



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

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И КАУЧУКОВ СО СЛОИСТЫМИ СИЛИКАТАМИ

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 – наноккомпозит

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 – монтмориillonита 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 нанокомпозитов 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 нанокомпозитов. 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, нанокомпозиты).

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 нанокомпозиционных полимерных материалах, то использовать определение «армирующий наполнитель» применительно к наночастицам не совсем верно [3].

В нанокомпозитах 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 нанокомпозиции 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 нанокомпозитов 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 нанокompозиционных 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 нанокompозиционный 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 нанокompозиционного

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

зоны проводимости на 2-3 эВ. Из-за малых размеров полупроводниковых нанокристаллов эти зоны расщепляются, что приводит к эффективному увеличению ширины запрещенной зоны (до 4,5 эВ) [7].

Наночастицы проявляют также суперпарамагнетизм и каталитические свойства. При использовании кластеров металлов в качестве катализаторов наночастицы стабилизируют, например, в растворе с помощью поверхностно-активных соединений или на подложке из полимерной пленки. Несмотря на сравнительно невысокую термическую стабильность, полимерные материалы довольно часто служат матрицей, фиксирующей нанокластеры. В зависимости от того, какие свойства хотят придать конечному продукту, используют либо прозрачный полимер, либо проницаемый, либо электропроводящий и легко перерабатываемый [8].

Металлические (и полупроводниковые) нанокластеры можно получать по-разному: испарением или распылением металлов, восстановлением их солей и другими способами. В одной из первых работ [7] кластеры серебра, золота или палладия размером 1-15 нм были диспергированы в пленку полистирола (или полиметилметакрилата) в ходе полимеризации жидкого мономера, в который предварительно осаждался металл из паров. Судя по структурным исследованиям, металлические кластеры при этом объединяются в агломераты разной величины – вплоть до нескольких десятков нанометров. Похожую структуру имеют композитные пленки, полученные одновременным осаждением паров металла и плазменной полимеризацией бензола или гексаметилдисилазана [9].

Молекулы п-циклофана, проходя через пиролизную зону $\sim 600^{\circ}\text{C}$, превращаются в активный интермедиат, который осаждается на холодной подложке вместе с атомами металла или молекулами полупроводника. Затем в реакции термической полимеризации или фотополимеризации образуется поли-п-ксилилен (или его производные), а в полимерной матрице возникают неорганические наночастицы или кластеры размером от 1 до 20 нм (в

зависимости от химической структуры предшественника и условий полимеризации). Частицы, характеризующиеся довольно узким распределением по размеру, в основном локализованы в аморфных областях полимера и организованы в сверхрешетку. А это обуславливает многие чрезвычайно важные электрофизические свойства нанокомпозита [7].

В ближайшие же пару десятилетий нанотехнологии обещают выпустить на массовый рынок устройства хранения одного терабайта информации (содержимое библиотеки конгресса США) на носителе размером 1 см^3 и процессоры производительностью одна тысяча терафлопс. Такие ресурсы будут востребованы в системах интеллектуальной обработки сигналов, распознавания речи, организации высококачественной беспроводной связи и в различных военных приложениях. Ожидается также, что терафлопсные машины смогут в реальном времени предсказывать погоду. В середине второго десятилетия появятся первые молекулярные компьютеры, а вот квантовые вычислительные системы пока по-прежнему останутся в фазе исследований [1].

Существенно изменится структура рынка лекарств, объем которого только в США составляет 380 млрд. долл. В настоящее время доля фармакологических фирм, использующих нанотехнологии, составляет 1%, через 10-15 лет их процент возрастет до 50. Системы целевого клеточного воздействия появятся в продаже через 5-7 лет, а множество лекарств, полученных нанотехнологическим способом, находятся сегодня либо на этапе проектирования, либо на самых ранних стадиях клинических испытаний. Но уже через 3-5 лет суперкомпьютеры производительностью 1 петафлопс смоделируют работу белков, и процесс проектирования новых лекарств существенно ускорится. В 20-х годах будет отработана технология направленной эволюции белковых препаратов, которая позволит готовить лекарства точечного действия, не имеющие побочных эффектов [2].

Полимерные металлсодержащие нанокомпозиты можно получить, например, совместным осаждением паров металла и активного

предшественника (мономера) с последующей его полимеризацией. Полученные металлсодержащие материалы оптически прозрачны, высокопроницаемы для низкомолекулярных веществ, а потому пригодны для использования в качестве оптических и люминесцентных микроприборов, катализаторов и т.д. [9].

Технология получения полимерных нанокомпозитов не стоит на месте, ее развитие направлено на упрощение и удешевление способов получения композиционных материалов, содержащих в своем составе наночастицы. Например, компания Hybrid Plastics разработала PPOS-добавки (полиэдральный олигомерный силсесквиоксан) – минеральный наполнитель на основе кремния в виде кристаллических твердых веществ, жидкостей и масел. Совсем недавно эти продукты оценивались в диапазоне 1000 долларов за фунт, однако теперь их продают уже по 50 долларов за фунт [1]. Для приготовления нанокомпозитов в основном используются следующие типы наноразмерных наполнителей:

- органоглины на основе монтмориллонита Montmorillonite organoclays (MMT), бентонита и др.;
- углеродные нановолокна Carbon nanofibers (CNFs);
- углеродные нанотрубки Carbon nanotubes [многостенные (MWNTs), тонкие (SDNTs), и одностенные (SWNTs)];
- наноксид кремния (N-silica);
- наноксид алюминия Nanoaluminum oxide (Al_2O_3);
- наноксид титана (TiO_2);
- нанометаллические частицы [10].

2 Нанокомпозиты со слоистыми силикатами

Большой интерес для исследователей представляют полимерные нанокомпозиты (НК) на основе модифицированных слоистых силикатов, которые широко распространены и хорошо известны как различные породы глин [11-13]. Для создания полимерных нанокомпозитов на основе органоглин

используют слоистые природные неорганические структуры, такие как монтмориллонит, гекторит, вермикулит, каолин, сапонин и др. Размеры неорганических слоев составляют порядка 220 нм в длину и 1 нм в толщину [10-13]. Перспективными с точки зрения создания полимерных нанокомпозитов являются бентонитовые породы глин, в состав которых входит не менее 70 % минерала группы монтмориллонита.

Монтмориллонит $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (именуемый по названию местности Монтморилльон во Франции) - это высокодисперсный слоистый алюмосиликат белого или серого цвета, в котором за счет нестехиометрических замещений катионов кристаллической решетки появляется избыточный отрицательный заряд, который компенсируется обменными катионами, расположенными в межслоевом пространстве. Главной особенностью монтмориллонита является его способность к адсорбции различных ионов (в основном катионов), а также к ионному обмену. Этот слоистый силикат образует пластичные массы с водой, при этом, разбухая, может увеличиваться в объеме в 10 раз. Входит в состав бентонитовых глин (слово "бентонит" - происходит от названия местности Бентон в США) [11].

Неорганические слои глин образуют скопления с зазорами между ними, называемыми прослойками или галереями. Изоморфное замещение внутри слоев (Mg^{2+} замещает Al^{3+} в октаэдрической структуре или Al^{3+} замещает Si^{4+} в тетраэдрической структуре) генерирует отрицательные заряды, которые электростатически уравниваются катионами щелочных или щелочно-земельных металлов, расположенных в прослойках [14]. Этим обусловлена высокая гидрофильность бентонита. При помещении бентонита в воду она проникает в межслоевое пространство монтмориллонита, гидратирует его поверхность и обменные катионы, что вызывает набухание минерала. При дальнейшем разбавлении водой бентонит образует устойчивую вязкую суспензию с выраженными тиксотропными свойствами.

Физико-химические и технологические свойства бентонитных глин и их особенности определяются характером и строением кристаллической решетки основного породообразующего минерала, в данном случае монтмориллонита. Структура глинистых минералов подробно представлена в работе [15], посвященной исследованию различных глин. Слоистые силикаты (СС), которые обычно используются для получения НК, принадлежат к структурному семейству минералов 2:1 типа [16].

Как известно [16, 17], кристаллическая решетка ММТ (рис. 1) образована из двух структурных элементов, один из которых состоит из двух наружных кремнекислородных тетраэдрических сеток с атомами кремния в центрах.

В каждом тетраэдре атом кремния одинаково удален от четырех атомов кислорода или гидроксильных групп. Ряды кремний-тетраэдров расположены в форме бесконечно повторяющихся гексагональных сеток. Второй структурный элемент кристаллической решетки ММТ складывается из плотно упакованных атомов кислорода или гидроксильных групп, между которыми в октаэдрической координации расположены атомы алюминия. Алюмокислородная октаэдрическая сетка находится между двумя кремнекислородными тетраэдрами. Сочленение двух тетраэдрических и одной октаэдрической сеток образует общие слои. Отдельные кристаллы ММТ содержат 50-100 силикатных слоев, примыкающих друг к другу (рис. 2), и напоминают кипу листов бумаги с регулярными «проходами» (галереями) между отдельными слоями, называемыми межслоевым пространством [18, 19].

Толщина одного слоя ММТ составляет 1 нм, а поперечные размеры-1-2 мкм. Величина межслоевого (межплоскостного) пространства ММТ зависит от содержания в нем воды. Для воздушно-сухой глины она составляет 3,5 Å. Чаще употребляют термин «межпакетное пространство» глины, которое подразумевает межслойное пространство и толщину одного силикатного трехслойного пакета (9 Å). В воздушно-сухом ММТ величина межплоскостного расстояния составляет от 1,2 до 1,5 нм, в зависимости от обменных катионов.

Таким образом, структура ММТ состоит из слоистых пакетов. Связь между слоистыми пакетами слабая, расстояние между ними колеблется в пределах 9,6-30 Å. В свободном пространстве между пакетами находятся обменные катионы и молекулы воды. Такой сравнительно слабой связью между слоистыми пакетами и наличием свободного пространства между ними, куда легко могут проникать вода и некоторые катионы, объясняются важные свойства бентонитов – набухаемость в воде и высокая способность к обменной реакции. Особенности набухания глин подробно описаны в диссертационной работе Б.В. Покидько [20].

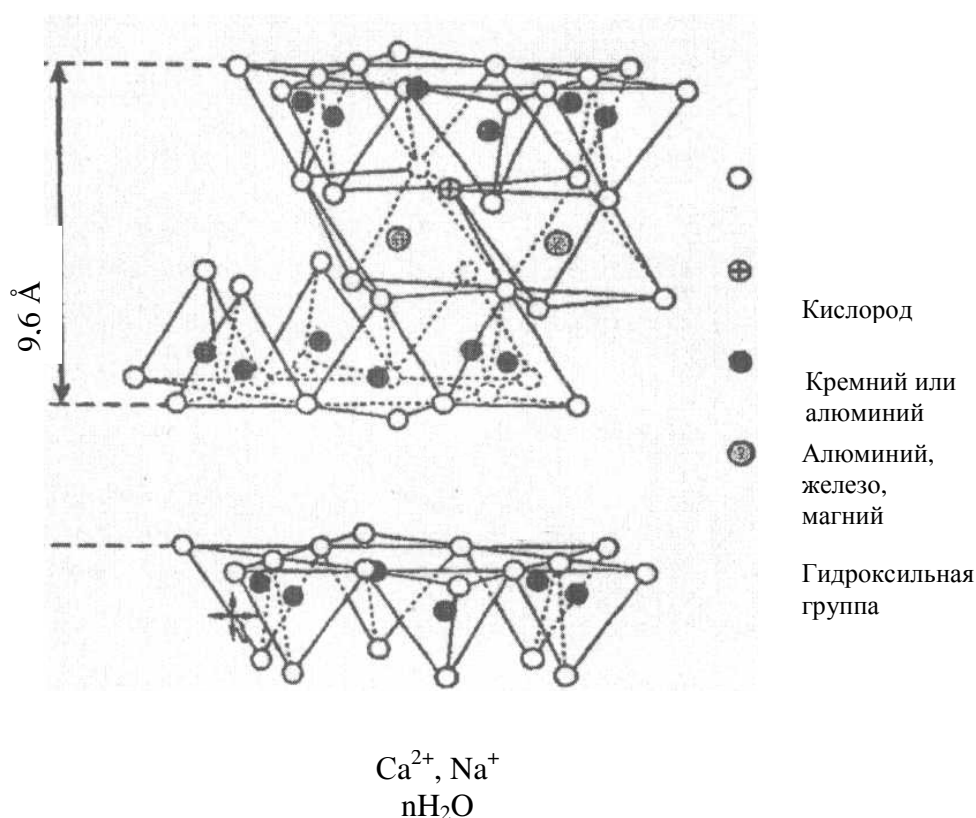


Рис. 1. Фрагмент структуры слоистого силиката (ММТ)

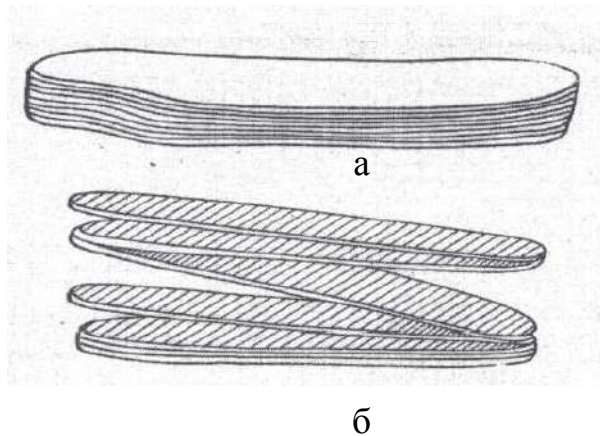


Рис. 2. Схематическое изображение морфологического образования глины: а – первоначальная частица; б – начальная стадия – расслоение, разупорядочение частиц

Одним из определяющих признаков глинистых минералов является соотношение $\text{SiO}_2:\text{R}_2\text{O}_3$ (где R – Al, Fe). Это соотношение для каолина равно 2, для ММТ равно или более 4 [21]. Соотношение $\text{SiO}_2:\text{R}_2\text{O}_3$ является одним из показателей способности глинистых пород к набуханию и диспергированию при взаимодействии с водой. Чем больше это соотношение, тем ярче проявляются гидрофильные свойства глинистых пород, тем сильнее набухают и распускаются в воде глины.

