

Содержание

Предисловие редактора перевода.....	16
Предисловие.....	19
Часть I. Слоистые силикаты	
Глава 1	
Нанокompозиты 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 расшелушивание ее мономером.....	23
1.3.2. Синтез нанокompозита 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 кристаллической 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 нейлона.....	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 нанокompозиты на основе слоистых силикатов и других наноструктурных наполнителей	50
2.1. Введение.....	50
2.2. Нанокompозиты 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 нанокompозитов.....	57
2.2.4. Другие методы синтеза силикатного нанокompозита.....	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 нанокompозиты на основе других наноапполнителей	71
2.4. Трехфазные эпоксидные нанокompозитные системы	72
2.4.1. Трехфазные нанокompозиты, 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

Нанокompозиты 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 нанокompозитов на основе полимеров и слоистых силикатов	86
3.5. Структура и свойства слоистых силикатов	89
3.6. Методы определения характеристик нанокompозитов.....	91
3.7. Биоразлагаемые полимеры и нанокompозиты 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 нанокompозитов	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 нанокompозиты на его основе	135
3.9.2.	Полигидроксibuтират (ПГБ) и нанокompозиты на его основе.....	138
3.9.3.	Полибутиленсукцинат (ПБС) и нанокompозиты на его основе.....	139
3.9.4.	Другие полиэфиры и нанокompозиты 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 нанокompозитов	150
3.12.	Выводы	153
3.13.	Благодарность.....	154
Литература	154

Глава 4

Нанокompозиты 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**Нанокompозиты на основе полистирола и органоглины 192**

- 5.1. Введение 192
- 5.2. Органически модифицированная глина 194
- 5.3. Поверхностно-иницируемая полимеризация (ПИП) 197
- 5.4. Нанокompозиты 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 нанокompозитов на основе СПС и слоистого силиката 204
- 5.5. Характеристики нанокompозитов 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****Нанокompозиты 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 нанокompозитов на основе полиэтилакрилата и бентонита методом эмульсионной полимеризации 222
- 6.4. Нанокompозитные пленки на основе полиэтилакрилата и бентонита, полученные методом налива эмульсии. Их микроструктура и способы получения 223
- 6.5. Характеристики нанокompозитов на основе полиэтилакрилата и бентонита 227
 - 6.5.1. Изучение характеристик нанокompозитов методами гелепроникающей хроматографии и термогравиметрического анализа 227
 - 6.5.2. Механические характеристики нанокompозитов 229
 - 6.5.3. Характеристики газонепроницаемости 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**Нанокompозиты 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.	Нанокompозиты 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 нанокompозитов ПБТ/органоглина.....	301
9.4.	Нанокompозиты на основе этиленвинилацетата и органоглины	302
9.4.1.	Дисперсия органоглины в полимерной матрице этиленвинилацетата.....	302
9.4.2.	Наноструктура нанокompозита на основе малеинированного этиленвинилацетата (ЭВА-МА) и органоглины.....	304
9.4.3.	Зависимость наноструктуры нанокompозита на основе этиленвинилацетата и органоглины от температуры смешивания.....	306
9.5.	Трехфазные нанокompозиты на основе полибутилентерефталата, малеинированного этиленвинилацетата и органоглины...	307
9.5.1.	Микроструктура и характеристики трехфазных нанокompозитов.....	307
9.5.2.	Влияние последовательности смешивания.....	311
9.6.	Выводы.....	312
9.7.	Благодарность.....	315
	Литература.....	315

Глава 10**Огнестойкость и термическая стабильность нанокompозитов на основе полимеров и слоистых силикатов..... 318**

10.1.	Введение.....	318
10.2.	Горючесть нанокompозитов.....	319
10.3.	Механизм ограничения горения.....	320
10.4.	Нанокompозиты 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 полиизопрен	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 сшивки 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.	Нанокompозиты на основе этилен-пропилен-диенового каучука и слоистого силиката.....	382
12.5.5.	Нанокompозиты на основе бутадиен-стирольного каучука и слоистого силиката.....	384
12.5.6.	Нанокompозиты на основе нитрильного каучука и слоистого силиката	386
12.5.7.	Нанокompозиты на основе силиконового каучука и слоистого силиката	387
12.5.8.	Нанокompозиты на основе полибутадиенового каучука и слоистого силиката.....	389
12.5.9.	Нанокompозиты на основе этиленпропиленового каучука и слоистого силиката.....	390
12.6.	Сравнение характеристик нанокompозитов 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 элементoорганические 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 нанокompозитов 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 однонаправленных 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 одностенных 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 прокалывания 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

15.1. Введение	468
15.2. Органические и полимерные материалы для светоэмиссионных диодов	468
15.3. Люминесцентные полимеры, используемые в электролюминесцентных устройствах	471
15.4. Фотоокисление эмиссионных полимеров	473
15.5. Использование наночастиц для увеличения срока службы эмиссионных 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 ...

16.1. Введение	495
16.2. Получение и поверхностная модификация наночастиц карбоната кальция	496
16.2.1. Получение нанокarbonата кальция	496
16.2.2. Поверхностная модификация нанокarbonата 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 нанокarbonата 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 нанокomпозиты на основе фенолоформальдегидной смолы и диоксида кремния

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 рентгенофлуоресцентной 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

Нанокomпозиты на основе полимера и графита

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 нанокompозитов на основе полимера и графита	621
19.4. Получение полимерно-графитовых нанокompозитов	623
19.4.1. Интеркаляция и расшелушивание в процессе полимеризации	624
19.4.2. Интеркаляция и расшелушивание в расплаве	630
19.4.3. Адсорбционное расшелушивание 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 нанокompозиты:

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 нанокompозитов	655
20.3.1. Термопластичные полимеры	655
20.3.2. Реактопласты	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 технологии, 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 мембраны 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 nanoиндустрии 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 nanoиндустрии преподавателей и отсутствием учебной и методической литературы. То есть, с одной стороны, мы имеем на сегодня избыток литературы, как отечественной, так и зарубежной, по nanoиндустрии. Эти книги представлены различными издательствами и чаще всего представляют собой материал рекламного-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 простеньким) 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 нанобъектом, 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 коллоидной 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), двумерными (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 термопласты, реактопласты 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 также 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 внима-

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 нанокompозитов, 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 нанокompозитам. Производство полимерных нанокompозитов, наполненных функциональными наночастицами для достижения специальных свойств, рассматривается в главе 15, синтез и характеристики магнитных полимерных нанокompозитов — в главе 17, а электро- и теплопроводящие графитополимерные нанокompозиты — в главе 19. Износостойкость полимерных нанокompозитов, 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 нанокompозитов на их основе, что позволяет существенно изменить плотность и прочность. Нанокompозиты 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 Паблшинг Лимитед, а также Аманде Макфарлэйн из Макфарлэйн 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.1. Введение

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

конкретных полимеров, данный способ модификации изучался длительное время, и его прикладные аспекты хорошо известны. Армирующие материалы, такие как «рубленное волокно», часто используются в 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 наноккомпозитам. Для достижения этих целей в качестве материала наполнителя предложены глинистые минералы (монтмориллонит, сапонит, гекторит и др.). Слои силикатного глинистого минерала имеют толщину около 1 нм и состоят 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 нейлон-6 (ГН6Г — гибридный нейлон-6 и глины) был изначально разработан Усуки и его коллегами и стал первым полимерным наноккомпозитом, 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 наноккомпозитом ГН6Г и другими наноккомпозитами на основе нейлона и глины.

