

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Е.М. Готлиб, С.И. Вольфсон, С.В. Наумов,
М.А.Ибрагимов, Е.С. Ильичева

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И КАУЧУКОВ СО
СЛОИСТЫМИ СИЛИКАТАМИ

Учебное пособие

Казань
КНИТУ
2011

УДК 541 (515+64): 539.199

Готлиб Е.М.

Наноккомпозиты на основе полиолефинов и каучуков со слоистыми силикатами / Е.М. Готлиб [и др.]; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: КНИТУ, 2011. – 104 с.

ISBN 978-5-7882-1263-0

Дан анализ методов получения наноккомпозитов на основе каучуков и полиолефинов со слоистыми силикатами. Изучена структура, физико-механические, вулканизационные, реологические, электрические и другие свойства полученных наноккомпозитов.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 240500 – «Химия и технология высокомолекулярных соединений».

Подготовлено на кафедре технологии синтетического каучука

Подготовлено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного контракта от 10 июня 2010 г. № 02.740.11.5212 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: канд. хим. наук Л.В. Верижников
 канд. хим. наук А.В. Богданов

ISBN 978-5-7882-1263-0

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

НН – нанонаполнитель

EVON – сополимер этилена и винилового спирта

ААС – адсорбционно-активные жидкие среды

АГ – акрилат гуанидина

БНК – бутадиен-нитрильный каучук

БС – белая сажа

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

ДТА – дифференциально-термический анализ

ДТЭП – динамический термоэластопласт

ИКС – инфракрасная спектроскопия

КА – карбамид

МА- меламина

МАГ – метакрилат гуанидина

ММТ – монтмориллонит

НК – нанокompозит

ОБ – органобентонит

ПА – полиамид

ПА – полиацетат

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПК – поликарбонат

ПП – полипропилен

ППО – полипропиленоксид

ПС – полистирол

ПЭНД – полиэтилен низкого давления

ПЭОС – полиэтоксисилоксан

ПЭТФ – полиэтилентерефталат

РФА – рентгенографический фазовый анализ

СКИ – изопреновый каучук

СКМС – синтетический каучук метилстирольный

СКТВ – силоксановый каучук термостойкий виниловый

СС – слоистый силикат

ТГА – термогравиметрический анализ

ТГФ – тетрагидрофуран

ТЭОС – тетраэтоксисилоксан

ЧАС – четвертичные аммониевые соли

ЭВА – этиленвинилацетат

ВВЕДЕНИЕ

Впервые НК на основе слоистого силиката – монтмориллонита и нейлона-6 - получили в начале 90-х годов исследователи из Японии. Модуль упругости разработанных НК в 1,7 раза, а прочность в 1,4 раза превышали характеристики исходного нейлона-6. Такое существенное улучшение механических свойств сопровождалось уменьшением в 1,5 раза коэффициента теплового расширения, повышением температуры размягчения с 65 до 152⁰С, что достигалось при содержании в нем всего 4,7мас. % наполнителя. Полученный материал был значительно легче традиционно используемых композитов с тем же комплексом механических и теплофизических характеристик, в которых содержание неорганической компоненты обычно составляет 20-30мас.%. Этой же группой авторов обнаружено, что введение глинистых минералов в полимер приводит к значительному уменьшению коэффициента диффузии различных газов в полимерной матрице.

Результаты, полученные японскими исследователями, послужили мощным стимулом к разработке аналогичных полимерсиликатных НК, на основе других полимеров. За последние 10—15 лет различными группами исследователей были получены несколько десятков видов НК на основе полимеров и СС, многие из которых обладают интересными свойствами. Интенсивные исследования и публикации в области нанокompозитов со слоистыми силикатами в России начались с 2003 г. В настоящее время в периодической и монографической литературе по этой теме наблюдается значительный рост количества запатентованных составов и способов получения нанокompозитов. Интенсивные исследования в данной области проводятся в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институте биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН, Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, ГНУ «Центр по

композиционным материалам», Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова. Рост числа работ в области нанокompозитов свидетельствует о перспективности данной технологии получения композиционных материалов.