Состав минерала ММТ может быть представлен химической формулой: $[\text{M}_x][\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x]\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, где М – катионы щелочных или щелочноземельных металлов; x – степень изоморфного замещения, $x = 0,5-1,3$ [18].

Атомы кремния и алюминия, входящие в кристаллическую решетку ММТ, могут быть замещены другими атомами. Обычно замещение в кристалле одних атомов другими происходит в тех случаях, когда эти атомы имеют сходные размеры и одинаковую валентность. Для глинистых минералов так же, как и для других силикатов, валентность имеет меньшее значение. Так, кремний может замещаться алюминием. В свою очередь, алюминий может замещаться элементами с меньшей валентностью, например магнием и реже другими катионами. Изоморфное замещение в октаэдрическом слое ионов Al^{3+} на Mg^{2+} и в тетраэдрическом слое атомов Si^{+4} на Al^{3+} или Mg^{2+} приводит к

накоплению отрицательного заряда в силикатной пластине. Этот заряд компенсируется катионами щелочных (Na^+ , K^+) или щелочно-земельных (Ca^{2+}) металлов, находящихся в межслоевом пространстве глины. Такие катионы могут замещаться другими свободными катионами в водных растворах и поэтому называются обменными катионами или обменными ионами. Каждая глина обладает определенным количеством обменных ионов, то есть вполне определенной обменной емкостью [22].

Обменной емкостью называется способность глины связывать определенное количество катионов, причем одни катионы могут быть частично или полностью заменены другими в эквивалентных количествах. Обменная емкость глинистых минералов измеряется в миллиграмм-эквивалентах на 100 г глины и обычно изменяется в пределах от 10 до 150 мг-экв/100 г глины. Для наиболее распространенных глинистых минералов обменная емкость составляет: каолин 3-15, ММТ 80-150, вермикулит 100-150 [23].

В составе обменного комплекса природных глин очень редко присутствуют одноименные катионы. Поэтому различают глинистые породы, обменный комплекс которых составлен в основном натрием или кальцием. В этом случае говорят о глине натриевой или кальциевой. Если в составе обменного комплекса глины содержится 60-70% ионов натрия, то такую глину называют натриевой. Глины, у которых в обменном комплексе преобладает кальций и другие двух- и трехвалентные металлы, меньше набухают и медленнее диспергируются в воде. Натриевые глины, наоборот, больше набухают, быстрее диспергируются, и конечный размер частичек натриевых глин значительно меньше, чем кальциевых [24].

3 Модификация поверхности слоистых силикатов

При уменьшении размеров частиц вещества до нанометрового диапазона изменяются его свойства, что объясняется высокой удельной поверхностью наночастиц. Однако высокая поверхностная энергия частиц, позволяющая

получать уникальные материалы, является препятствием для их равномерного распределения в полимерной матрице.

Слоистые силикаты обладают весьма специфическими свойствами: резким уменьшением прочности при увлажнении, разжижением при динамических воздействиях, набуханием при обводнении и усадкой при высушивании. Гидрофильность алюмосиликатов выступает причиной их несовместимости с органической полимерной матрицей - это основная проблема, которую приходится преодолевать при создании полимерных нанокомпозитов. Поэтому важнейшей задачей при получении полимерных нанокомпозитов, формирующихся за счет раздвижения силикатных пластин в результате интеркаляции полимерных цепей в межслоевые пространства, является создание органофильных слоев на поверхности глины.

Модификация поверхности глины позволяет:

- разрушить иерархию, образованную в результате слипания отдельных кристаллитов слоистого силиката;
- обеспечить проникновение макромолекул в пространство между силикатными пластинами;
- достичь такого уровня взаимодействия полимера с поверхностью наполнителя, который требуется для создания высоких физико-механических свойств материала.

Модифицированные нанонаполнители полимеров в отличие от макронаполнителей эффективны даже при небольших степенях наполнения. При этом особое значение имеет форма наночастиц. Например, размеры неорганических слоев природного силиката составляют порядка 200 нм в длину и 1 нм в толщину. Как показали исследования [23], наночастицы с большим различием в линейных размерах при формировании в пленку, например, методом экструзии ориентируются в массе полимера, выступая в роли армирующего наполнителя. В связи с этим с целью максимального

использования свойств нанонаполнителей процессы их модификации должны осуществляться с минимальным разрушением наночастиц.

Модифицированная глина (органоглина) имеет следующие преимущества: хорошо диспергируется в полимерной матрице, взаимодействует с цепочкой полимера [25-27].

Модификация алюмосиликатов может быть осуществлена путем замещения неорганических катионов внутри прослоек органическими катионами (рис. 3).

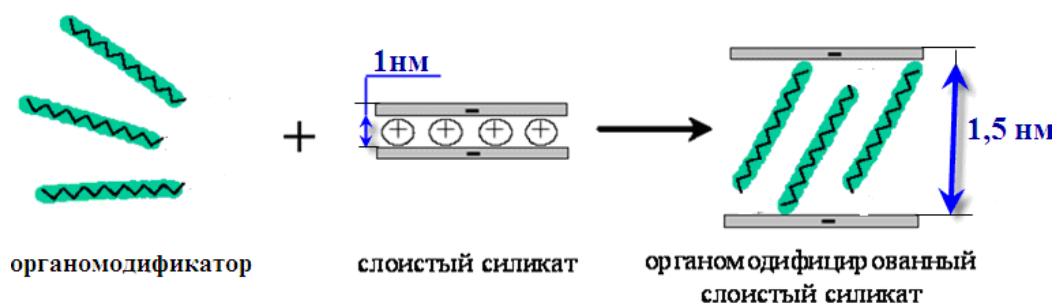


Рис. 3. Схема органомодификации слоистого силиката

Замещение катионов поверхностно-активными веществами, такими как объёмные аммоний- и фосфоний-ионы, увеличивает пространство между слоями, уменьшает поверхностную энергию глины и придает ее поверхности гидрофобный характер. Модифицированные вышеуказанным способом глины лучше совмещаются с полимерами и образуют слоисто-полимерные НК [23]. Наряду с ионными органическими модификаторами глин могут быть использованы неионные модификаторы, которые связываются с поверхностью глины за счет водородных связей. В некоторых случаях органоглины, полученные с использованием неионных модификаторов, оказываются более химически стабильными, чем органоглины, полученные с использованием катионных модификаторов (рис. 4) [28].

Как правило, наименьшая степень десорбции наблюдается в случае неионного взаимодействия между поверхностью глины и органического модификатора. Очевидно, водородные связи, образованные между

этиленоксидной группой и поверхностью глины делают эти органоглины химически более стабильными, чем органоглины полученные по ионному механизму.

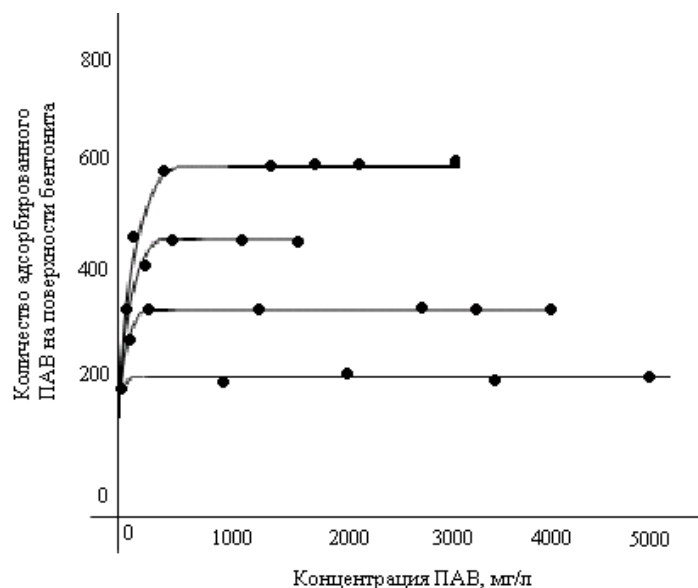


Рис. 4. Адсорбция различных модификаторов на поверхности глины

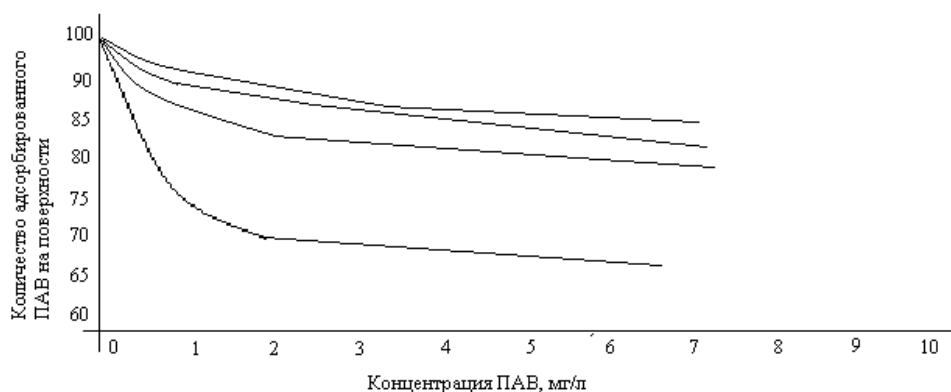


Рис. 5. Десорбция различных модификаторов с поверхности глины: C_9PE , o - $C_9H_{19}C_6H_4(CH_2CH_2O)_{10}OH$; C_9PE_{20} - $C_9H_{19}C_6H_4(CH_2CH_2O)_{20}OH$; $C_{18}E_{20}$ - $C_{18}H_{37}(CH_2CH_2O)_{20}OH$; $C_{22}PNH^+$ - $C_{22}H_{25}C_6H_4NHCH_3$ [29]

Авторы работы [30] предложили повысить активность природного алюмосиликата бентонита высокотемпературной обработкой. Модификацию бентонита осуществляли в потоке аргона со среднетемпературой 3500 - 4000 К. С целью активизации поверхности наполнителя в аргон добавляли аммиак, разлагающийся при высоких температурах с образованием радикалов,

активно взаимодействующих с поверхностью бентонита. В результате обработки происходит оплавление и сфероидизация частиц бентонита, вызывающие уменьшение его удельной поверхности. Изменяются также химический состав. Установлено [30], что обработка бентонита существенно влияет на свойства наполненных им резиновых смесей и пероксидных вулканизаторов на основе метилвинилсилоксанового каучука СКТВ–1. Использование такого бентонита позволяет повысить упруго-прочностные свойства вулканизаторов на основе СКТВ–1 и заменить белую сажу БС-50 на доступный природный минеральный наполнитель.

Улучшение комплекса свойств резин при этом обусловлено следующими факторами. Во-первых, при модификации в присутствии аммиака уменьшается удельная поверхность бентонита, что компенсируется образованием на поверхности частиц аминных групп и вызывает повышение адсорбционной способности наполнителя по отношению к вулканизирующему агенту. Во-вторых, бентонит оказывает каталитическое действие на термический распад вулканизирующего агента. В-третьих, наличие на поверхности обработанного бентонита аминных групп приводит к повышению плотности пространственной сетки, что может влиять на стойкость к тепловому старению. В-четвертых, введение азотсодержащих групп в бентонит интенсифицирует межфазное взаимодействие, что выражается в увеличении содержания гель-фракции. На основании этих результатов авторами [30] делается вывод о том, что структура поверхностного слоя модифицированного бентонита активно влияет на взаимодействие между компонентами полимерных материалов.