1.2. Гибридный нейлон-6 и глины (ГН6Г)

Гибридный нейлон-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. Нейлон-6 производится полимеризацией с разрывом колец ϵ -капролактама. Она может происходить в присутствии глины, после того как ϵ -капролактамы интеркалируются в свободном объеме между слоями глины, благодаря чему силикатные слои равномерно диспергируются в матрице нейлона-6. Усуки и его коллеги выяснили, что органофильная глина, подвергнутая ионному обмену с помощью 12-аминододекановой кислоты, может поглощаться расплавленным ϵ -капролактамом частицами с начальным размером от 1,7 до 3,5 нм. Далее ϵ -капролактамы полимеризовались в межслойном свободном объеме глины, а силикатные слои диспергировались в матрице нейлона-6, давая гибриды нейлона-6 и глины (ГН6Г). Это первый образец промышленного полимерного нанокompозита на основе глины. Схематическое изображение процесса такой полимеризации показано на рис. 1.1.

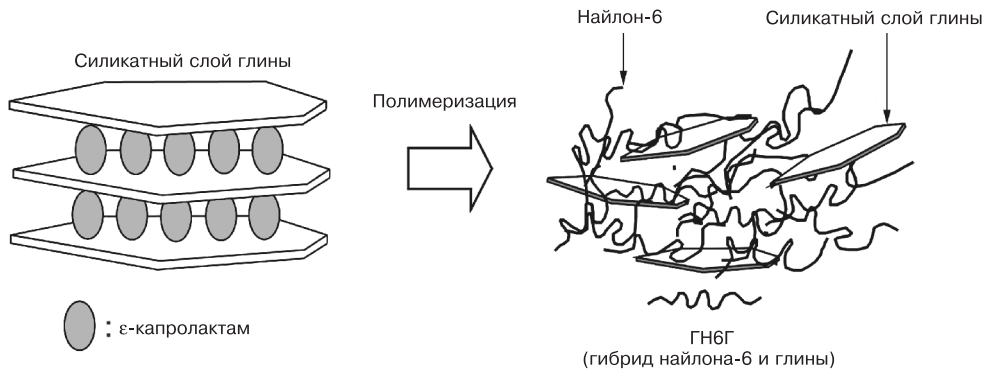


Рис. 1.1. Схематическая диаграмма полимеризации ГН6Г

Упругие характеристики такого композита по отношению к нейлону-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 нейлона-6 и глины (ГН6Г)

1.3.1. Обработка глины и расшелушивание 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

органогфильная 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 органогфильной 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. Органогфильный 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 -капролактамом мог быть интеркалирован между силикатными слоями.

Установлено, что 12-аминододекановая кислота ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$) отвечает всем этим требованиям.

Репрезентативный метод приготовления органогфильной глины с использованием 12-аминододекановой кислоты и метод расшелушивания органогфильной глины ϵ -капролактамом заключается в следующем:

С помощью гомомиксера 300 г монтмориллонита равномерно диспергированы в 9 литрах деионизированной воды при 80 °С. 154 г 12-аминододекановой кислоты и 72 г соляной кислоты растворены в 2 литрах деионизированной воды при 80 °С. 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 °С и высушиваются методом заморозки. Таким образом, органогфильная глина получена в виде тонкого белого порошка, получившего название «12МТ».

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

це, полученном при 100 °С, молекулы ϵ -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 ϵ -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 масляную ванну, где производится перемешивание при 250 °С в проходящем потоке газообразного азота в течение шести часов для полимеризации ϵ -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 °С для удаления не среагировавших мономеров и олигомеров, не прошедших реакцию до конца. Наконец, агрегаты высушиваются в течение 12 ч. при 80 °С 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 найлона-6 и глины) — композитный материал, который специально приготовлен для сравнения с ГН6Г. Он получен смешением в расплаве при 250 °С неподготовленного натрий-монтмориллонита и найлона-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.

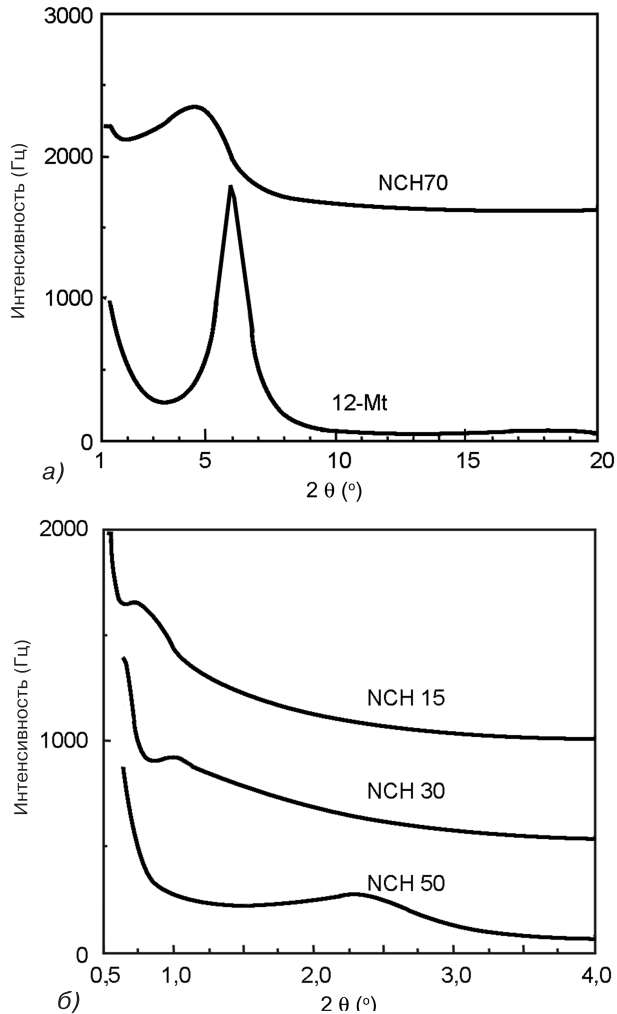


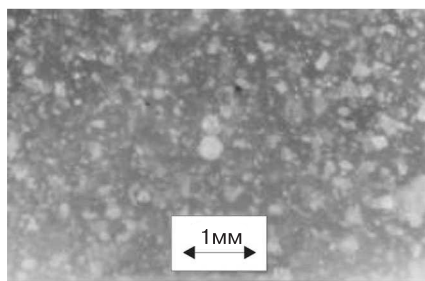
Рис. 1.2. Рентгенограммы ГН6Г70 и 12МТ (а);
Рентгенограммы ГН6Г15, 30 и 50 (б)

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.

