. Синтез интеркаляцией в расплаве не применим по отношению к реактопластичным системам, что же касается формирования эпоксидных нанокомпозитов в растворе, есть данные [23, 24] о применении этого метода с целью получения более качественного перемешивания при большем содержании глины. Наиболее подходящим для синтеза нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы и слоистых силикатов методом является полимеризация, при которой глина предварительно интеркалируется эпоксидной смолой, а затем смола вступает в реакцию с соответствующим типом отвердителей. Основным принципом формирования эпоксидного нанокомпозита в этом случае выступает способность эпоксидного олигомера и отвердителя проникать в свободный объем между чешуйками тактоидов слоистого силиката. Это обеспечивается также соответствующей органофильтральной модификацией слоистого силиката, при которой неорганические катионы в свободном объеме заменяются на органофильтральные катионы.

Формирование нанокомпозита на основе эпоксидной смолы и слоистого силиката подробно описано в литературе и может быть обобщено следующим образом: если природа и полярность слоистого силиката находятся в соответствии с природой и полярностью эпоксидного олигомера и отвердителя, их молекулы проникают в свободный объем слоистого силиката — этот процесс и называется интеркаляцией. В процессе интеркаляции слои несколько раздвигаются относительно друг друга. Этот процесс прекращается при достижении термодинамического равновесия между поверхностной энергией слоистого силиката и полярностью проникающих мономеров [6, 7]. Реакция отверждения нарушает это равновесие, в результате чего большее количество реакционноспособных мономеров проникает в свободный объем, дополнительно увеличивая межслойное пространство. Поскольку реакция в межслойных пространствах проходит параллельно с реакцией вне этих пространств, необходимо, чтобы модификация силиката оказывала также каталитический эффект на реакцию внутри них. Если силикатные слои и в дальнейшем все более раздвигаются наполняющим глину полимером, образуется «истинный» нанокомпозит с полностью дисперсивными отдельными силикатными чешуйками, расщепленными или расслоенными в полимерной матрице. Структура полученного композитного материала зависит от различных факторов, таких как природа межслойных ионов глины и полимера, условия реакции, т. е. температура и условия смешения в случае полимеризации нано-

композита. На рис. 2.4 изображены два образца снимков трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМИ) эпоксидных нанокомпозитов с высокой степенью интеркаляции и равномерным расщелушиванием. Основные требования к формированию эпоксидных нанокомпозитов сформулированы группой Пиннавайи [3]. Суть их в том, что природа слоистого силиката и межслойного замещающего иона, условия отверждения, а также химическая природа смолы и отвердителя играют ключевую роль в формировании структуры получаемого композита.

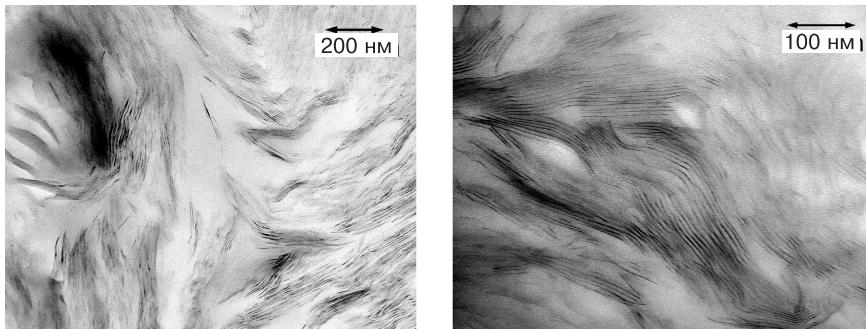


Рис. 2.4. ТЭМИ-снимки нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы и слоистого силиката: диглицидный эфир бисфенола-А/диэтилтолуол диамин/октадециламмоний (слева) и тетраглицидилдиметилендиамилин/диэтилтолуол диамин/октадециламмоний (справа)