Авторы изобретения [31] предлагают способ органомодификации бентонитовой глины путем обработки ее поверхности ПАВ с четвертичными атомами азота. В качестве ПАВ используют гуанидинсодержащие соли: диаллилгуанидинацетат, диаллилгуанидинтрифторацетат, метакрилатгуанидин или акрилатгуанидин. Это позволяет получать органоглины с использованием

доступного сырья, а также упростить процесс модификации и придать бентонитовой глине биоцидные свойства.

В других российских патентах природный минерал волластонит модифицируют либо органосилоном [32], либо углеродным модификатором [33]. В работах [34-36] для органической модификации ММТ были использованы такие соединения, как акрилат (АГ) и метакрилат гуанидина (МАГ), карбамид (КА) и меламина (МА), способные обеспечивать активацию базальных поверхностей глинистого минерала и лучшее совмещение с полимерной матрицей (табл. 1). Образцы органоглины получены с использованием монтмориллонита как в нативной (ММТ), так и в натриевой форме ($\text{Na}^+\text{ММТ}$).

Таблица 1

Составы органомодифицированного монтмориллонита

№ п/п	Слоистый силикат	Модификатор
1	ММТ	МАГ 5%
2	ММТ	МАГ 10%
3	ММТ	МАГ 20%
4	$\text{Na}^+\text{ММТ}$	МАГ 5%
5	ММТ	АГ 5%
6	ММТ	АГ 10%
7	ММТ	АГ 20%
8	$\text{Na}^+\text{ММТ}$	АГ 5%
9	$\text{Na}^+\text{ММТ}$	КА 5%
10	$\text{Na}^+\text{ММТ}$	КА 10%
11	ММТ	КА 10%
12	ММТ	КА 50%
13	ММТ	МА 10%
14	ММТ	МА 50%

Сравнение полученных органоглин по влиянию на свойства нанокомпозитов (НК) на основе ПЭНД позволило выбрать наиболее эффективную добавку – ММТ, модифицированный 10% акрилата гуанидина (АГ). Для достижения максимально возможного эффекта повышения свойств

НК оптимальным содержанием органомодификаторов в ММТ является 5-10 мас. %. Установлено, что увеличение концентрации органомодификаторов ММТ выше 10 % приводит к разрушению естественной структуры слоистых силикатов (дезориентирует силикатные слои), а преждевременное расслоение слоистых силикатов снижает физико-механические свойства НК [34, 35].

С введением монтмориллонита, органомодифицированного 10 % АГ, в состав ПЭНД изменяется весь комплекс его физико-механических свойств и обеспечивается лучший эффект по сравнению с немодифицированным природным ММТ и органоглиной зарубежного производства. Действительно введение 5 мас. % природного монтмориллонита (ММТ) модифицированного 10% акрилат гуанидина, и итальянской органоглины увеличивает модуль упругости ПЭНД соответственно на 10, 37 и 26% (рис. 6) [34].

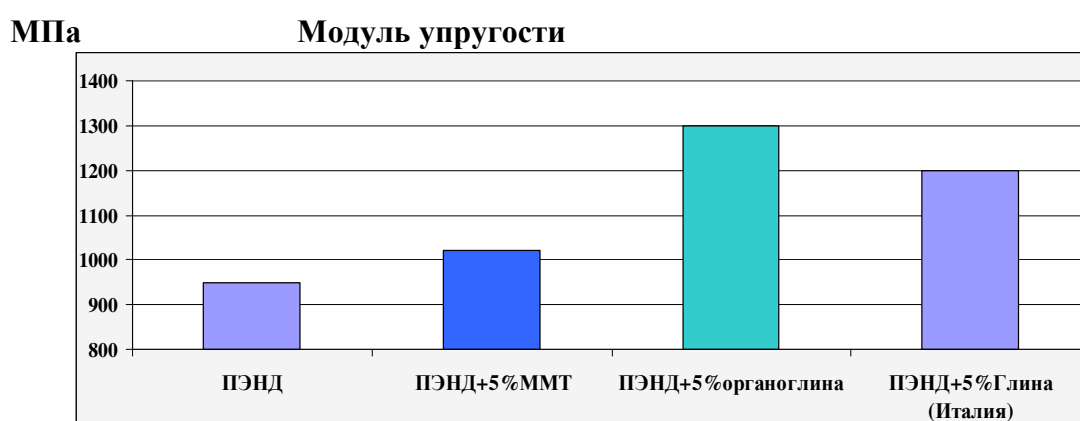


Рис. 6. Влияние природы органоглины на свойства ПЭНД

Нанонаполнение снижает, кроме того, горючесть ПЭНД (табл. 2).

Таблица 2

Скорость горения НК на основе ПЭНД и органоглины

Содержание органоглины, %	Скорость горения, мм /мин
0	44
3	37
5	32
7	30

Улучшение стойкости к возгоранию нанокompозитов с органоглиной объясняют тем [36], что слоистый силикат препятствует доступу кислорода внутрь образца. Следует также отметить, что при горении нанокompозит в отличие от ненаполненного полиэтилена не растекается, что значительно снижает его пожарную опасность.

Результаты исследования влияния природных нанотрубок (галлаузита) и многослойных нанотрубок (таунита) на физико-механические свойства ПЭНД приведены в работах [34-36]. Показано, что введение галлаузита и таунита в малых количествах (до 1 мас.%) приводит к увеличению модуля упругости на 30%. Предел текучести НК увеличивается на 12 и 10% соответственно. Относительное удлинение при разрыве при введении 1 мас.% таунита снижается на 30%, с 1 мас.% галлаузита остается неизменным. (табл.2).

НК на основе таунита является умеренно горючим материалом. Улучшение стойкости к горению нанокompозитов на основе ПЭНД и таунита объясняют образованием при горении на поверхности НК коксовой оболочки. Важное следствие образования кокса - это снижение выхода горючих продуктов в газовую фазу, уменьшение потока горючих газов к пламени. При этом введение таунита в НК придает ему антистатические свойства [36].

Таунит играет роль активного структурообразователя [35], и при относительно небольшом его содержании происходят структурные изменения, что приводит к возрастанию его модуля упругости. Снижение относительного удлинения и прочности можно объяснить слабыми адгезионными взаимодействиями на границе раздела фаз ПЭНД/таунит [36]. Как видно из табл. 3, по физико-механическим свойствам НК на основе галлаузита превосходят НК на основе таунита за счет более сильного взаимодействия галлаузита с полимерной матрицей. Наиболее предпочтительной концентрацией как таунита, так галлаузита является 1 мас.%.

Таким образом, применение наноразмерных наполнителей, таких как органоглины, галлаузит и таунит, приводит к улучшению прочностных свойств

нанокмползлов на основе полиэтилена, их термостабильности, химической стойкости к растворителям, а также устойчивости к горению [34-36].

Таблица 3

Физико-механические свойства нанокмползлов на основе ПЭНД

Тип и содержание нанонаполнителя	ПТР г/10 мин 2,16 кг	Скорость горения, мм/мин	Ударная вязкость, Дж/м	Модуль упругости, МПа	Предел текучести, МПа	Прочность при разрыве, МПа
0	0,80	44	88	950	24	22,0
0,25% галлаузита	0,80	43	79	1050	24	22,0
0,5% галлаузита	0,78	42	75	1190	25	21,5
1% галлаузита	0,80	40	65	1250	27	24,0
3% галлаузита	0,86	37	53	1265	26	19,0
5% галлаузита	0,79	33	51	1320	26	18,0
0,25% таунита	0,78	39	57	1100	24	19,0
0,5% таунита	0,77	37	53	1210	24	19,0
1% таунита	0,82	33	47	1260	26	19,0
3% таунита	0,83	30	44	1285	27	19,0
5% таунита	0,72	28	37	1330	27	19,0

Авторами изобретения [37] предложен способ получения модифицированного наполнителя для нанокмползлов на основе полиолефинов путем обработки природного слоистого силиката модифицирующими добавками, представляющими собой производные аминов. Процесс обработки проводят путем введения в водную суспензию природного слоистого силиката первой модифицирующей добавки, представляющей собой цетилтриметил-аммонийбромид, в количестве, соответствующем 25-50% от емкости катионного обмена природного слоистого силиката. Полученную суспензию

выдерживают, затем вводят в нее вторую модифицирующую добавку, представляющую собой диоктадецилдиметиламмонийбромид, в количестве, соответствующем 25-75% от емкости катионного обмена природного слоистого силиката. После выдержки полученной конечной суспензии осуществляют отделение, промывку водой и сушку полученного модифицированного наполнителя. При этом модифицирующие добавки вводят в виде предварительно приготовленного водного раствора с концентрацией 0,005-0,010 моль/л, имеющего температуру 60-80⁰С.

Полученный органомодифицированный слоистый силикат способен при введении его в количестве 1-20 % мас. существенно повысить прочность и относительное удлинение при разрыве, а также модуль упругости ПЭ и других полиолефинов за счет сохранения размеров природного наполнителя.

При этом, как показано методом РФА [37], не только «раздвигаются» слои силиката, но между ними остается достаточное количество «пустот» для последующей интеркаляции полиолефина, что обеспечивает прочное скрепление полимерной матрицы с наполнителем. В дальнейшем происходит дополнительное раздвижение силикатных пластин вследствие проникновения между ними полимера вплоть до нарушения порядка взаимного расположения силикатных пластин в кристаллите модифицированного наполнителя (эксфолирование). В качестве СС можно использовать ММТ, гекторит, вермикулит, каолин, сапонит и др.

Наноккомпозиты с высоким уровнем деформационно-прочностных характеристик можно получить [38] смешением в расплаве смеси полиолефина, наполнителя, представляющего собой природный или синтетический филлосиликат или их смесь, или слоистый гидрокарбонат и неионогенного ПАВ, такого как сорбитановый сложный эфир, диметилсилоксан-этиленоксидный или поли(метилметакрилат)-поли(оксиэтиленовый), кретолины обычно моделируют длинноцепочечными алкил- или диалкиламмониевыми ионами или аминами, или в нескольких случаях другими

ониевыми ионами, подобными, например, фосфониевому. Аммониевые ионные/аминовые добавки обычно интеркалируют в структуру глины отдельной стадией интеркаляции.

Эти модифицированные органическими добавками глины обладают рядом недостатков, когда их используют для приготовления полиолефиновых нанокомпозитов. Аммониевые соли термически нестабильны при температурах, создаваемых при переработке полиолефинов, или в условиях переработки могут проявлять реакционную способность. Глины трудно непосредственно диспергировать в промышленных полиолефинах с получением стабильных нанокомпозитов. Наноструктуры, получаемые этим путем, обычно считают нестабильными и способными дезагрегироваться во время последующих операций переработки в расплаве, подобных, например, литью под давлением. Вследствие этого приготовление полиолефиновых нанокомпозитов переработкой в расплаве требует применения дополнительной добавки, чаще всего полипропилена с привитым малеиновым ангидридом, который содержится в качестве одного из главных компонентов в конечном продукте [39].

Так, например [39], полипропиленовый нанокомпозит образуется, когда глину, предварительно модифицированную октадецил-аммониевыми солями, компаундируют с полипропиленом в присутствии полиолефиновых олигомеров, содержащих полярную функциональную группу, например полипропилена с привитым малеиновым ангидридом. Наполнителями в таких нанокомпозитах могут служить природный или синтетический филлосиликат или смесь таких филлосиликатов, или слоистый гидроксикарбонат, а также ММТ, бентонит, бейделлит, слюда, гекторит, сапонит, нонтронит, соконит, вермикулит, ледикит, магадит, кенияит, стевенсит, волконскоит, гидроталькит или их смесь.

Неионогенное ПАВ представляет собой блок- или привитой сополимер, включающий гидрофильный и гидрофобный сегменты, которые не содержат

ониевой функциональной группы, причем гидрофильный сегмент представляет собой поли(этилеоксидный) блок, а гидрофобным сегментом является разветвленный или неразветвленный полиолефин, фторуглерод, силоксан или низкомолекулярный метакрилат. Неионогенным ПАВ может быть сорбитановый сложный эфир, диметилсилоксан-этиленоксидный блок-сополимер, поли(метилметакрилат)-поли(оксиэтиленовый) блок-сополимер.