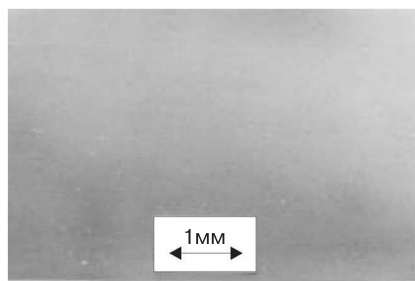
Хорошо видно, что силикатные слои в поперечном сечении имеют вид темных волокон, причем они равномерно диспергированы в матрице найлона-6 на молекулярном уровне. Также установлено, что измерения межслойных расстояний, сделанные с помощью рентгенолучевой дифракции, с высокой точностью подтверждаются данными 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
Найлон-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 нейлона-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 нейлон-6/12МТ (г/г), ρn — плотность нейлона-6 (1,14 г/см³), ρc — 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:

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

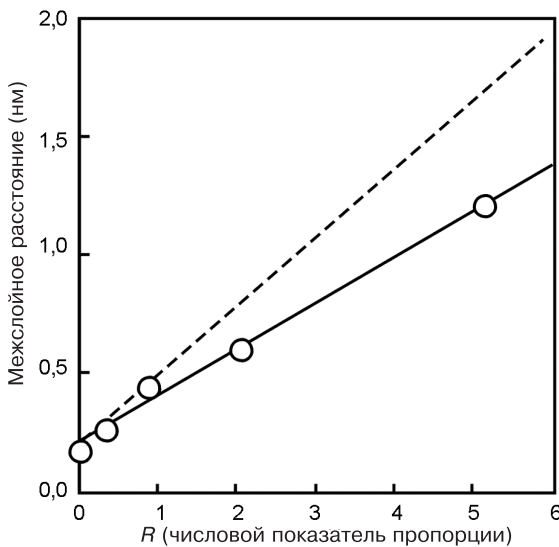


Рис. 1.5. Отношение между пропорцией R (нейлон-6/12МТ) и межслойным расстоянием (ds). Сплошная линия: экспериментально измеренные показатели; пунктирная линия: показатели, вычисленные с помощью уравнения (1.2)

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 нейлоне-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 pi 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_{NH_2}	C_{COOH}	Мп 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	—

^aМолекулярная масса 12-аминододекановой кислоты.

Если содержание монтмориллонита обозначить W_m (%), количество аммонийных групп в ГН6Г $C_{NH_3^+}$ (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):

$$C_{NH_3^+} = W_m \times CEC / 100. \quad (1.4)$$

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:

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

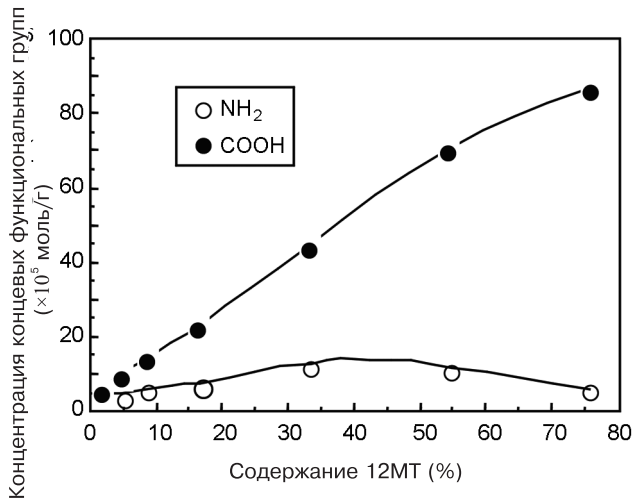


Рис. 1.6. Соотношение между содержанием 12МТ и концентрацией концевых функциональных групп

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

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

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

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 M_n может быть выражена уравнением (1.8):

$$M_n - 216 = (1/C_m) \times ((1 - f)/f) \times p, \quad (1.8)$$

Где C_m — количество карбоксильных групп в 12-Mt ($9,6 \cdot 10^{-4}$ 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:

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

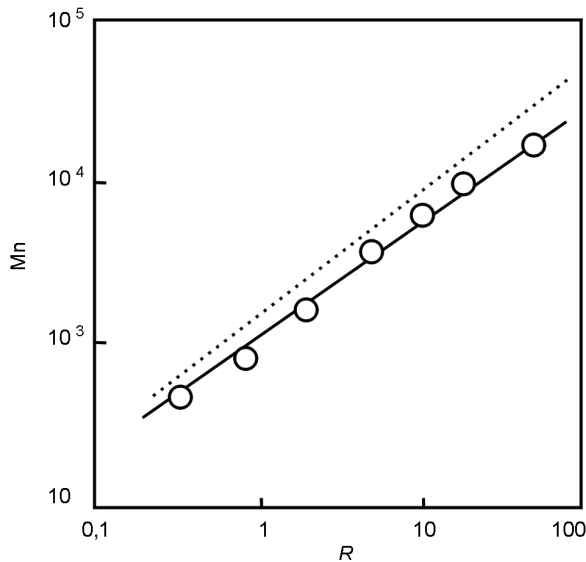


Рис. 1.7. Зависимость между пропорцией найлон-6/12МТ (R) и молекулярной массой (M_n). Сплошная линия: экспериментальные данные; пунктирная линия: теоретические значения, вычисленные на основе уравнения (1.9)

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

Угол наклона линии для измеренных показателей M_n 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 (толщиной 3 мм каждый) в центральной части сделан продольный соскоб глубиной 0,5 мм. С поверхности других образцов ГН6Г и найлона-6 сделан соскоб 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 торцовом.

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.

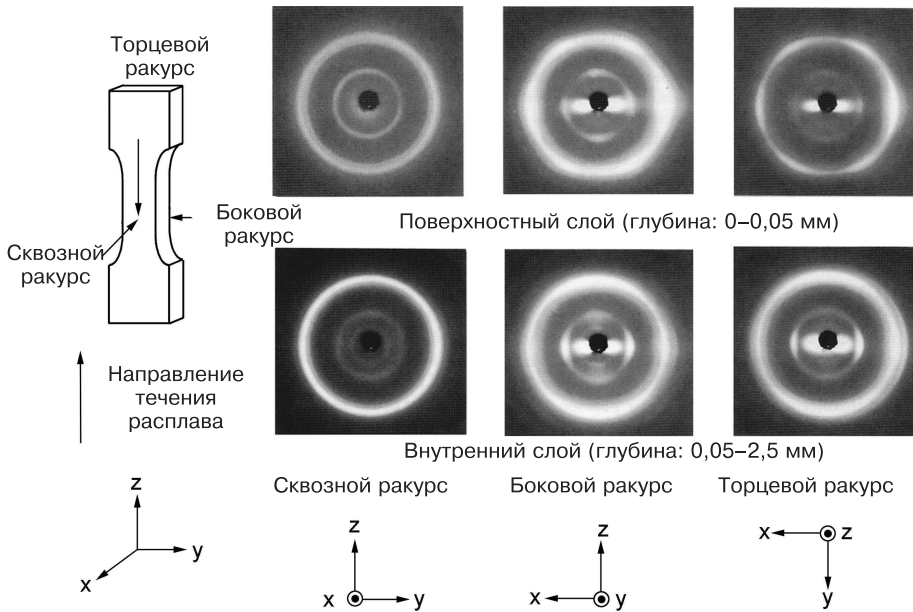


Рис. 1.8. Снимки рентгенолучевой дифракции поверхности и внутреннего пространства отлитого под давлением образца ГН6Г толщиной 3 мм. Поверхностный и глубокий слой равнозначны глубине 0–0,5 и 0,5–2,5 мм от поверхности образца соответственно. Дифракционные снимки сделаны в сквозном, боковом и торцевом 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.