Этот процесс рассмотрен в работе Парк и Джена [25], которые отметили, что полимерные решетки в процессе отверждения могут накапливать энергию упругости, которая прикладывается к взаимодействующим слоям глины, подвижность которых снижается вязкостью реагирующего мономера, постоянно находящегося снаружи слоев глины. Соотношение сил включает притягивающие силы адгезии глина/органический ион, а также силы взаимодействия между самими органическими ионами (рис. 2.5). Такое наложение энергий отверждения внутри силикатов означает, что энтропия системы возрастает, достигая точки, в которой энергия притяжения уравновешивается и глина расширяется. Степень суммирования этих видов энергии в медленно отверждающихся системах достаточно низкая, поскольку молекулы в процессе отверждения дольше релаксируют. Для понимания этого процесса важно учитывать тот факт, что поверхностные слои отделяются в первую очередь, один за другим, причем это отщелушивание по краям происходит благодаря гибкости глины. Важное значение также имеет факт, отмеченный Парком и Дженоей: воздействие на внутренние и внешние реакции добавок хлоридного органического модификатора очень незначительно влияет на степень расщелушивания, что говорит о меньшем значении поверхностной обработки, чем

принято было считать ранее [25]. В соответствии с механизмом формирования нанокомпозита установлено (рис. 2.6), что если отношение модуля сдвига к комплексной вязкости было больше или равно $2\text{--}4 \text{ s}^{-1}$, слои глины отталкивались в стороны друг от друга и происходило расщелушивание.

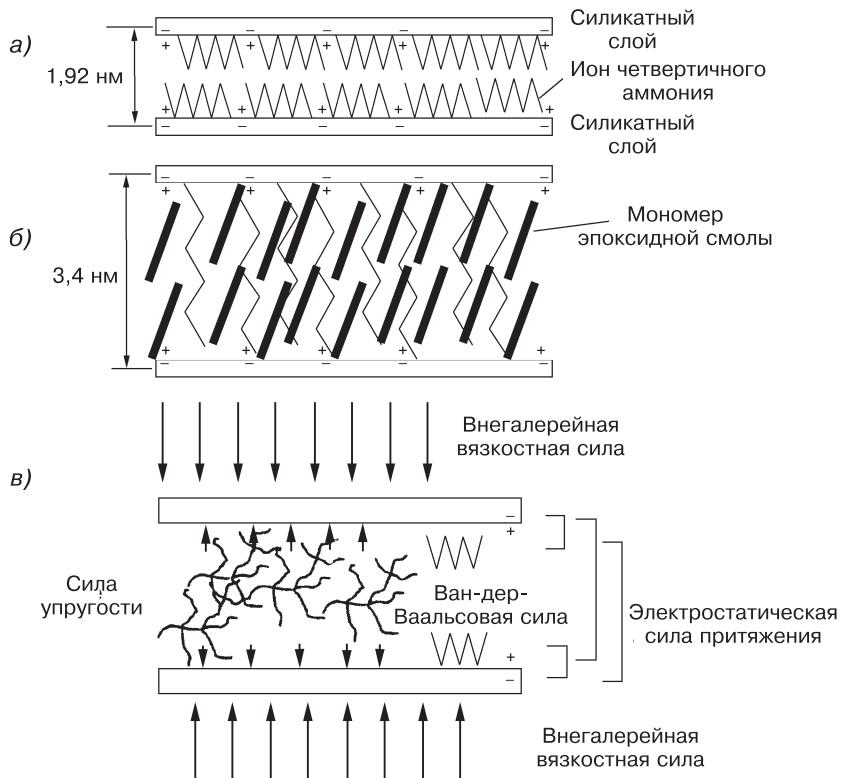


Рис. 2.5. Схематическое изображение различных степеней интеркаляции и расщелушивания: а) ненаполненная органически модифицированная глина; б) интеркалированная эпоксидная смола; в) соотношение сил, действующих на тактоид, состоящий из двух чешуек слоистого силиката [25]

Большой вклад в изучение этого процесса внесли Конг и Парк [26]. Они применяли параллельную рентгенолучевую дифракцию, что позволило отслеживать изменения межслойного расстояния по мере прохождения реакции в режиме реального времени. Установлено, что более медленное отверждение (как результат меньшей реакционной способности аминов, отражаемой показателями их электроотрицательности pK_a) или повышение температуры отверждения ведет к лучшему расщелушиванию. В исследуемой системе межслойное расстояние достигает 3,4 нм примерно через 9 мин (рис. 2.7). Это свидетельствует о том, что изменение меж-

слойного расстояния может происходить довольно быстро, а также о том, что для расслаивания глины недостаточно простой диффузии мономера, но необходимо определенное сочетание сил упругости, описанное выше. В действительности, отверждение проходит в три этапа (рис. 2.8). Первый связан с интеркаляцией эпоксидного олигомера в слоистый силикат. Для второго характерно движение слоев в стороны друг от друга благодаря ускоренной (катализируемой органическими ионами) эпоксидной реакции. А на третьем этапе происходит отверждение и образование связей между молекулярными цепочками полимера, расположеннымными между силикатными слоями.