Органическими веществами, вызывающими набухание или расслаивание слоистого силиката, могут быть добавки, способные вступать в ионообменные реакции с катионами, находящимися на межслойных поверхностях слоистого силиката. В качестве таких добавок предлагают [40] катионогенные ПАВ, такие как аммониевые, алкиламиновые и алкиламмониевые (первичные, вторичные, третичные и четвертичные), фосфониевые и сульфониевые производные алифатических, ароматических и арилалифатических аминов, фосфинов и сульфидов. Рентгенографический анализ показывает, что неионогенные ПАВ интеркалируют и частично расслаивают структуру глины, когда они добавлены в глину в полиолефиновом расплаве. При этом отсутствует необходимость предварительной интеркаляции добавки в глину.

Полиолефиновые нанокомпозиты, приготовленные с применением ПАВ, имеют повышенную температуру тепловой деформации, пониженную горючесть, улучшенную газонепроницаемость, высокую прочность, стабильность размеров и улучшенные механические свойства, например повышенные модуль упругости и предел прочности при растяжении, которые аналогичны или выше, чем у собственно полиолефиновой матричной фазы. Они обладают также улучшенными гомогенностью и/или прозрачностью и смачиваемостью, последняя улучшает окрашиваемость или печатные свойства полиолефина. Эти материалы характеризуются также улучшенной долговременной термостойкостью и повышенным относительным удлинением при разрыве.

Разработанные [38] полиолефиновые нанокompозиты можно использовать в форме пленок, волокон, лент, формовочных масс или профилей или в качестве связующих веществ для защитных покрытий, например из порошкового материала, клеев или цементов. Из них можно изготавливать толстостенные изделия, которые предназначены для длительного контакта с экстракционными средами, такие как, например, трубы для жидкостей или газов, а также пленки, волокна, геомембраны, ленты, профили или резервуары. Это могут быть:

- плавающие устройства, средства морского назначения, понтоны, буи, пластмассовые пиломатериалы прямоугольного сечения для палуб, пирсов, лодок, каяков, весел и арматуры набережных;

- средства для автомобилей, в частности бамперы, приборные панели, аккумуляторы, задние и передние накладки, молдинги, детали под складным верхом, полка для шляп, настил для багажников, внутренние накладки, кожухи подушек безопасности, молдинги электронных приборов для фитингов (фонари), окна для приборных панелей, стекла фар, приборный щиток, внешние накладки, обивка, автомобильные фонари, фары, стояночные фонари, задние фонари, стоп-сигналы, внутренние и наружные отделочные элементы; панели дверей; топливный бак; переднее остекление; задние окна; опора сидений, внешние панели, изоляция проводов, экструдированные профилированные изделия для уплотнений, облицовка, кожухи опор, детали шасси, системы выпуска выхлопных газов, топливный фильтр/наливная горловина, топливные насосы, топливный бак, кузовные бортовые молдинги, откидной верх, наружные зеркала, детали внешней отделки, застежки/фиксаторы, передний модуль, стекло, петли, запорные системы, багажные полки/багажники, устанавливаемые на крышу, прессованные/штампованные детали, уплотнения, средства защиты от боковых ударов, звукоизолирующие средства/звукоизолятор и сдвигающаяся крыша;

- средства, обеспечивающие движение транспорта по дорогам, в частности дорожные знаки и указатели, стойки для дорожных указателей, автомобильные вспомогательные средства, знаки аварийной остановки, аптечки, шлемы, шины;
- средства для космического применения, в частности в ракетах и спутниках, например средства защиты при вхождении в атмосферу;
- средства для строительства и проектирования, горного применения, звукопоглощающие системы, дорожные островки безопасности и укрытия;
- электрическое оборудование, корпуса и изоляционные крышки общего назначения электротехнических/электронных устройств (персональный компьютер, телефон, портативный телефон, принтер, телевизионные приемники, аудио- и видеоустройства), цветочные горшки, спутниковые телевизионные антенны и панельные устройства;
- покрытия для других материалов, таких как сталь и текстильные изделия;
- средства для электронной промышленности, в частности изоляция для электрических штекеров, преимущественно компьютерных штекеров, корпуса для электрических и электронных деталей, печатные платы и материалы для хранения электронной информации, такие как чипы, чековые карточки и кредитные карточки;
- электрическое оборудование, в частности стиральные машины, тумблеры, печи (микроволновые печи), посудомоечные машины, миксеры и утюги;
- кожухи для фонарей (например, уличных фонарей, отражателей);
- провода и кабели (полупроводники, изоляция и оболочка кабеля);
- тонкие пленки для конденсаторов, холодильных шкафов, нагревательных устройств, кондиционеров, обертывание электронных приборов, полупроводников, машин для обработки кофе и пылесосов;

- технические изделия, такие как шестерня (зубчатое колесо), скользящие фитинги, прокладки, червяки, болты, ручки и рукоятки;
- лопатки ротора, вентиляторы и лопасти ветроэнергетической установки, устройства для утилизации солнечной энергии, плавательные бассейны, навесы для плавательных бассейнов, облицовка бассейнов, облицовка водоемов, уборные, гардеробы, перегородки для водолазных работ, тонкие перегородки, складные перегородки, крыши, шиберы (например, шторные двери), фитинги, соединительные элементы для труб, втулки и конвейерные ленты;
- изделия санитарного назначения, в частности душевые секции, унитазы, крышки и раковины;
- изделия гигиенического назначения, в частности прокладки (при недержании у детей и взрослых), гигиенические изделия для женщин, шторы для душа, щетки, коврики, ванны, передвижные туалеты, зубные щетки и утки;
- трубы (из сшитого и обычного материала) для воды, сточных вод и химикатов, трубы для защиты проводов и кабелей, трубы для газа, масел и сточных вод, водоотводные, сливные трубы и дренажные системы и т.д.

4 Получение нанокompозитов на основе термо- и реактопластов

Впервые НК на основе глины и термопластичного полимера (нейлона-6) были получены Kojima с сотр. [41, 42]. Было продемонстрировано, что благодаря нанометровому размеру частиц глины эти НК проявляют заметно улучшенные механические, тепловые и физико-химические свойства по сравнению с чистым полимером или обычными композитами и композит на основе нейлона-6. Модуль упругости и прочность выше аналогичных характеристик для немодифицированного полимера, соответственно в 1,7 и 1,4 раза. Такое существенное улучшение механических свойств сопровождается уменьшением в 1,5 раза коэффициента теплового расширения, повышением температуры размягчения почти на 90⁰С, что достигается при содержании всего 4,7 % вес. наполнителя [41].

Полученный материал значительно легче традиционных композитов, в которых содержание неорганического компонента обычно составляет более 20-30 % мас. Этой же группой авторов установлено, что введение глинистых минералов в полимер приводит к значительному уменьшению коэффициента диффузии различных газов в полимерной матрице. Исходная структура наполнителя была разрушена на отдельные силикатные пластины толщиной 1 нм и диаметром 80 нм, а удельная поверхность достигала 600 м²/г.

Американская компания General Motors в 2005 году осуществила производство слоистых НК материалов для получения различных деталей кузова автомобилей Hummer H12 [43]. По коррозионной стойкости, звукопоглощению, монолитности и способности к переработке НК превосходят традиционные наполненные материалы. Кроме того, введение 2-6 % мас. наноразмерного наполнителя из силикатных глин снижает на 40-60% тепловыделение при образовании полимерных НК, тем самым повышает огнестойкость материала. Нанонаполнитель не только замедляет горение, но и препятствует выделению летучих соединений, образующихся при разложении полимера. Введением 1,6% мас. слоистого силиката в нейлон-6 создается материал, скорость эрозии (потери массы) которого на порядок ниже, чем у исходного полимера.

Перечисленные примеры показывают перспективы, которые открывает создание новых НК. Результаты, полученные японскими и американскими исследователями, послужили мощным стимулом к разработке силикатных НК с другими полимерами [43, 44].

В последнее время многослойные нанокомпозиты на силикатной основе привлекают большое внимание, поскольку изготавливаются с помощью простого и рентабельного метода, позволяющего совершенствовать свойства полимеров за счет добавления небольшого количества специально подобранных наполнителей (органоглин). В результате этого образуются композитные материалы, в которых армирующие частицы распределяются в

полимерной матрице на наноразмерном уровне [45]. В зависимости от того, как наполнитель распределяется внутри матрицы, морфология получаемых нанокомпозитов может различаться - от так называемых внедренных (интеркалированных) нанокомпозитов с регулярно перемежающимися слоистыми силикатами и монослоями полимеров до расслаивающихся (деламинарованных) типов нанокомпозитов, в которых слои силиката беспорядочно и однородно распределяются внутри полимерной матрицы (рис. 7) [45-47].

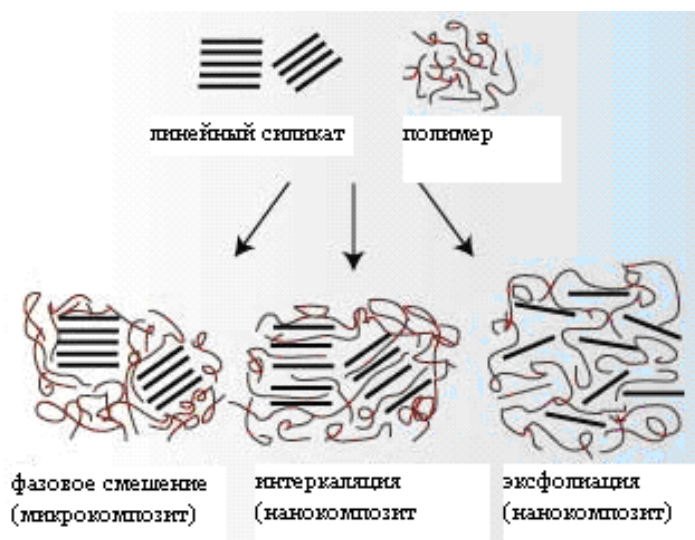


Рис. 7. Образование различных морфологий во время дисперсии наполнителей

Наиболее простым и экономичным способом производства таких материалов является перемешивание полимера в расплавленном состоянии с многослойным силикатом, таким как монтмориллонит, обычно органофильно модифицированным за счет обмена родного межслойного катиона Na^+ на алкиламмониевый катион [48, 49]. Для создания нанокомпозитов с помощью этой технологии с успехом использовалось большое количество полимерных матриц, таких как полистирол (ПС), полиацетат (ПА), этиленвинилацетат (ЭВА), сополимер этилена и винилового спирта (EVOH). Тем не менее из таких неполярных полимеров, как полиолефины (полиэтилен ПЭ или полипропилен ПП), трудно образовывать нанокомпозиты с помощью данного метода в силу

действия основных законов термодинамики, которые требуют сильного полярного взаимодействия между полимерами и органоглинами для создания нанокомпозитов [50].

При хорошем диспергировании внутри подходящего полимера органоглины за счет того, что они имеют малые размеры и высокое аспектное отношение (длина/диаметр > 500-1000), позволяют добиться улучшения свойств при введении значительно меньшего количества СС, чем при использовании традиционных наполнителей [51]. У нанокомпозитов нет таких недостатков, как более высокая плотность, хрупкость или утрата прозрачности, в отличие от композитов с традиционными армирующими наполнителями, такими как тальк или стекло.

До сих пор наиболее широко используемыми в нанокомпозитах органоглинами были природные и дополнительно модифицированные монтмориллониты [52-54], поставляемые Elementis, Nanocor и Southern Clay (все компании из США). Но такие органоглины с различными органическими модификациями предлагают также Süd-Chemie из Германии и Laviosa из Италии.

Хорошо известно [55], что нанокомпозиты из полиамида можно легко производить с помощью экструзии, и сейчас все большее внимание уделяется продуктам, изготавливаемым на основе товарных полимеров, таких как ПЭ и ПП. Данные фирмы Nanocor показывают, что достигается улучшение жесткости до 98% для ПП, а также более высокая температура допустимой деформации. Существенным также является тот факт, что нанокомпозиты обладают практически той же ударопрочностью, что и ненаполненный гомополимер ПП.

General Motors сообщила [57] о производстве деталей автомобиля на основе олефиновых нанокомпозитов. Это внешний вспомогательный механизм ступени для фургонов, которые изготовлены из компаунда органоглины и термопластичного полимера от компании Basell. С самого начала

автомобильная промышленность проявляла самый большой интерес к полиамидным наноккомпозитам, предполагая их использование в отсеке двигателя, где основной задачей было получение более высокой температуры допустимой деформации и облегченной массы. Но одним из существенных недостатков наноккомпозитных компаундов из полиамида оказалась потеря жесткости по сравнению со стандартными наполненными компаундами. Поэтому в наши дни многие производители автомобильных деталей проявляют интерес к наноккомпозитам из ПП и ПЭ. Однако создание наноккомпозитов с такими неполярными полимерами - очень трудный процесс.