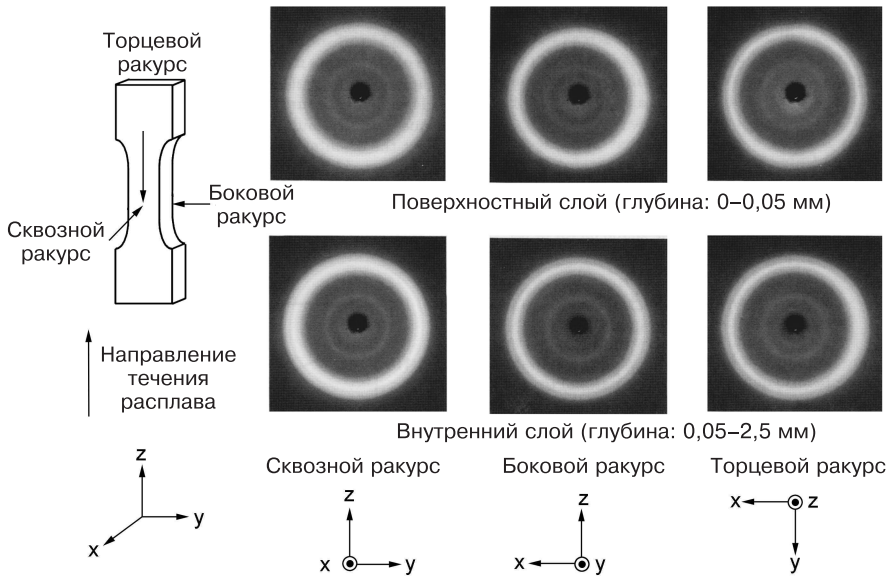


Рис. 1.9. Снимки рентгенолучевой дифракции поверхности и внутреннего пространства отлитого под давлением образца нейлона-6 толщиной 3 мм

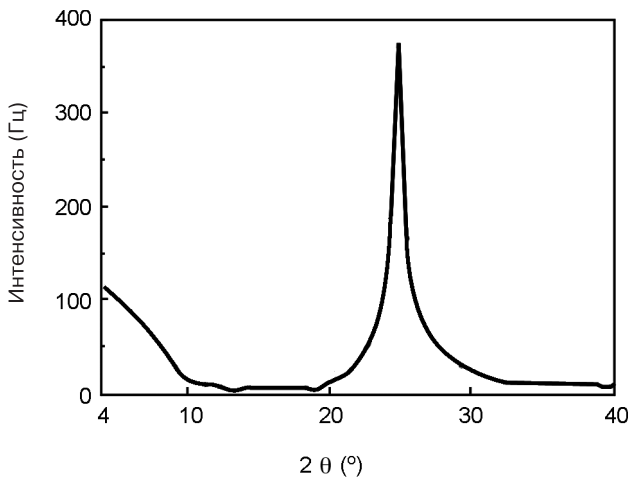


Рис. 1.10. Кривая интенсивности рентгенолучевой дифракции в направлении x в боковых ракурсах поверхностных слоев на рис. 1.8

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

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

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 $I(4^\circ)$ при $2\theta = 4^\circ$ и глубиной от поверхности образца ГН6Г.

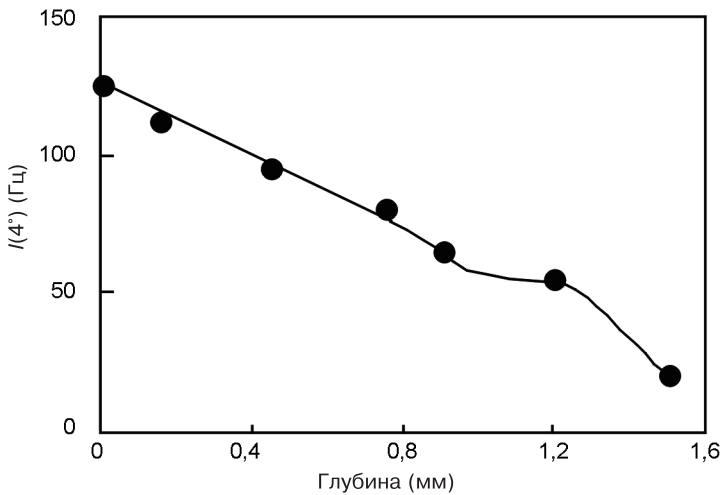


Рис. 1.11. Зависимость интенсивности рассеивания $I(4^\circ)$ дифракционной линии в результате расположения силикатных монослоев параллельно поверхности образца при угле рассеивания 4° от глубины относительно поверхности образца

Интенсивность $I(4^\circ)$ 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 флуктуации 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 ГН6Г упорядочены относительно поверхностного 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.

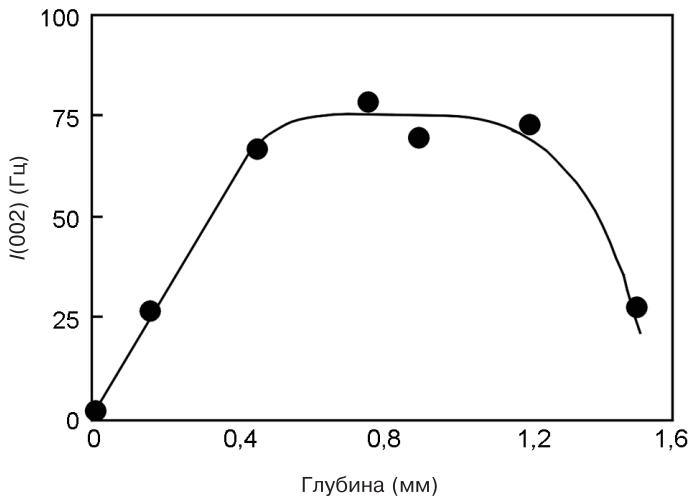


Рис. 1.12. Зависимость интенсивности $I(002)$ отражения (002) γ -найлона-6 от глубины относительно поверхности образца ГН6Г при прохождении рентгеновского луча в направлении y с измерением интенсивности рассеяния в направлении x

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 рассеивания в направлении x измерялась при прохождении рентгеновского луча в направлении y . С увеличением глубины интенсивность резко возрастала. 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, распо-

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

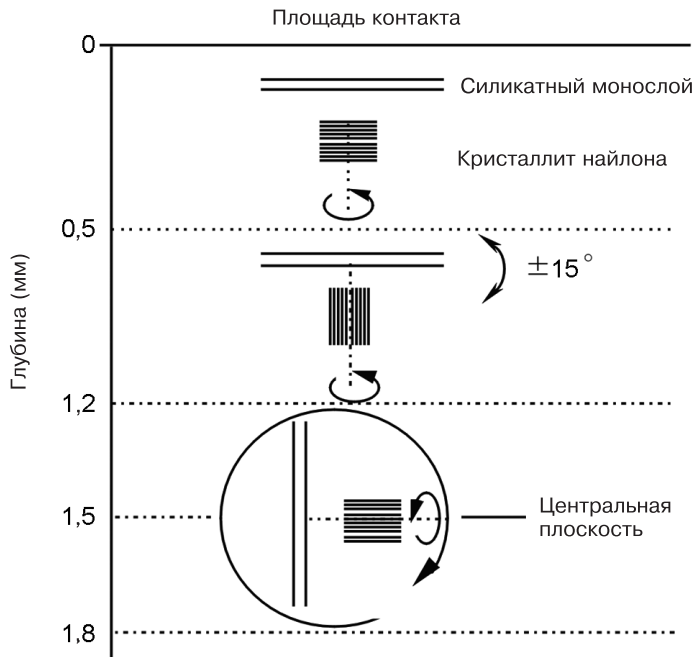


Рис. 1.13. Диаграмма модели трехслойной структуры отлитого под давлением образца ГН6Г толщиной 3 мм в торцевом ракурсе. Направление течения расплава в процессе отливки под давлением перпендикулярно плоскости страницы. Изогнутые стрелки с одним острием показывают беспорядочную ориентацию вокруг оси, перпендикулярной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

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 нейлона-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 нейлона-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 нейлона-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 нейлона-6

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

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

Температура деформации ГН6Г5 возросла до 152 °С, т.е. его термостойкость также улучшилась по сравнению с нейлоном-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.