Особенностью полимерных нанокompозитов является «дальнедействие» межфазного (адсорбционного) взаимодействия, приводящего к образованию протяженных граничных слоев полимера с иной структурой и свойствами, чем у исходного полимера. Использование твердых наночастиц разной формы и химической природы в качестве наполнителей полимеров открывает новые возможности модифицирования последних, поскольку поверхностные свойства наноразмерного вещества преобладают над объемными, отличаясь высокой поверхностной энергией и адсорбционной активностью. Вследствие этого образуется композиционный материал, обладающий высокой эффективностью взаимодействия полимерных матриц с наночастицами. Это обуславливает впечатляющее улучшение эксплуатационных свойств. Особый интерес к нанокompозитам объясняется возможностью получения материалов с повышенными прочностными показателями, износостойкостью, термостойкостью, стойкостью к действию агрессивных средств.

Ключевым вопросом технологии наномодифицирования является способ введения и равномерного распределения в полимерной матрице частиц нанонаполнителя. Особенно сложно это реализовать в высокомолекулярных полимерах ввиду высокой вязкости их расплавов, а также в неполярных эластомерных матрицах. Это делает актуальным анализ литературных данных по различным способам получения нанокompозитов и эксплуатационным свойствам наноматериалов на основе полиолефиновой и эластомерной матриц. При этом важной проблемой является оптимизация методов органомодификации поверхности слоистых силикатов. Рассмотрению этих вопросов и посвящается данное учебное пособие.

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОЛЕФИНОВ И КАУЧУКОВ СО СЛОИСТЫМИ СИЛИКАТАМИ

Можно с уверенностью утверждать, что одним из наиболее перспективных и многообещающих направлений развития современной науки является нанотехнология. Согласно названию, данное научное направление работает с объектами, размеры которых измеряются нанометрами («нано» означает 10^{-9} м). Один нанометр (от греческого «нано» — карлик) равен одной миллиардной части метра. На этом расстоянии можно вплотную расположить примерно 10 атомов. То есть нанотехнология – это процесс получения и использования материалов, состоящих из наночастиц (наноматериалы, нанокристаллы, наноккомпозиты).

Пожалуй, первым ученым, использовавшим эту единицу измерения, был Альберт Эйнштейн, который в 1905 г. теоретически доказал, что размер молекулы сахара равен одному нанометру. Но только через 26 лет немецкие физики Эрнст Руска, получивший Нобелевскую премию в 1986 г., и Макс Кнолл создали электронный микроскоп, обеспечивающий 15-кратное увеличение (меньше, чем существовавшие тогда оптические микроскопы), и ставший прообразом подобных устройств нового поколения, позволивших заглянуть в наномир.

На первой конференции по нанотехнологиям, которая состоялась в Институте молекулярного производства в городе Пало Альто (штат Калифорния, США) в октябре 1989 года, представители Японии объявили, что уже в течение нескольких лет их страна считает разработку молекулярных наносистем базисом для технологии XXI века и «если остальной мир желает видеть совместную разработку нанотехнологии, ему лучше проснуться и начать действовать» [1].

Большой научный и практический интерес представляют полимерные композиционные наноматериалы [2]. По определению композиционными

называют материалы, состоящие из двух или более фаз с четкой межфазной границей, которые содержат усиливающие (армирующие) элементы (волокна, пластины, частицы) с различным отношением длины к сечению, распределенные в полимерной матрице. Механические свойства композиционного материала в большей степени зависят от межфазного взаимодействия между полимерной матрицей и армирующими элементами, то есть от величины адгезии. Естественно, чем выше адгезия полимерной матрицы к армирующим элементам, тем прочность композита будет выше. Если же говорить о нанокomпозиционных полимерных материалах, то использовать определение «армирующий наполнитель» применительно к наночастицам не совсем верно [3].

В нанокomпозитах наночастицы взаимодействуют с полимерной матрицей не на макро- (как в случае с композиционными материалами), а на молекулярном уровне. Вследствие такого взаимодействия образуется композиционный материал, обладающий высокой адгезионной прочностью на границе полимерной матрицы и наночастиц. Следует отметить, что нанокomпозиции имеют, как правило, упорядоченную структуру [3-5].