По данным, сообщаемым доктором Ланом из компании Nanosor, к числу возможных путей достижения требуемого комплекса свойств относятся новые способы синтеза предварительно диспергированных маточных смесей или использование модифицированных полимеров (полимеры с привитыми группами малеинового ангидрида).

Одной из возможностей совершенствования наноккомпозитов с высокой температурой обработки полимеров ($>260^{\circ}\text{C}$) является использование обработанных олигомером органоглин, что позволяет избежать нежелательных термически индуцированных побочных реакций отщепления Гофмана, с образованием олефина из четвертичных соединений аммония, которые, как правило, используются в качестве модификаторов монтмориллонитов [58, 59].

Компания-производитель автомобилей Volvo исследовала наноккомпозиты на основе ПЭ, модифицированного малеиновым ангидридом, от компании Basell в качестве средства, способствующего сцеплению. В Volvo получили повышение жесткости на 32-50% по сравнению с ПП, наполненным на 20% тальком. Ударопрочность была ниже, чем у немодифицированного ПЭ, но выше, чем у ПЭ, наполненного на 20% тальком. В компании установили, что наноккомпозит на основе ПЭ имеет на 70% меньшую жесткость, чем листовой алюминий.

Долгосрочной задачей, которую ставит перед собой Dow Plastics, является реакторное получение ПП-наноккомпозитов с использованием органоглин в качестве носителей катализатора для полимеризации прямо на месте производства гомополимеров ПП. Деятельность Dow сосредоточена на изучении высоконаполненных (до 10% глины) ПП-наноккомпозитов для применения в автомобильной промышленности.

Nanocor уже разработала 40-50% маточную смесь ПП на основе органоглин. Одним из потенциальных применений, о которых сообщает компания Nanocor, является использование ПП в производстве сверхпрочного электрического корпуса, который отвечает многим требованиям по огнестойкости, низкотемпературной жесткости и способности выдерживать атмосферные воздействия. В результате перехода на ПП наноккомпозиты можно сэкономить 18% на массе и в то же время использовать меньше галогенизированных огнеупорных добавок для получения нужного класса жаростойкости.

Представители Dow Chemical Company сообщили [60], что синтезированные органоглины проявляют свойства, очень схожие со свойствами природных монтмориллонитов, при этом они окрашены в белый цвет, а природные материалы - в бежевый.

Бельгийская компания Kabelwerk Eupen сообщает о смешивании расплавов органоглин и ЭВА, в результате существенно улучшаются свойства компаундов для проводов и кабелей. Испытания с помощью конического калориметра показали существенное увеличение теплоотдачи при одиночном очаге возгорания. Введение наполнителей из органоглин в количестве 3-5% по массе позволяет получать снижение тепловыделения на 50-60% [61].

НК регулярно используются компанией Kabelwerk Eupen AG в производстве огнеупорных кабелей. Это хороший пример того, как наноккомпозиты нашли свое применение при производстве конкретной

продукции, так как несколько сотен тонн кабелей на основе нанокompозитных компаундов производится в год компанией Kabelwerk's Eupen [62].

Для нанокompозитов также характерны улучшенные барьерные свойства за счет создания извилистых ходов, которые замедляют перемещение молекул газа через матрицу смолы. В то же время диспергированные органоглины имеют толщину всего в несколько нанометров, и поэтому не препятствуют прохождению света, что позволяет получать прозрачные продукты. В настоящее время основной областью применения нанокompозитов на основе полиамидов является производство упаковочных материалов с высокими барьерными свойствами, к примеру производство бутылок из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), где слои на основе нанокompозитов улучшают способность препятствовать проникновению кислорода и углекислого газа. Honeywell предлагает для производства бутылок 2% органоглинистый полиамидный нанокompозит [63].

Одним из первых товарных применений нанокompозитов в качестве барьерных пленок было производство пастеризуемой бутылки для пива, запущенное в Китае. Органоглины также повышают жесткость полиамидных пленок.

Компания Honeywell сообщает [61], что полиамидные нанокompозиты с 2% органоглины имеют кислородный барьер, в три раза превышающий кислородный барьер необработанных полиамидов, а при содержании 4 % органоглины отмечается шестикратное улучшение барьерных свойств, что делает полиамидные нанокompозиты Aegis NC компании Honeywell пригодными для производства бутылок и пленок со средними барьерными свойствами при двойной жесткости, более высокой температуре допустимой деформации и повышенной прозрачности. При этом создание полиамидных нанокompозитов может стать менее затратным, чем пластмасс с высокими барьерными свойствами и даже стекла [60].

Реализуемым Honeywell в настоящее время продуктом является активно-пассивная барьерная система Aegis OX, в которой в качестве пассивного барьера использована органоглина, а в качестве дополнительной активной добавки специальные полиамидные поглотители кислорода. В результате такого сочетания удастся получить стократное снижение скорости передачи кислорода по сравнению с необработанным полиамидом. Материалы Aegis испытаны основными производителями бутылок из ПЭТФ. Современные требования к барьерным свойствам материалов для пивных бутылок (в которых Aegis OX будет ядром трехслойной структуры) устанавливают максимальный предел проникновения кислорода через 120 дней, что превосходит средний срок нахождения бутылок в обращении от заполнения до использования потребителем [61].

Другой вариант материала с высокими барьерными свойствами предлагается Nanocor. Разработанный компанией компаунд Imperm повышает существующий от природы газовый барьер аморфного полиамида от компании Mitsubishi Gas Chemical (компания Nanocor, Mitsubishi Gas Chemical образовали стратегический союз для работы с данными нанокompозитными продуктами) при добавлении органоглины. Сообщается, что у нанокompозита Imperm, используемого в качестве центрального слоя трехслойного материала пивной бутылки из ПЭТФ, скорость передачи кислорода в сто раз ниже, чем у простого ПЭТФ. Также удваивается жесткость нанокompозитов, а их блеск и прозрачность того же уровня, что и у дорогой высокопрозрачной сополиамидной пленки. Кроме того, нанокompозиты также ограничивают выбросы бензина, метанола и органических растворителей, то есть более экологичны [61].

Компания Ube America разработала барьерные материалы на основе нанокompозитов для использования в топливных системах автомобилей. Она использует до 5% органоглин для различных полиамидов. Компания сообщает, что при содержании 2% органоглины соответствующие нанокompозиты

становятся в пять раз устойчивее к проникновению бензина, чем немодифицированные полиамиды.

Ube разработала соэкструдированную линию материалов с топливным барьером под товарной маркой Escobesta, для которых используется в качестве среднего слоя наноккомпозит из ПА [63].

Достоинством таких материалов являются: высокая скорость экструзии; адгезионная способность; возможность утилизации; барьерные свойства; снижение трудо- и энергозатрат.

В настоящее время зарегистрировано большое количество патентов, связанных с созданием НК. В основном это патенты США, но есть и российские, в которых НК получены с использованием различных полимеров и разных типов СС. В качестве полимерной матрицы использовались полиолефины [64, 65], полиамиды [55], полиэфиры [67, 68], в том числе полиэтилентерефталат и сополимеры, политетрафторэтилен [66], эластомеры [69], эпоксиды [53]. Запатентованы также способы изготовления НК [52, 53].

В настоящее время получение НК с матрицей из неполярных полимеров - существенно более сложная задача, так как эти полимеры плохо совмещаются с полярными слоистыми силикатами.

Наибольшее число публикаций, посвящено созданию и изучению свойств материалов типа неполярный полимер-слоистый силикат, относящихся к системам на основе полиолефинов [70], мировое производство которых составляет более половины всех выпускаемых пластиков, что обусловлено комплексом их уникальных свойств [50, 54].

5 Наноккомпозиты на основе эластомерной матрицы

За последние годы число исследований, посвященных получению эластомерных наноккомпозитных материалов и изучению их свойств, неуклонно возрастает, но все еще остается незначительным по сравнению с общим числом работ по полимер-силикатным НК. В литературе имеются данные о

возможности улучшения физико-механических свойств эластомеров с помощью малых добавок нанонаполнителей [69, 71]. Эластомерные НК обладают улучшенными физико-химическими свойствами по сравнению с ненаполненными эластомерами, а также с эластомерами, наполненными коллоидной кремнекислотой и техническим углеродом. Например, увеличение модуля и предела прочности на разрыв при введении в натуральный каучук 10 % мас. ММТ, обработанного органическим катионом, равноценно введению 40% мас. техуглерода [72, 73], что заметно превышает эти показатели для кремнезема при тех же степенях наполнения [72].

Сведения об использовании в силиконовых резинах в качестве наполнителей бентонитовых глин, повышающих термостойкость, стали появляться еще в 80-х годах XX-го века [74]. Однако при этом не учитывалась способность к набуханию их пороодообразующего минерала – ММТ. Лишь в конце 80-х – начале 90-х гг., когда была осознана важность создания наноструктур в полимерных композитах, в том числе и в резинах, были достигнуты ощутимые результаты по получению органоглин на основе ММТ и их применению для синтеза полимерных композитов с улучшенными свойствами.

ММТ был успешно использован для усиления смесей бутадиен-нитрильного и бутадиен-стирольного каучуков. При этом значительно улучшалась совместимость каучуков [75]. Было обнаружено [76], что введение в композиции на основе натурального каучука ММТ, модифицированного октадециламмонием, приводит к заметному снижению оптимального времени вулканизации. Такого эффекта не наблюдалось в случае введения немодифицированной глины, что объясняют присутствием на поверхности слоистых силикатов аммониевых групп.

При получении НК с применением слоистых силикатов сильно изменяются вязкопластические и реологические свойства материалов на основе изопренового каучука и ряда термопластов. Увеличение динамического модуля

связывают [76] с эксфолиацией слоистых силикатов в полимерной матрице. Образование большого количества анизотропных частиц с нанометровой толщиной приводит к возникновению развитой межфазной границы, которая оказывает влияние на динамические свойства композитов. Кроме того, может возникать перколяционная сетка наполнителя, то есть бесконечный кластер, приводящий к нелинейному вязкопластическому поведению. Рост динамических модулей особенно заметен в области малых частот (меньше 1 Гц) и превышает показатель для немодифицированного полимера: на 6 порядков - в случае полиизопрена и на 3 порядка - в случае сополимера этилена с малеиновым ангидридом [77].

Гипотеза об образовании прочной вторичной структуры слоистого наполнителя подтверждается исследованием зависимости модуля от колебаний малой амплитуды, проведенным на образцах, предварительно подвергнутых колебательным сдвигам большой амплитуды. В композитах, в которых не происходит эксфолиации, после ориентации в направлении действующего напряжения отмечается снижение динамического модуля даже при сильном взаимодействии эластомера с модифицированным слоистым силикатом. В том случае, когда создаются условия для эксфолиации СС в полимерной матрице, падения динамического модуля не наблюдается, что связано с возникновением перколяционных структур при низких степенях наполнения [61, 63].

Большое внимание в литературе [78-82] уделяется приготовлению самих органоглин. Процесс получения органоглины заключается в приготовлении водной суспензии из глинистого минерала группы ММТ, затем раствора органического модификатора из группы четвертичных солей аммония или солей фосфония в горячей воде и в добавлении раствора модификатора в глинистую суспензию. Далее раствор фильтруют, образующиеся осадки промывают дистиллированной водой. Для получения мелкодисперсного порошка проводят лиофильную сушку.

Авторами работы [77] отмечается, что наноккомпозиты на основе СС проявляют ряд ценных свойств уже при малом содержании нанонаполнителя. Размеры пластинок глинистого минерала могут составлять около 0,1 мкм, тогда как толщина единичного слоя равна 1-2 нм. В том случае, когда обеспечиваются условия для разделения соседних слоев в наноккомпозите, возникает сложная структура ориентированных пластинок неорганического наполнителя с большой удельной поверхностью, которая и обеспечивает уникальные газобарьерные свойства, стойкость по отношению к атомарному кислороду и к действию растворителей, повышенную термостойкость и ряд других ценных характеристик эластомерной матрицы со слоистыми силикатами [60].

Вследствие развитой структуры минерального наполнителя замедляется диффузия газов, растворителей и продуктов горения. Было показано, что на воздухе или в процессе горения потеря массы НК на основе сополимера этилена с винилацетатом или полидиметилсилоксаном гораздо меньше, чем в случае ненаполненных полимеров. В полимере интенсивно происходит образование частиц углерода и их стабилизация в присутствии слоистых силикатов [83]. Образующийся углерод дополнительно предотвращает доступ кислорода и препятствует горению. Максимальное огнезащитное действие наступает при 5% наполнении; дальнейшее увеличение содержания наполнителя приводит к снижению термостойкости. При воздействии атомарного кислорода (кислородной плазмы) на эксфолиированные композиционные материалы на основе эластомеров, наполненных 1-7,5 % мас. органоглины, наблюдается самопассивация НК. За счет селективного выгорания макромолекул поверхностные слои протяженностью несколько сот нанометров обогащаются неорганическим компонентом, который предохраняет композит от разложения во время плазменной обработки. Из-за высокого отношения диаметр – толщина термическое расширение и сжатие полимерных молекул значительно ограничивается. При введении 3 % мас. органоглины в

полиимидные композиции возрастает термостойкость и снижается коэффициент термического расширения более чем на 20% [71, 76].