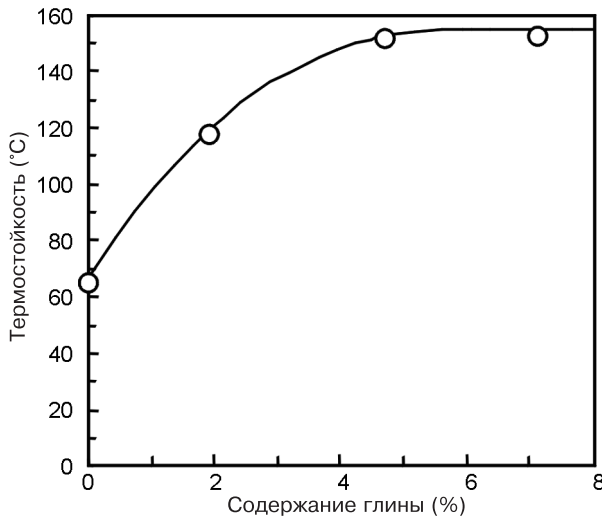


Рис. 1.14. Зависимость термостойкости композиционного материала от содержания глины

1.6.2. Характеристики газопроницаемости ГН6Г

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

Таблица 1.5. Проницаемость ГН6Г и нейлона-6

	ГН6Г*	Найлон-6
Коэффициент проницаемости водорода $\times 10^{-11} / \text{см}^3 \cdot (\text{СТР}) \cdot \text{см} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{см Hg}^{-1}$	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

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

1.6.4. Самопассивация

При синтезе нанокompозита найлона-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 найлона-6 используются и другие виды глинистых минералов (искусственная слюда, сапонит и гекторит). Нанокompозиты, 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 нанокompозитах составляет 1 нм, но их ширина варьируется в зависимости от типа использованной глины. Исследование этих материалов методом ТЭМИ показало, что ширина силикатных слоев в нанокompозитах, 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 наноккомпозитов. Прочность наноккомпозитов на растяжение при 23 °С и 120 °С снижается в следующем порядке: ГН6Г (монтмориллонит) > ГН6ИС (искусственная слюда) > ГН6С (сапонит) ≥ ГН6ГГ (гекторит). Температура деформации наноккомпозитов 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	97,2	93,1	84,7	89,5	68,6
	120 °С	32,3	30,2	29,0	26,4	26,6
Относительное удлинение (%)	23 °С	7,3	7,2	> 100	> 100	> 100
Модуль упругости при растяжении (ГПа)	23 °С	1,87	2,02	1,59	1,65	1,11
	120 °С	0,61	0,52	0,29	0,29	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 наноккомпозитов 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.

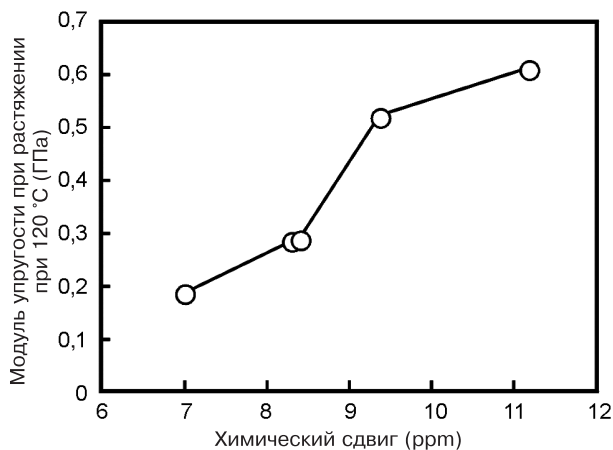
Установлено, что химические сдвиги ^{15}N четырех видов модифицированной глицином глины занимают среднее положение между сильно полярным гидроксидом глицина (15,6 ppm) и нейтральным ГМДА (7,0 ppm).

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	
Слюда- $\text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COOH}$	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 \geq гекторит.

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

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что из всех видов глины наиболее прочно связан с найлоном-6 монтмориллонит, и сила адгезионного взаимодействия снижается в последовательности: искусственная слюда > сапонит \geq 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 °С. 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 одноступенчатым методом показывает, что этот процесс может быть ускорен.

1.8.2. Метод смешения в расплаве

Помимо метода полимеризации разработан метод прямого смешения нейлона и органотфильной 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 °С), нужная степень дисперсии достигнута при использовании двухшнекового экструдера (скорость вращения шнека 180 об/мин, температура смеси в сосуде 240 °С). 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 нанокompозитов. При использовании найлона-6 с высокой средней молекулярной массой ($M_n = 29300$) степень расшелушивания глины выше, чем при использовании найлона-6 с более низкой средней молекулярной массой ($M_n = 16400$). 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 нанокompозитов найлон-6/глина, полученных таким способом, практически соответствуют свойствам нанокompозитов, 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 двухшнековый экструдер насосом, а вода удаляется под более низким давлением. В результате получается нейлоновый наноккомпозит с равномерно диспергированными силикатными слоями. Этот метод упростил процесс модификации глины, позволив получать наноккомпозиты при низких затратах. В табл. 1.8 приведены механические свойства этого наноккомпозита. Температура деформации оказалась несколько снижена, потому что между глиной и нейлоном не образовывались химические связи.

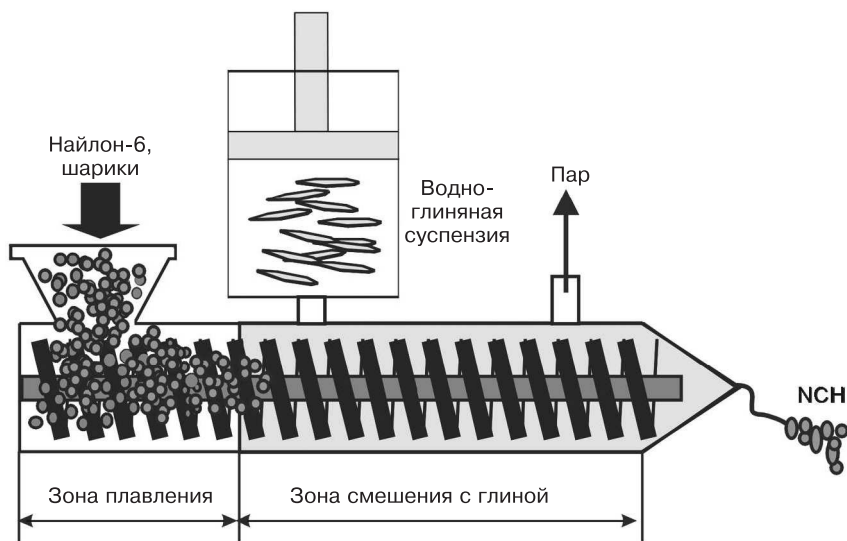


Рис. 1.16. Схематическое изображение процесса получения наноккомпозитов методом смешения с водно-глиняной суспензией

1.9. Другие виды нейлона

Поскольку экспериментально было установлено, что в результате смешения нейлона-6 с глиной возможно получать наноккомпозиты 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 (°С 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 водно-глиняной суспензией	1,6	82	1,38	102

1.9.1. Найлон-6,6

Наноккомпозит найлона-6,6 получен методом смешения в расплаве. В качестве наполнителя использована интеркалированная органофильная глина. Первоначально натрий-монтмориллонит обрабатывается ионами гексаметил триметил аммония и эпоксидной смолой, а затем смешивается в двухшнековом экструдере для получения наноккомпозита. 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

Наноккомпозит найлона-10,12 и глины получен поликонденсацией 1,10-диаминододекана и 1,10-декандикарбоновой кислоты в присутствии органофильной глины. Рентгенолучевая дифракция и ТЭМИ показали, что слои глины расшелушены и равномерно диспергированы в найлоне-10,12. Скорость кристаллизации наноккомпозита 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 наноккомпозита.