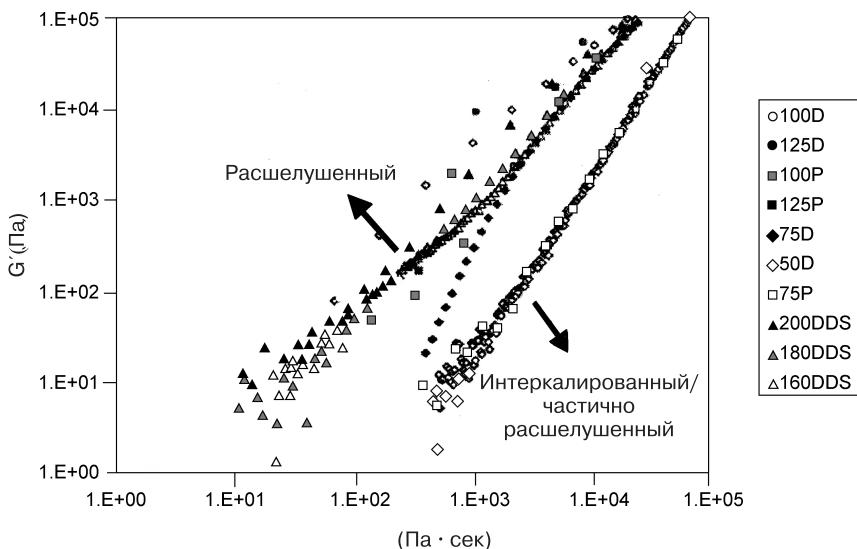


Рис. 2.6. Соотношение между динамическим модулем упругости и вязкостью как функцией отверждения стандартной эпоксидной смолы (глицидилэфир-бисфенола-А) с отвердителем Джеффамин D-230 (обозначен как Р) либо с отвердителем ДДС (обозначен как Д). Числовые показатели отражают температуру отверждения в °С [25]

Существует много факторов, оказывающих влияние на степень диспергирования наполнителя в нанокомпозитах. Один из новейших обзоров этих факторов опубликован в работе Беккер и Саймон [27]. В число улучшающих расщелживание факторов входят: низкая плотность заряда в глине, достаточная длина цепи алкиламмония, использование первично-го и вторичного ионов аммония и повышение температуры отверждения. Все эти факторы связаны с повышением способности эпоксидного олигомера проникать в глину и созданием благоприятных условий для реакции, в первую очередь, внутри силиката.