При введении в полидиметилсилоксан ММТ, обработанного бромидом диалкилдиметиламмония, сильно уменьшается набухание в толуоле по сравнению с полидиметилсилоксаном, наполненным техническим углеродом. Этот эффект проявляется уже при наполнении 1% об. и связан с усиливающей способностью наполнителя [76]. В случае композиции на основе натурального каучука, наполненной 10% мас. фторгекторита, набухание в толуоле снижается на 95%. Кроме того, полученный на стадии латекса НК обнаруживает повышенную термостойкость. В НК на основе органоглины и этилен-пропилен - диенового эластомера на 30% снижается проницаемость по азоту в сравнении с исходным каучуком [75]. Значительно снижается газопроницаемость композиций на основе бутилкаучука и органоглины. Введение органоглины увеличивает способность композиций на основе бутилкаучука удерживать воздух в камере шин, а резина проявляет повышенную износостойкость.

Термостабильность сшитого полидиметилсилоксана с содержанием 10% органоимодифицированного ММТ в работе [84] сравнивалась с ненаполненным сшитым полидиметилсилоксаном. Эксперимент показал, что разница между температурами, при которых достигалась 50% потеря массы наполненной и ненаполненной композиции, составила 140⁰С. Значительное улучшение термостойкости НК достигается за счет осложненной диффузии летучих продуктов разложения (циклические силоксаны) – как прямого результата затрудненной проходимости, свойственной для слоистых НК.

В патенте [85] описывается устройство, использующееся в копировальной технике, которое имеет как минимум один слой эластомера, включающего силиконовый каучук и слоистый силикат. Они формируют НК, в котором силиконовый эластомер интеркалирован среди расширенных слоев наполнителя. Слоистый силикат из группы минералов, включающей ММТ и гекторит, позволяет получить материал, отличающийся повышенной тепловой

стабильностью в диапазоне 400-500⁰С, а в некоторых случаях до 600⁰С. В работе [86] описывается НК с повышенной твердостью, полученный на основе силиконового эластомера и СС из группы ММТ. Запатентовано покрытие [87] для устройств, используемых при получении изображения, которое представляет собой НК на основе силиконового эластомера и слоистого силиката.

ММТ, модифицированный различными ЧАС, используется в качестве наполнителя натуральных каучуков – при содержании глины до 4 % мас. модуль увеличивается на 20% при сохранении удлинения при разрыве [88]. В работе [80] установлено, что НК на основе бутадиен-нитрильного каучука и модифицированного бентонита в количестве 5 мас. ч. обладает более высокими показателями условной прочности и относительного удлинения при разрыве (в 1,7 и 1,45 раза соответственно превышающий) по сравнению с ненаполненной композицией. Кроме того, наблюдается значительный рост термостойкости материала.

Авторами [88] отмечено, что наряду со значительным увеличением прочности при малых степенях наполнения сохраняются высокие значения ударной вязкости, которые при введении традиционных наполнителей снижаются. Этот эффект объясняют особой ориентацией силикатных слоев в полимерных ламеллах с образованием вторичной структуры при деформации (рис. 8). Стопки силикатных нанослоев располагаются под различными углами по отношению к действующей нагрузке. В зависимости от размера угла стопки могут расщепляться (рис. 8а), раскрываться (рис. 8б) или скользить друг относительно друга (рис. 8в). Такое же влияние можно ожидать и в случае натурального каучука, который способен к кристаллизации при деформации.

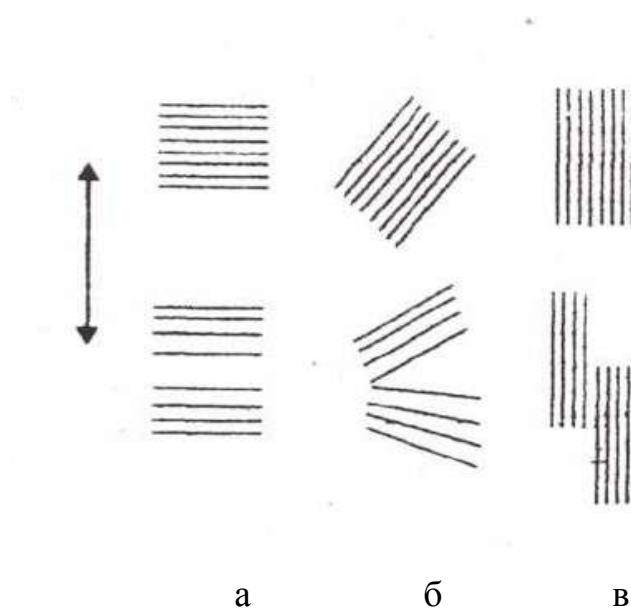


Рис. 8. Схематические модели микромеханических деформационных процессов, происходящих в стопках силикатных слоев, в зависимости от их ориентации по отношению к приложенному напряжению (направление нагрузки показано стрелкой): а - модель расщепления; б - модель раскрытия; в - модель скольжения [89]

Получение эластомерных композитов на стадии латекса позволяет исключить стадию модификации слоистых силикатов органическими катионами. Композиты на основе натурального или бутадиен-нитрильного латексов обладают лучшими механическими свойствами. При получении НК на основе слоистых силикатов сильно изменяются вязкопластические и реологические свойства композитов на основе изопренового каучука [90] и ряда термопластов. Увеличение динамического модуля связано с эксфолиацией слоистых силикатов в полимерной матрице. Образование большого количества сильноанизотропных частиц с нанометровой толщиной приводит к возникновению развитой межфазной границы, которая оказывает значительное влияние на динамические свойства композитов. В композитах, в которых не происходит эксфолиации, после ориентации в направлении действующего напряжения снижается динамический модуль, несмотря на существование сильного взаимодействия полимера с модифицированным слоистым силикатом. В том случае, когда создаются условия для эксфолиации слоистых силикатов в

полимерной матрице, падения динамического модуля практически не наблюдается, что связано с образованием в НК неорганической сетки или перколяционного кластера при низких степенях наполнения [70, 91].

В то же время полярные слоистые силикаты не всегда являются эффективными нанонаполнителями неполярных каучуков общего назначения. Так, в работе [98] показано, что введение ММТ в резиновые смеси (табл. 4) практически не приводит к улучшению физико-механических свойств резин на основе изопренового каучука (СКИ-3). В то же время использование в качестве их наполнителя наноалмаза значительно повышает деформационно-прочностные и адгезионные характеристики (табл. 4, 5), что важно для каркаса шин, в рецептуре которых используется данный каучук. Это можно связать с лучшей совместимостью неполярного нанонаполнителя (наноалмаза) с неполярным каучуком (СКИ-3). В то же время ММТ является полярным, что, естественно, затрудняет совмещение компонентов резиновой смеси. Наноалмаз значительно (табл.5) увеличивает износостойкость и коэффициент трения резин на основе метилстирольного каучука (СКМС), который используется в протекторе легковых шин, что позволяет предполагать повышение срока службы легковых покрышек [92].

Таблица 4

Физико-механические характеристики композиций на основе СКИ-3

Показатели	Образцы		
	СКИ-3 станд.	СКИЗ+ММТ	СКИ-3+ наноалмаз
Прочность при разрыве, МПа	19	17	213
Сопротивление разрыву, кН/м	95	65	107
Твердость по Шору А, ус.ед.	63	75	73
Эластичность по отскоку, %	20	28	32
Адгезия к латунированному металлокорду, Н	155	71	90

Физико-механические характеристики композиций на основе СКМС-30 АРКМ-15

Показатели	Образцы	
	СКМС-30 АРКМ-15 станд.	СКМС-30 АРКМ-15 наноалмаз
1	2	3
Прочность при разрыве, МПа	16	15
Сопротивление разрыву, кН/м	30	29
Твердость по Шору А, ус.ед.	69	69
Эластичность по отскоку, %	22	22
Истираемость, м ³ /ГДж	13	5
Износостойкость, Дж/ мм ³	48	108
Коэффициент трения	15	18

6 Методы получения нанокомпозитов

На сегодняшний день в качестве основных используются следующие методы получения НК со слоистыми силикатами: полимеризация in-situ [93-95], интеркаляция из раствора полимера [96, 97], смешение в расплаве [98-103]; крейзинг полимеров [104, 105], золь-гельтехнология [106, 107].

В последнее время все большее внимание исследователей привлекает синтез НК методом полимеризации in-situ [93, 94]. По сравнению с методом смешения в расплаве он обладает несомненным преимуществом, поскольку позволяет избежать проблем, связанных с несовместимостью гидрофобных полимеров и гидрофильных слоистых силикатов. Понятно, что эта несовместимость затрудняет проникновение макромолекул первых в промежутки между слоями последних, что является непрямым условием формирования эффективных полимерных нанокомпозитных структур.

Получение НК методом полимеризации in-situ включает интеркаляцию соответствующего катализатора или органического инициатора полимеризации в межслоевое пространство частиц слоистого силиката и последующую полимеризацию мономера (рис.9) под действием матричного полимера,

образующегося непосредственно в межслоевом пространстве. При этом образуются единичные нанослои, равномерно распределенные в полимерной матрице. При получении некоторых НК вначале проводят набухание слоистого силиката в жидком мономере (или в растворе мономера), после чего инициируют процесс полимеризации мономера нагреванием или излучением.

Одними из первых подобную полимеризацию осуществили наши соотечественники В.А. Каргин и Н.П. Платэ [93], а также И.А. Усков [108]. Они исследовали процессы образования полиметилметакрилата в присутствии модифицированных алкиламмониевыми ПАВ ММТ и бентонита. Полимеризацией *in-situ* обычно получают НК на основе полиамида-6 [109]: модифицированный ЧАС глинистый минерал, диспергируется в расплаве мономера (ϵ - капролактама), после чего инициируют процесс полимеризации мономера, используя в качестве катализатора протонированную 12-аминолауриновую кислоту [110]. При диспергировании ММТ в расплаве мономера может происходить интеркаляция молекул мономера в межслоевое пространство глины, сопровождающаяся некоторым увеличением межплоскостного расстояния. При полимеризации это расстояние значительно увеличивается и даже происходит полная эксфолиация силикатных пластин.

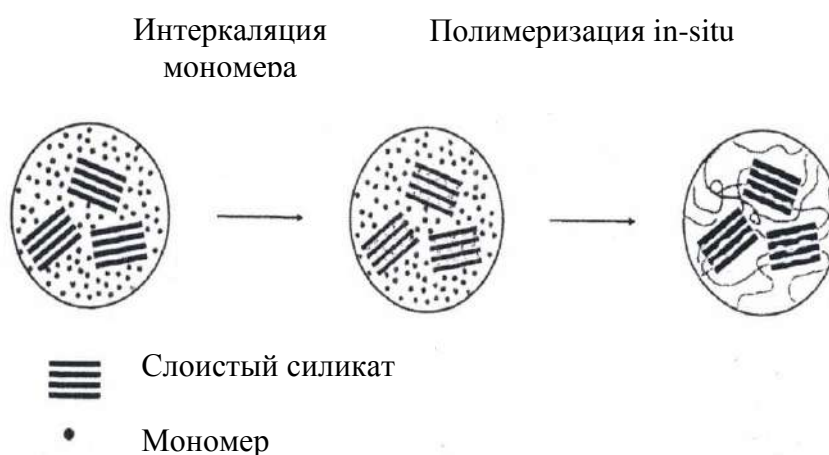


Рис. 9. Схематическое изображение НК на основе полимер-слоистых силикатов, полученного полимеризацией *in-situ*

В литературе имеются сообщения о синтезе каталитических систем на основе интеркалированных в различные слоистые силикаты активных комплексов титана, циркония и палладия и их успешном применении для синтеза НК на основе ПЭ-слоистых силикатов и ПП-слоистых силикатов *in-situ* полимеризацией соответствующих мономеров [94]. Этот метод был использован в работе [95] следующим образом. Глину, обработанную ионами диметилдилоктадециламмония, суспензировали в толуоле и дали набухать в течение двух часов при температуре 80⁰С, после чего добавили четыреххлористый титан в толуоле и выдержали в течение двух часов при температуре 80⁰С. Таким образом происходило формирование активных комплексов титана в межслоевых промежутках органоглины. Полимеризация этилена на этой каталитической системе позволила получить НК, в которых модифицированная глина полностью эксфолиирована.