1.9.3. Найлон-11

Наноккомпозит 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 расшелушенными частицами наполнителя при низких концентрациях глины (менее 4%), а при более высоких концентрациях получен нанокомпозит с расшелушенными и интеркалированными слоями глины. Термогравиметрический анализ (ТГА), динамомеханический анализ (ДМА) и результаты испытаний на растяжение показали, что термическая стабильность и механические свойства нанокомпозита с расшелушенными 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 расшелушенными частицами наполнителя связаны с более равномерной и полной дисперсией органофильной 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.

1.1.1. Перспективы

1. Наноразмерная глина может быть использована для упрочнения разнообразных полимерных материалов и может заменить в этой области стекловолоконистые 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 polycapraamide (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.
Usuki A. (1995), «Interaction of nylon-6 clay surface and mechanical-properties of nylon-6 clay hybrid», *J. Appl. Polym. Set.* 55: 119–123.
19. 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 $1,3 \text{ г/см}^3$), 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 нанокompозитов. 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 отвержденным 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.

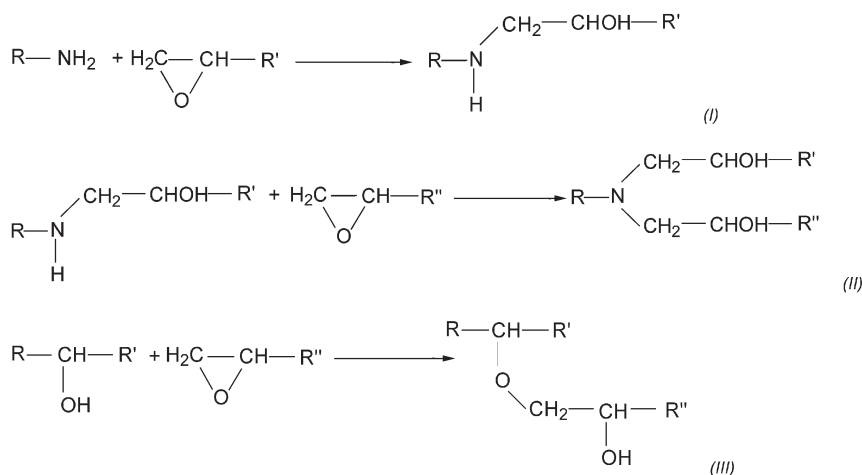


Рис. 2.1. Три основные возможные реакции при отверждении эпоксидной смолы амином: (I) — добавление первичного амина к эпоксидной группе; (II) — добавление к эпоксидной группе вторичного амина; (III) — этерификация

2.2. Нанокмозиты на основе эпоксидной смолы и слоистых силикатов

Использование наноструктурных наполнителей в эпоксидных системах имеет большое значение для разработки реактопластичных композитов. Одной из наиболее широко изученных стратегий создания нанокмозитов 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-

нонаполнителей, 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 уравнивается 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 органомфильными 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 расшелушивание после модификации и отверждения смолы по сравнению с глинистыми минералами, имеющими более высокие показатели СКО. Предполагается, что различия в степени расшелушивания 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 наноккомпозитах [10–17], можно найти в литературе.

Другим важным фактором при взаимодействиях между органической 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 свободный объем слоистого силиката. Лан [6] варьировал длину цепи ионов алкиламмония при модификации слоистого силиката от 4 до 18 единиц. Исследование межслойного пространства органической глины 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 наноккомпозитный 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 наноккомпозита. 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. Органические 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 органической смолой эпоксидных смол до отверждения может значительно влиять на процесс синтеза наноккомпозита, 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 (тетраглицидилдиметиленадианилин). 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).

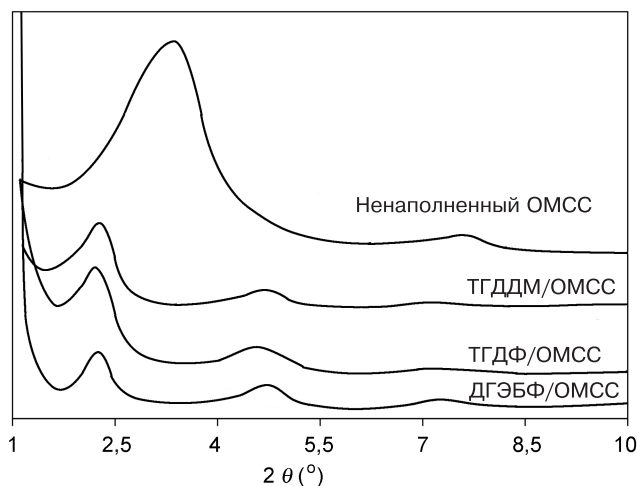


Рис. 2.2. Кривые рентгенолучевого дифракционного анализа (РЛДА) незаполненного органически модифицированного слоистого силиката (ОМСС) и смеси эпоксидная смола/ОМСС [21]

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 расшелушена. 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 перколяции. 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.

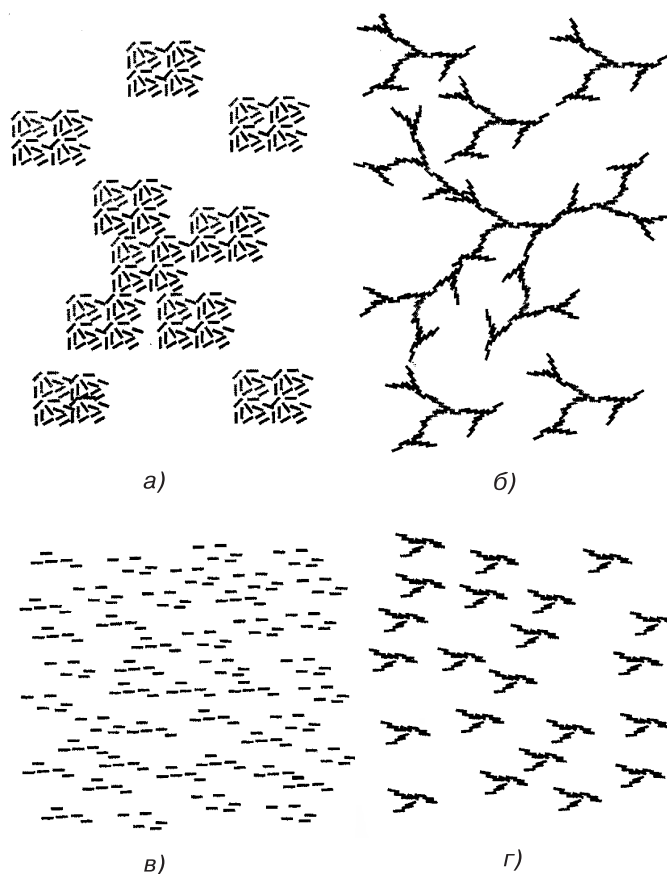


Рис. 2.3. Структура наноглин в эпоксидной смоле. Условия: а) слабые взаимодействия смола/глина, прочный гель, без сдвига; б) сильные взаимодействия смола/глина, непрочный гель, без сдвига; в) слабые взаимодействия смола/глина, прочный гель, сдвиг; г) сильные взаимодействия смола/глина, непрочный гель,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

2.2.3. Формирование и микроструктура эпоксидных нанокomпозитов

Методы синтеза полимерных нанокomпозитов 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 нанокomпозитов в растворе, есть данные [23, 24] о применении этого метода с целью получения более качественного перемешивания при большем содержании глины. Наиболее подходящим для синтеза нанокomпозитов 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 нанокomпозита в этом случае выступает способность эпоксидного олигомера и отвердителя проникать в свободный объем между чешуйками тактоидов слоистого силиката. Это обеспечивается также соответствующей органофильной модификацией слоистого силиката, при которой неорганические катионы в свободном объеме заменяются на органофильные катионы.