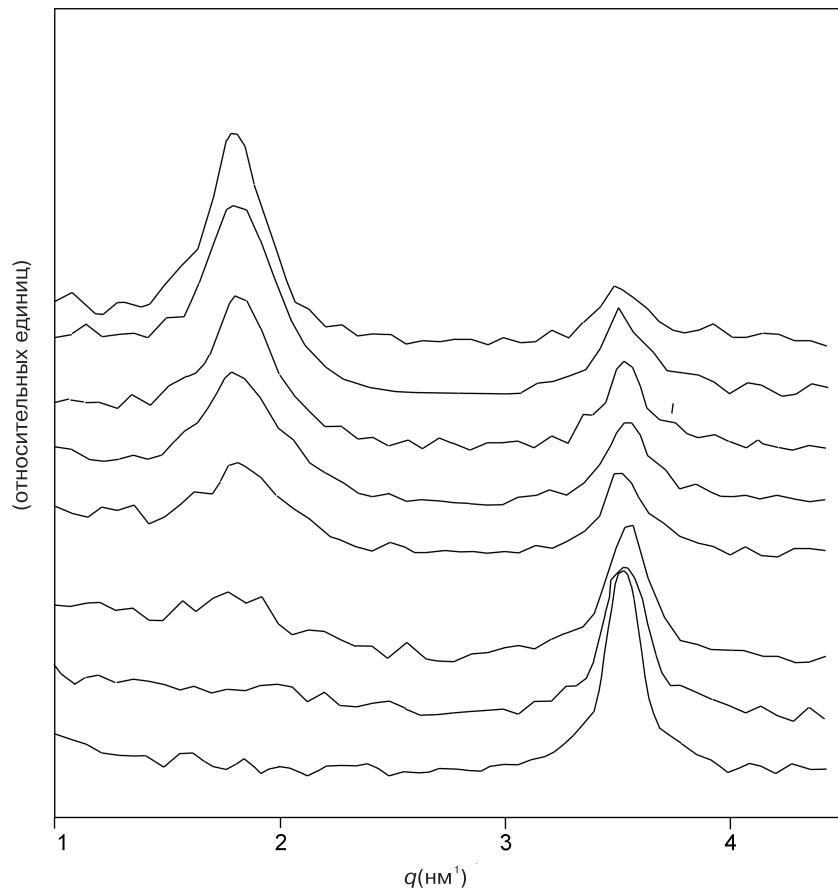


Рис. 2.7. Изотермы во временном разрешении измерений малоуглового рассеяния рентгеновского луча ДГЭБФ и обработанного алкиламмонием (18 звеньев) слоистого силиката с интервалами сканирования (снизу вверх) 0, 3, 6, 9, 12, 15, 22,5, 30 и 60 мин [26]

2.2.4. Другие методы синтеза силикатного нанокомпозита

В литературе описаны и некоторые другие методы получения эпоксидных нанокомпозитов. Браун [23] и Салахаддин [24] в качестве растворителя с низкой температурой кипения использовали ацетон, что позволило существенно упростить дальнейшую обработку ингредиентов будущей решетки. В обоих исследованиях растворитель использовался только как вспомогательное вещество для предварительной обработки, поскольку удалялся (под вакуумом) до начала процесса термического отверждения. В работе Брауна не было отмечено влияния такой обработки на свойства

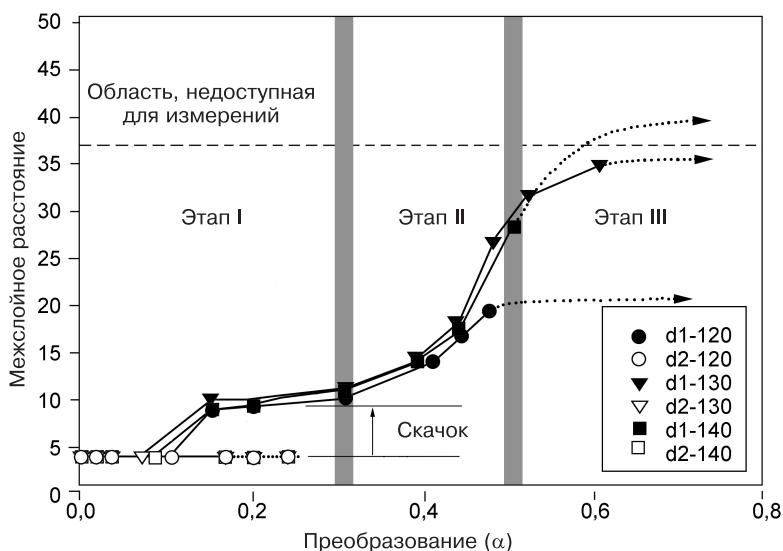


Рис. 2.8. Зависимость межслойного расстояния (d) от глубины отверждения при различных температурах (120, 130 и 140 °C) [26]

материала после отверждения [23]. И использование ацетона как вспомогательной добавки привело к образованию нанокомпозитных систем с высокой степенью интеграции наполнителя [24].

Триантафиллидис [28, 29] уменьшил количество органического модификатора в слоистом силикате благодаря обработке глинистого минерала дипротонированными формами полиоксипропилендиаминов типа α , ω -[$\text{NH}_3\text{CHCH}_3\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CHCH}_3)_x\text{NH}_3^+$] с $x = 2,6, 5,6$ и $33,1$. Аминный модификатор играл тройную роль: катализатора полимеризации, отвердителя и поверхностного модификатора. Такой подход позволил значительно снизить пластифицирующий эффект модификатора, который часто наблюдается в случае сmonoамино-модифицированными слоистыми силикатами. Как следствие, у полученных нанокомпозитов наблюдались улучшенные механические свойства.