Существенным недостатком данного метода является то, что большинство мономеров полимеризуется в условиях, исключающих присутствие примесей, что является довольно трудной задачей в условиях промышленного производства.

Другой метод получения НК – интеркалирование полимеров из раствора [96, 97] - является двустадийным процессом (рис. 10). Вначале смешивают набухшую в полярном органическом растворителе органоглину с раствором полимера. Полимер проникает в набухший органически модифицированный слоистый алюмосиликат и адсорбируется на расслоенных силикатных листах. На второй стадии, после установления адсорбционного равновесия, из системы удаляют растворитель отгонкой в вакууме или сушкой в потоке инертного газа при атмосферном давлении. После удаления растворителя листы вновь агрегируются, зажимая полимер [111].

НК на основе модифицированного ММТ и полиизопрена были получены при смешении компонентов в растворе толуола [98]. Чаще всего методику приготовления НК в растворе используют для получения композитов полярных

полимеров, при этом их растворителем может являться вода и другие полярные растворители (ацетон, этанол, ацетонитрил и др.). Полимерные композиты полиэтиленоксид-глина были получены в водных суспензиях ММТ [97]. Кроме описанных выше полимеров с глинами, в растворах смешиваются полиимиды, бутадиен-нитрильный каучук, полисульфон, многие полярные полимеры [111, 112]. Для получения полиолефиновых композитов растворный метод практически не применяют.

Основным недостатком этого метода является проблема подбора подходящего растворителя. Было показано, что интеркаляция происходит только для некоторых определенных пар полимер-растворитель. Этот метод не нашел применения при производстве интеркалированных полимеров в связи с высокой стоимостью растворителей, необходимостью их регенерации и проблемами экологического характера.

В работе [113] создание нанокompозиционных материалов *in situ* осуществлялось непосредственно в процессе синтеза полиэтилентерефталата. Использование изофталевой кислоты в качестве одного из мономеров синтеза ПЭТФ позволило авторам обеспечить пониженную температуру плавления, а введением наночастиц в полимерную матрицу были достигнуты повышенные механические свойства НК, термостойкость и высокие барьерные характеристики по отношению к газам.

Органомодификацию ММТ проводили различными алкиламмониевыми соединениями, согласно представленной схеме (рис. 11):

Кроме того, в целях хорошего распределения пластинок СС в полимере была разработана методика закрепления катализатора на поверхности СС. Таким образом, формирование макромолекул ПЭТФ происходило непосредственно на поверхности нанонаполнителя.



Рис. 10. Схематическое представление НК на основе полимер-слоистых силикатов, полученного интеркаляцией из раствора полимера

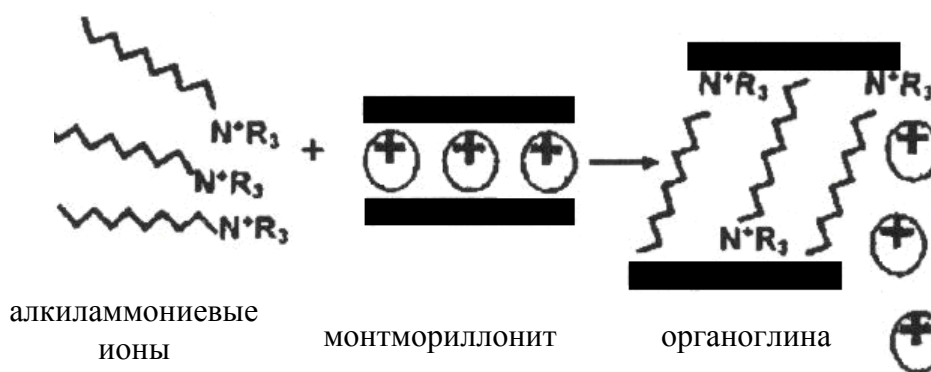


Рис. 11. Схема органомодификации ММТ

Были проведены [113] исследования механических характеристик разработанного НК, таких как ударная вязкость, прочность и относительное удлинение при разрыве, модуль упругости и др. Изучались также барьерные (проницаемость по кислороду), электрофизические (электрическая прочность, пробивное напряжение, удельное объемное электрическое сопротивление) и реологические свойства, и т.д.

Наряду с электрическими и механическими испытаниями были проведены исследования теплостойкости полученного материала, которые подтвердили способность диэлектрика выдерживать воздействие повышенной температуры без недопустимого ухудшения его свойств.

Исследования морфологии и структурной организации модифицированного ПЭТФ, степени и особенностей распределения наноразмерных наполнителей в полимерной матрице позволили выявить основные закономерности нанопополнения. Так, эксперименты в области катализа процесса синтеза ПЭТФ и НК на его основе с использованием нового комплексного катализатора, а также катализатора, являющегося одновременно органическим модификатором в межслоевом пространстве ММТ, позволили [113] значительно сократить время процесса синтеза и достичь лучшей степени эксфолиации частиц алюмосиликата в объеме полимерной матрицы. Это, в свою очередь, обеспечило лучшее использование потенциала НК материалов по совокупности эксплуатационных характеристик при минимальных степенях наполнения полимерной матрицы ПЭТФ.

Структуру слоисто-силикатных НК на основе ПЭТФ изучали методом рентгеноструктурного анализа. Сдвиг характерного для слоистого силиката пика в область малых углов [114] подтверждает получение интеркалированного НК, в котором хорошо сохраняется повторяющаяся многослойная структура. Отсутствие характерного пика СС из-за того, что силикатные пластинки разупорядочены, означает формирование эксфолиированного НК.

Для подтверждения данных, полученных рентгеноструктурным анализом, авторы [113] использовали растровую и трансмиссионную микроскопию. Действительно, в слоисто-силикатных НК одновременно могут сосуществовать все указанные структуры, что зависит от степени распределения СС в полимерной матрице (рис. 12).



Рис. 12. Схема образования полимерного НК

Исследования показали, что наноккомпозитные материалы на основе ПЭТФ и слоистых алюмосиликатов обладают комплексом эксплуатационных характеристик, способных обеспечить их применение в различных областях промышленности. Особенностью таких НК является повышенная огнестойкость, значительно более высокие по сравнению с чистым ПЭТФ барьерные свойства по отношению к кислороду и углекислому газу.

Наиболее простой и часто используемый способ получения полимер-силикатных НК – механическое смешение компонентов в расплаве полимера [98]. Смесь полимера и слоистого силиката нагревают до температуры превышающей температуру стеклования, в стационарных или в динамических условиях (при смешении). Модифицированные слоистые силикаты ускоряют процесс интеркаляции. Полимер из расплава проникает в галереи силиката, формируя интеркалированный или деламинированный гибрид в зависимости от степени проникновения (рис. 13).

Впервые полимерная наноккомпозиция была получена этим способом в 1987 г. исследователями из компании Toyota [41, 82]. Они открыли возможность синтеза наноструктуры путем смешения органотфильной глины в расплаве полимера на основе полиамила [109]. После этого исследования продолжились на других полимерах [98-105].

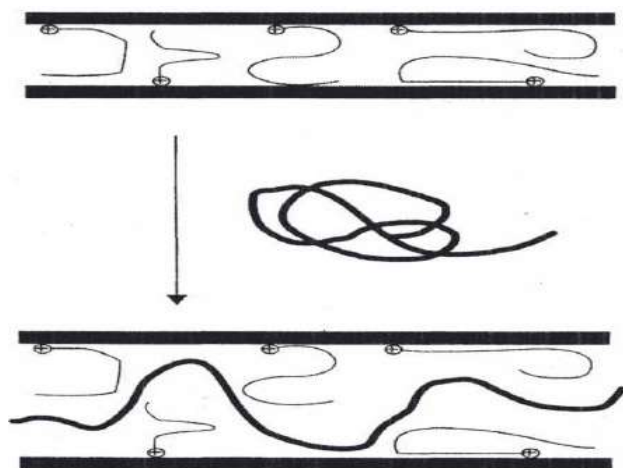


Рис. 13. Схематическое изображение НК на основе полимер-слоистых силикатов, полученных интеркаляцией полимерных молекул в слоевом пространстве силикатов из расплава полимера

Метод смешения компонентов полимерных НК в расплаве полимерной матрицы обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с другими методами: он самый экологичный (нет необходимости применять органические растворители и затем удалять их из полимера), имеется возможность использования стандартного экструзионного и литьевого оборудования для получения конечного материала. Методом смешения в расплаве полимера с немодифицированным ММТ могут быть получены НК на основе полярных (полиамид–6), слабополярных (полиэтилентерефталат [90]) и неполярных (полиолефины) полимеров [98].

В случае применения в качестве матрицы неполярных полимеров возможны несколько вариантов смешения в расплаве:

- 1) Смешение полимерас предварительно органомодифицированной глиной [115].
- 2) Непосредственное одностадийное смешение полимера, модификатора и глины - так называемый one-pot process [116].

3) Использование в качестве матрицы полиолефинов, содержащих некоторое количество полярных групп (чаще всего малеиновых) непосредственно в полимерной цепи или привитых к ним [99].

Нередко используют предварительную модификацию поверхности слоистых силикатов обработкой малеинизированными ПЭ и ПП небольшой молекулярной массы с последующим смешением модифицированной глины с полиолефинами или с одновременным смешением компонентов [115]. Количество полимера, интеркалированного в межслоевое пространство ММТ, существенно зависит от температуры смешения компонентов: с ее ростом оно увеличивается.

4) Прививка молекул полиолефинов к поверхности глинистых минералов, обработанных силановыми реагентами, содержащими непредельные (например, винильные) группы [110].

Степень эксфолиации силикатных слоев определяется как термодинамическими, так и реологическими свойствами системы полимерный расплав – модифицированный слоистый силикат. Диспергирование слоистого наполнителя происходит только в том случае, когда когезионные силы в агломератах меньше гидродинамических сил, возникающих при смешении в полимерной матрице и разделяющих силикатные пластины. Степень эксфолиации силикатных частиц глины существенно зависит от условий смешения – вязкости расплава, скорости сдвига, продолжительности и температуры смешения [10, 12].

Крейзинг полимеров представляет собой относительно новый, эффективный и высокотехнологичный подход к созданию нанокомпозиционных полимерных материалов и введению различного рода целевых добавок в полимерные пленки и волокна. Данная технология основана на создании пористой наноструктуры в объеме полимера, в которую при определенных условиях деформации (уровень напряжения, природа среды, в которой происходит деформация, температура, скорость вытяжки и др.)

возможно введение различных добавок, придающих волокну или пленке новые полезные свойства – негорючесть, бактерицидность и др. [105].

При растяжении полимера в адсорбционно-активных жидких средах (ААС), в отличие от его деформации на воздухе, самопроизвольно возникает и развивается система пор нанометрового размера, пронизывающих весь объем деформируемого полимера и непрерывно заполняемых окружающей жидкостью. На первой стадии растяжения полимера (до предела текучести) на его поверхности зарождается определенное количество крейзов, которые растут в направлении, перпендикулярном оси растяжения, сохраняя практически постоянную ширину (сотни нанометров). Этот процесс продолжается до тех пор, пока растущие крейзы не пересекут поперечное сечение образца, после чего начинается уширение крейзов в направлении оси растяжения с превращением полимера в высокоупорядоченное фибрилизованное состояние. Когда значительная часть полимера переходит в ориентированное высокодисперсное состояние, начинается коллапс сформировавшейся пористой структуры с заметным уменьшением поперечного сечения деформируемого полимера, снижением его пористости, среднего размера пор и удельной поверхности. При коллапсе наблюдается частичный механический захват жидкости, заполнившей нанопоры. Если в качестве такой жидкости используется раствор модификатора в ААС, то при коллапсе структуры происходит выделение жидкости в окружающее пространство и механический захват растворенного модификатора в виде наноразмерного включения.

Авторами [104] изучен крейзинг различных полимеров (ПЭТФ, изотактического ПП и ПЭНД) в средах разветвленного полиэтоксисилоксана и его низкомолекулярного аналога – тетраэтоксисилана. Показано, что сверхразветвленный полиэтоксисилоксан является эффективной ААС для крейзинга твердых полимеров различной природы и создания нанопористых структур с объемной пористостью до 60%. Установлено, что в зависимости от природы полимера возможна реализация двух механизмов крейзинга –

классического и делокализованного. Проведены реакции гидролиза (щелочного и кислотного) в порах с образованием твердого кремнезема. Электронно-микроскопическими методами подтверждено, что превращение вязкой адсорбционно-активной жидкости в твердое вещество непосредственно в объеме матрицы способствует стабилизации высокодисперсной структуры полимера, возникающей в процессе крейзинга.