Формирование нанокomпозита 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» нанокomпозит с полностью диспергированными отдельными силикатными чешуйками, расшелушенными 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 нанокomпозитов с высокой степенью интеркаляции и равномерным расшелушиванием. Основные требования к формированию эпоксидных нанокomпозитов 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.

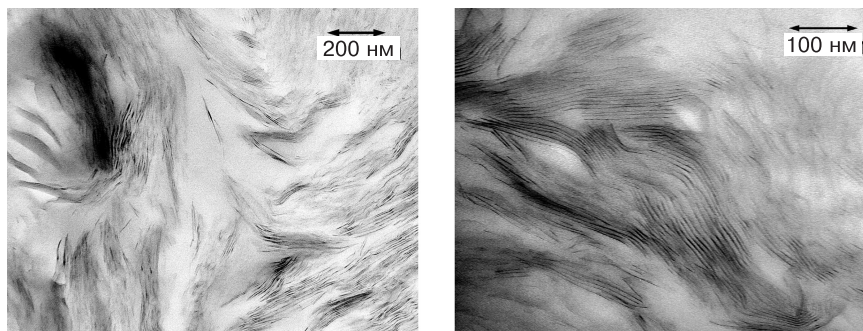


Рис. 2.4. ТЭМИ-снимки нанокomпозитов на основе эпоксидной смолы и слоистого силиката: диглицидный эфир бисфенола-А/диэтилтолуол диамин/октадециламмоний (слева) и тетраглицидилдиметилданилин/диэтилтолуол диамин/октадециламмоний (справа)

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 уравнивается 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 отшелушивание по краям происходит благодаря гибкости глины. Важное значение также имеет факт, отмеченный Парком и Дженой: воздействие на внутренние и внешние реакции добавок хлоридного органического модификатора очень незначительно влияет на степень расшелушивания, что говорит о меньшем значении поверхностной обработки, чем

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

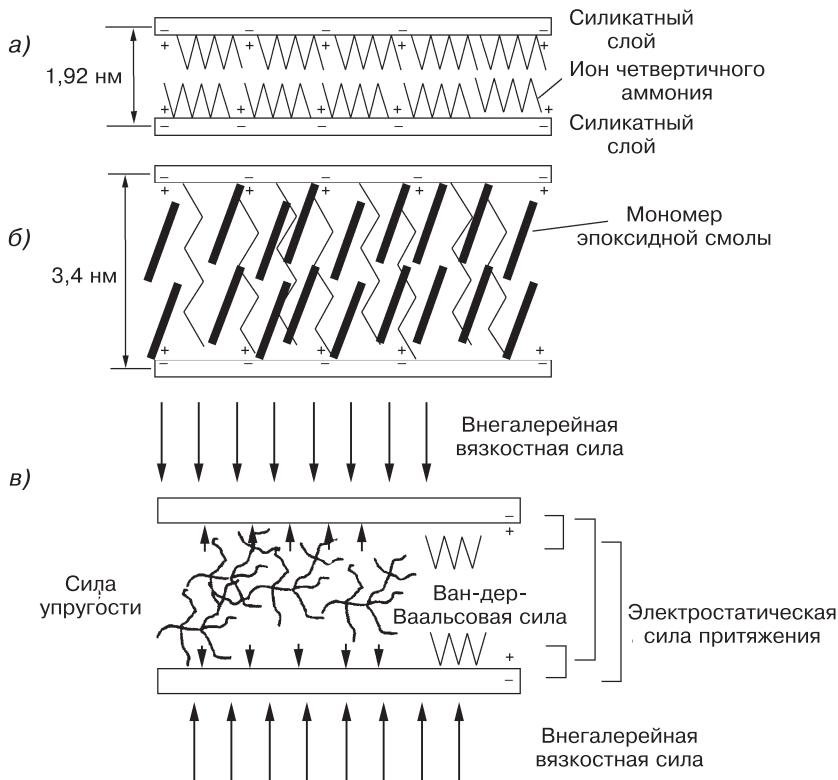


Рис. 2.5. Схематическое изображение различных степеней интеркаляции и расшелушивания: а) неинтеркалированная органически модифицированная глина; б) интеркалированная эпоксидная смола; в) соотношение сил, действующих на тактоид, состоящий из двух чешуек слоистого силиката [25]

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 расшелушиванию. В исследуемой системе межслойное расстояние достигает 3,4 нм примерно через 9 мин (рис. 2.7). Это свидетельствует о том, что изменение меж-

слоистого 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 происходят отверждение и образование связей между молекулярными цепочками полимера, расположенными между силикатными слоями.

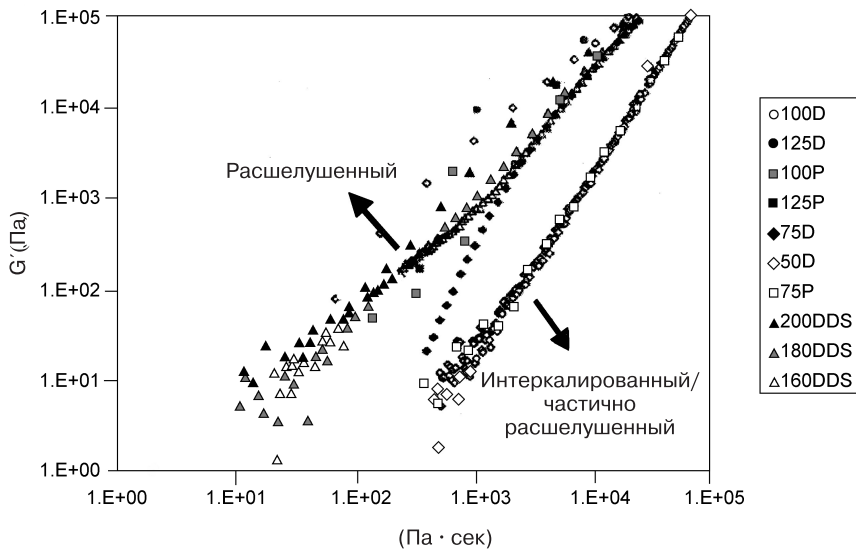


Рис. 2.6. Соотношение между динамическим модулем упругости и вязкостью как функцией отверждения стандартной эпоксидной смолы (глицидилэфир-бисфенола-А) с отвердителем Джеффамин D-230 (обозначен как Р) либо с отвердителем ДДС (обозначен как Д). Числовые показатели отражают температуру отверждения в °С [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 расшелушивание факторов входят: низкая плотность заряда в глине, достаточная длина цепи алкиламмония, использование первичного 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.