Исследования Ма [30] показали, что многообещающих результатов в получении беспорядочно расщепленных нанокомпозитов можно достигнуть, модифицируя слоистый силикат диаминным отвердителем и предварительно отверждая эпоксидную смолу с органически модифицированным слоистым силикатом в суспензии. В указанном исследовании глинистый минерал обрабатывался М-ксилилендиаминным отвердителем, в котором одна аминогруппа была предварительно преобразована в катион в уксуснокислой среде. Функциональная группа $-\text{NH}_3^+$ может быть привита на отрицательно заряженные силикатные поверхности в водной суспензии

слоистого силиката. Следующим шагом было инициирование димеризации между ДГЭБФ и свободной аминогруппой поверхностного модификатора. После испарения из системы остатков воды смесь отверждалась стехиометрическим количеством 4-аминофенилсульфона. Механизм реакции изображен на рис. 2.9.

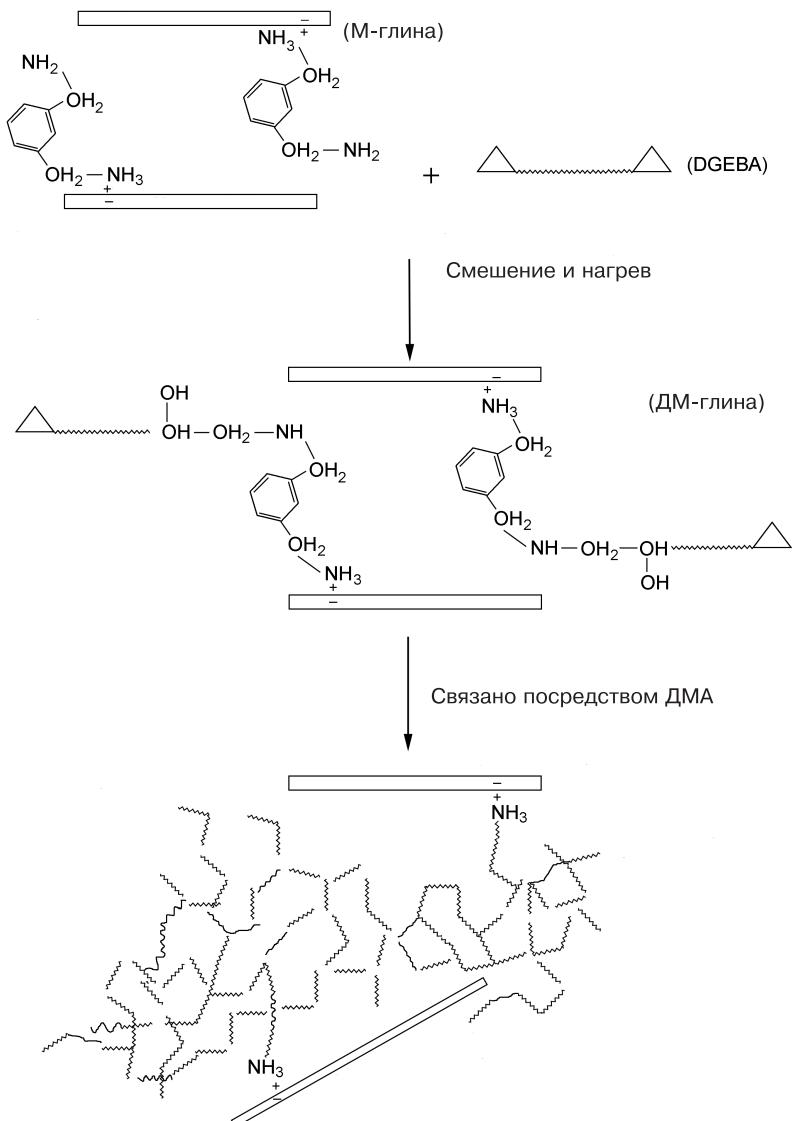


Рис. 2.9. Механизм реакции между М-ксилилендиамином и натрий-монтмориллонитом, сопровождаемый поступлением отвердителя DMA и эпоксидной смолы [30]