Кроме того, для получения традиционного композиционного материала с заданными механическими, химическими, диэлектрическими или же теплофизическими свойствами необходимо было вводить в полимерную матрицу большое количество модифицирующего наполнителя. Причем если говорить о композиционных материалах, армированных макроэлементами, то, как правило, оптимальное количество вводимого в полимер наполнителя составляет десятки массовых процентов [6]. В случае нанокomпозитов речь идет о гораздо меньших количествах вводимого модифицирующего наполнителя. В качестве примера можно привести [3] создание композита на полимерной основе с наполнителем из наночастиц серебра. При концентрации серебра всего в несколько десятитысячных долей процента композит проявляет необычайно сильное бактерицидное действие.

Другой пример из области нанокomпозиционных материалов – создание сверхплотного пенопласта, усиленного частицами глины. При содержании в полимерной пене всего 5 % частиц глины был создан материал, который по своим прочностным показателям не отличался от известных конструкционных высоконаполненных полимерных композиционных материалов, используемых для создания деталей корпуса и салона автомобилей и самолетов [3].

Следует также подчеркнуть, что при уменьшении размеров частиц вещества до нанометровых величин изменяются их физические свойства. Так, например, переход к нанокристаллам приводит к увеличению теплоемкости палладия более чем в 1,5 раза, обуславливает возрастание растворимости висмута в меди в 4000 раз, вызывает повышение коэффициента самодиффузии меди при комнатной температуре на 21 порядок. Такие изменения свойств веществ объясняются количественным изменением соотношения поверхностных и объемных атомов индивидуальных частиц, то есть высокой удельной поверхностью [2].

Однако уникальные свойства наноматериалов затрудняют их получение. Избыточная поверхностная энергия заставляет наночастицы слипаться, агрегироваться. Кроме того, наночастицы химически активны и при взаимодействии с другими веществами часто теряют свои уникальные свойства. Таким образом, нельзя получать нанокomпозиционный полимерный материал по известным и отработанным технологиям [4, 5].

Основные структурные параметры наночастиц – их форма и размер. Физические, электронные и фотофизические свойства наночастиц и кластеров, определяемые их чрезвычайно высокой удельной поверхностью (отношением поверхности к объему), значительно отличаются от таковых свойств как блочного материала, так и индивидуальных атомов. Например, если размер кристалла золота уменьшается до 5 нм, температура плавления снижается на несколько сотен градусов. Свойства конечного нанокomпозиционного

материала зависят от природы взаимодействия между фазами и строения межфазных областей, объемная доля которых чрезвычайно велика [2].

Очень многие материалы – от металлов и керамик до биоминералов – состоят из неорганических наночастиц (оксидов, нитридов, карбидов, силикатов и т.д.). Они входят в состав и нанокомпозитов на основе различной керамики и полимеров. Несовместимость этих неорганических и органических компонентов – основная проблема, которую приходится преодолевать при создании таких материалов. Чрезвычайно важно также контролировать в них степень межфазного разделения [5].

1 Нанокомпозиты, содержащие металлы или полупроводники

Эти материалы привлекают внимание прежде всего уникальными свойствами входящих в их состав кластеров, образованных разным количеством атомов металла или полупроводника – от десяти до нескольких тысяч. Типичные размеры такого агрегата – от 1 до 10 нм, что соответствует огромной удельной поверхности [3]. Подобные наночастицы отличаются по свойствам (ширине полосы поглощения, спектральным характеристикам, электронному переносу) как от блочного материала, так и от индивидуального атома или молекулы, причем полупроводниковые особенно сильно, даже если размер частицы достигает сотен нанометров. Так, при переходе от нанокристалла CdS к макрокристаллу ширина запрещенной зоны уменьшается от 4,5 до 2,5 эВ, время жизни на нижнем возбужденном уровне увеличивается от пикосекунд до нескольких наносекунд, температура плавления повышается от 400 до 1600 °С. Нелинейные оптические свойства нанокластеров позволяют создавать на их основе управляемые квантовые светодиоды для применения в микроэлектронике и телекоммуникации [3].

Энергетическая зона металла независимо от размера его частиц, заполнена не вся, поэтому электроны могут переходить на более высокие уровни. У полупроводника же валентная зона заполнена целиком и отделена от