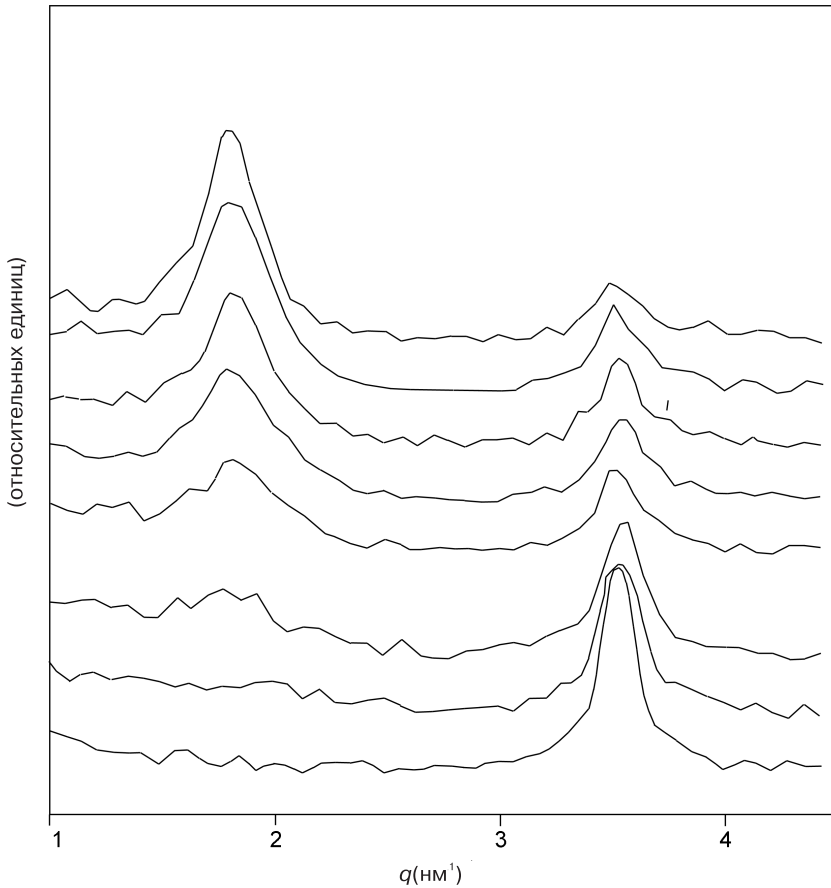


Рис. 2.7. Изотермы во временном разрешении измерений малоуглового рассеяния рентгеновского луча ДГЭБФ и обработанного алкиламмонием (18 звеньев) слоистого силиката с интервалами сканирования (снизу вверх) 0, 3, 6, 9, 12, 15, 22,5, 30 и 60 мин [26]

2.2.4. Другие методы синтеза силикатного наноккомпозита

В литературе описаны и некоторые другие методы получения эпоксидных наноккомпозитов. 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

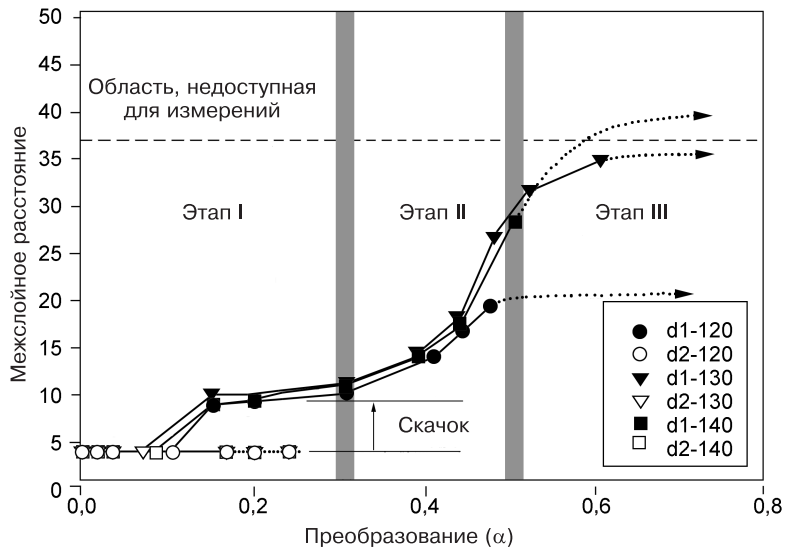


Рис. 2.8. Зависимость межслойного расстояния (d) от глубины отверждения при различных температурах (120, 130 и 140 °C) [26]

материала после отверждения [23]. И использование ацетона как вспомогательной добавки привело к образованию наноккомпозитных 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 - $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{NH}_3]^{2+}$ 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 с моноамино-модифицированными слоистыми силикатами. Как следствие, у полученных наноккомпозитов наблюдались улучшенные механические свойства.

Исследования Ма [30] показали, что многообещающих результатов в получении беспорядочно расшелушенных наноккомпозитов 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.

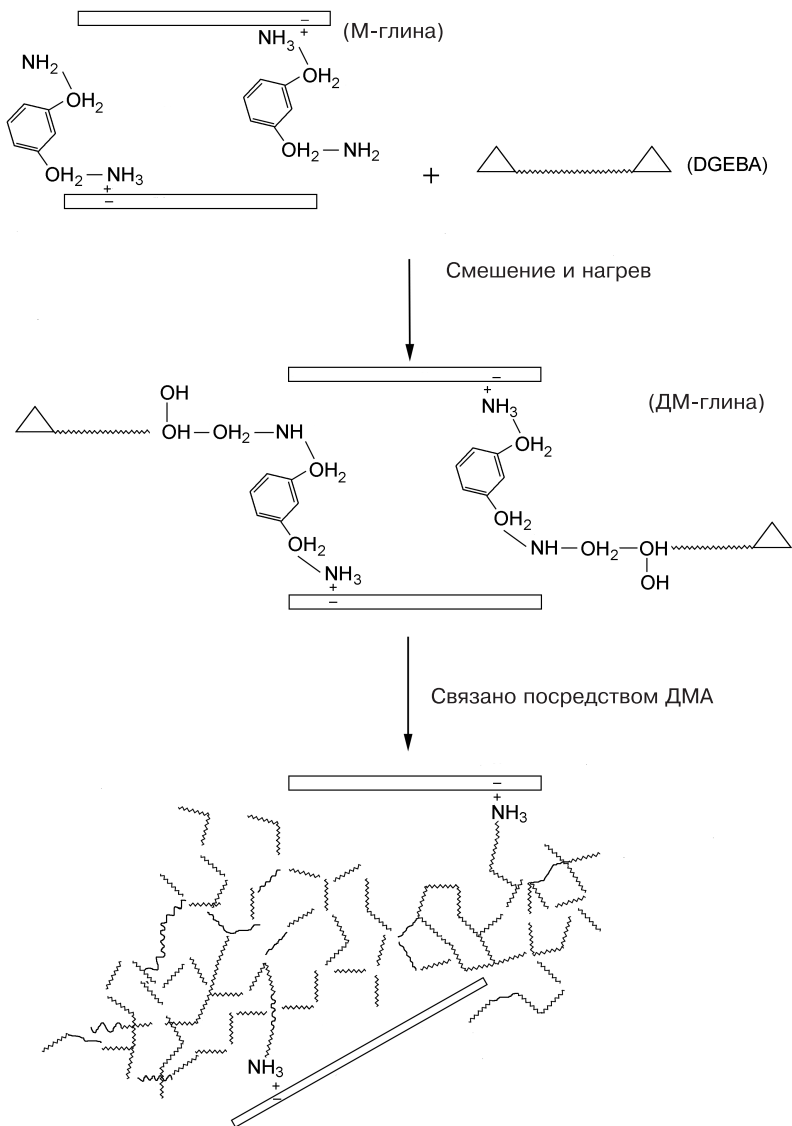


Рис. 2.9. Механизм реакции между М-ксилилендиамином и натрий-монтмориллонитом, сопровождаемый поступлением отвердителя ДМА и эпоксидной смолы [30]