Предложен [105] оригинальный подход к созданию полимер-кремнеземных нанокомпозитов с комплексом требуемых физических свойств путем проведения реакций полимераналогичных превращений в пористых полимерных матрицах, полученных по механизму крейзинга. Фундаментальное явление крейзинга полимеров [105] было использовано для создания нанопористой структуры в полимерах при одновременном воздействии одноосного растяжения и адсорбционно-активной среды путем заполнения пор реакционно-способной жидкостью. Возникающая при этом структура полимера представляет собой систему взаимопроникающих пор и фибрилл диаметром около 10 нм, что позволяет добиться нанометрического уровня дисперсности смеси полимера и второго компонента.

К настоящему моменту подробно изучен процесс крейзинга и параметры возникающей пористой структуры для разнообразных твердых аморфных и кристаллических полимеров в адсорбционно-активной среде разной химической природы (в спиртах, углеводородах, аминах, др.). Однако поиск новых функциональных крейзующих жидкостей остается актуальным. Наибольший интерес представляют жидкости, которые являются одновременно и крейзующим агентом, и прекурсором для соединений с необходимым набором физико-химических свойств [117].

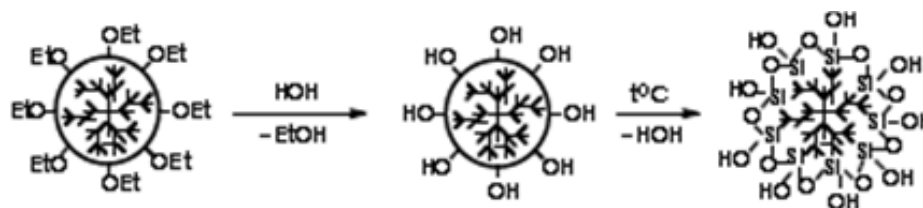
Авторами [118] разработан новый тип реакционноспособных адсорбционно-активных сред для широкого круга полимеров, которые выполняют двойственную функцию: для создания пористости (объемная пористость достигает 50-60 % об.) и в качестве прекурсоров для проведения

реакций химической модификации. Благодаря практически сферической форме макромолекул даже высокомолекулярный сверхразветвленный полиэтоксисилоксан (ПЭОС) ($M_w = 30000$) является жидкостью с относительно невысокой вязкостью (около 19 сП). Кроме того, в состав ПЭОС входят реакционноспособные этоксигруппы, которые легко можно заменить на другие необходимые функциональные группы, проводя химическую реакцию в объеме нанопор полимерной матрицы. Установлено, что силоксановые жидкости - как низкомолекулярные (тетраэтоксисилан, ТЭОС), так и высокомолекулярные (ПЭОС) - являются эффективными адсорбционно-активными средами для различных полимеров (ПП, ПЭНД, ПЭТФ и др.).

Использование в качестве крейзующих сред реакционно-способных соединений с функциональными группами позволило осуществлять химическую модификацию непосредственно в порах полимера. При проведении реакций гидролитической поликонденсации в нанопорах происходит контролируемый переход от жидкого состояния к твердому (кремнезему). Были изучены особенности реакций гидролитической поликонденсации ТЭОС и ПЭОС в «нанореакторах» различной природы и образование фазы кремнезема [119]. Проведена оптимизация условий гидролитической конденсации под действием основных (паров аммиака) и кислотных (соляная кислота) катализаторов. Показано, что содержание кремнезема в полимерной матрице достигает до 36 % мас. Для получения композитов с меньшим содержанием кремнезема (менее 10 % мас.) используют двухкомпонентные ААС (смеси ПЭОС с изопропанолом).

Второй способ формирования фазы кремнезема заключается в том, что в полимер вводили готовый раствор молекулярного силиказоля (4мас.%) в тетрагидрофуране (ТГФ), используя процесс крейзинга. Растворы молекулярных силиказолей с концентрацией 2-10 мас.% в ТГФ обычно устойчивы при длительном хранении. Диаметр исходных частиц силиказоля в растворе составляет 2-3 нм. По своей химической природе силиказоль - это

наногель, полученный внутримолекулярной полициклизацией сверхразветвленного полиэтоксисилоксана по схеме



Формирование кремнезема в полимерной матрице происходит в результате фазового разделения при удалении растворителя. Таким способом можно исключить стадию гидролитической поликонденсации, применяемую, когда в случае прекурсора используется ПЭОС. Стенки нанопор полимера должны препятствовать агрегации частиц молекулярных силиказолов. Используя этот подход, изучали образование кремнезема в крейзованных пленках ПП и ПЭНД. Для стабилизации высокодисперсной структуры полимера проводили температурную обработку полученных образцов при 100°C в течение 1 ч. Обнаружено, что количество введенного SiO₂ в полимерные пленки составило 10-13 % мас.

Исследованы структура и механические свойства полученных полимеркремнеземных композитов с различным содержанием кремнезема [120]. Установлена взаимосвязь между структурой исходной полимерной матрицы, количеством активного наполнителя, морфологией частиц и их дисперсностью, способом их распределения в полимерной матрице, жесткостью каркаса и структурным дизайном композиционного материала. Предложенными способами были получены полимеркремнеземные нанокомпозиты с варьируемым содержанием кремнезема различной функциональности. В зависимости от состава адсорбционно-активной среды и типа полимерной матрицы наблюдали образование композитов с однородным распределением кремнезема по объему полимера и материалы со слоями силикагеля на его поверхности, что приводит к изменению поверхностных свойств полимерных пленок.

Авторами [119-120] проведена оптимизация «механические свойства – структура» для полимергибридных нанокомпозитов на основе пористых полимерных матриц и кремнезема. Существует возможность функционализации частиц кремнезема, образованного непосредственно в порах полимера. Проведена модификация полимеркремнеземных композитов по всему объему композита. Для этой цели в качестве прекурсора использовали смесь исходного и модифицированного сверхразветвленного полиэтоксисилоксана, в котором центральный атом кремния был заменен атомом железа. В присутствии железосилоксана меняется кинетика гидролитической конденсации в порах по сравнению с исходным ПЭОС. Для гидрофобизации поверхности кремнезема и полимеркремнеземных композитов использовали функциональный кремнийорганический олигомер с фторсодержащим углеродным заместителем у атома кремния.

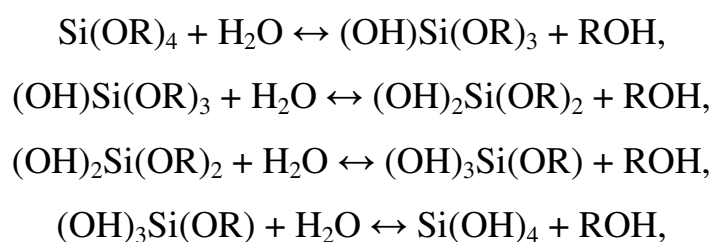
Полученные нанокомпозиты могут быть использованы в качестве сенсоров на полярные вещества [120], которые могут найти применение при проведении качественных экспресс-анализов, в устройствах, контролирующих проведение химических процессов, в строительстве и т.д. В зависимости от химической природы модифицирующих добавок (гетерокислоты, металлы и их оксиды), их количества и способа распределения в полимерной матрице открываются широкие возможности создания нанокомпозитов специального назначения (в частности, создание нового типа протон-проводящих мембран).

Удаление полимерной матрицы из подобных композитов, например, путем нагревания в атмосфере воздуха при $550-700^{\circ}\text{C}$ приводит к получению пористой кремнеземной пластины, которая обладает высокой объемной пористостью $1,5 \text{ см}^3/\text{г}$ и поверхностью $175-310 \text{ м}^2/\text{г}$. Поры в таких системах имеют очень узкое распределение, их средний диаметр составляет 40 нм.

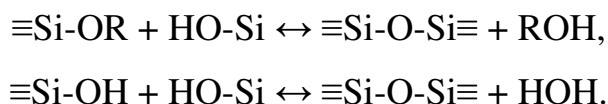
Таким образом, крейзинг можно рассматривать [105] не только как некоторый вид самодиспергирования полимера на наноразмерные агрегаты, но

и как метод доставки низкомолекулярных веществ в нанопористую структуру полимера.

Еще одним способом получения нанокомпозитов на основе органоглин является золь-гель-технология [106], в которой исходными компонентами служат алкоголяты некоторых элементов и органические олигомеры. Сначала алкоголяты кремния (титана, циркония, алюминия или бора) подвергают гидролизу:



а затем проводят реакцию поликонденсации гидроксидов:



В результате образуется керамика из неорганической трехмерной сетки. Поскольку золь-гель-реакция, протекающая обычно в спиртовых растворах мономера и алкоголятов неорганического предшественника M(OR)_n , не требует высокой температуры, в реакционные схемы удастся включать органические соединения как в виде активных олигомеров, так и в виде готовых полимеров.

В качестве органического компонента используют многие соединения (полистирол, полиимид, полиамид, полибутадиен и полиметилметакрилат) и в зависимости от условий реакции и содержания компонентов получают материалы с разной надмолекулярной организацией. Можно создать, например, высокодисперсные нанокомпозиты на основе полидиметилсилоксана и тетраэтоксисилана с включенными в неорганическую сетку олигомерами.

Вообще методов проведения золь-гель реакции несколько. Дж. Марк, на пример, предложил [107] осуществлять гидролиз и конденсацию в набухшей полимерной матрице. В ходе такой реакции образуются взаимопроникающие

органическая и керамическая сетки, что обеспечивает уникальные механические свойства конечного материала.

Существует также метод синтеза, в котором полимеризация и образование неорганического стекла протекают одновременно. За счет этого расширяется класс используемых мономеров, кроме того, при сушке конечного продукта не происходит заметной усадки, как в способе Марка.

Наноккомпозиты на основе полимеров и керамик сочетают в себе качества составляющих компонентов: гибкость, упругость, перерабатываемость полимеров и характерные для стекол твердость, устойчивость к износу, высокий показатель светопреломления. Благодаря такому сочетанию улучшаются многие свойства материала по сравнению с исходными компонентами [106]. Такие наноккомпозиты еще не приобрели коммерческой ценности. Однако, очевидно, что в ближайшее время они найдут применение в качестве специальных твердых защитных покрытий и для неорганических, и для полимерных материалов, а также как световоды и оптические волокна, адгезивы, адсорбенты и, наконец, как новые конструкционные материалы.

К сожалению, крупнотоннажные производства наноккомпозитов в России практически отсутствуют. В то же время, за рубежом имеется довольно большое число их успешных производителей, часть из которых представлена в табл. 6 [121].

7 Наноккомпозиты на основе силиконового каучука со слоистыми силикатами

В работе [122] изучено влияние концентрации СС на физико-механические свойства силоксановых резин. Прочность при растяжении (рис. 15) зависит экстремальным способом от концентрации глины. Наиболее высокие значения прочности наблюдаются в области концентраций 2-5 % мас. как в случае Cloisite30В, так и в случае органобентонита (ОБ). Резина, содержащая Cloisite30В, имеет более высокие прочностные показатели. Резкое

снижение прочности наблюдается при достижении концентрации глины около 6 % мас. По-видимому, при большем содержании СС происходит агломерация его частиц, что снижает возможность интеркаляции и эксфолиации, то есть проникновения полимерных молекул в межслоевое пространство нанонаполнителя [123].

Таблица 6

Частичный перечень поставщиков нанокompозитов

Поставщик и торговая марка	Матричная смола	Нанонаполнитель	Целевой рынок
1	2	3	4
Bayer AG (Durethan LPDU)	Нейлон 6	Органоглина	Барьерные пленки
Clariant	ПП	Органоглина	Упаковка
Creanova (Vestamid)	Нейлон 12	Нанотрубки	Тонкопроводящие материалы
GE Plastics (Noryl GTX)	Полипропилен оксид (ППО)/нейлон	Нанотрубки	Окрашенные детали автомобилей
Honeywell (Aegis)	Нейлон 6	Органоглина	Многоцелевые
	Барьерный нейлон	Органоглина	Бутылки и пленки
Hyperion	Полиэтилентерефталат гликоль, полибутилентерефталат, полифениленсульфид, ПК, ПП	Нанотрубки	Токопроводящие материалы
Kabelwerk Eupen of Belgium	ЭВА	Органоглина	Провода и кабели
Nanocor (Imperm)	Нейлон 6	Органоглина	Многоцелевые
	ПП	Органоглина	Формование
	Нейлон MDX 6	Органоглина	Бутылки для пива из полиэтилентерефталата

Окончание таблицы 6

1	2	3	4
Polymeric Supply	Ненасыщенный полиэфир	Органоглина	Морские перевозки
RTP	Нейлон 6, ПП	Органоглина	Многоцелевые, токопроводящие материалы
Showa Denko (Systemer)	Нейлон 6	Глина, слюда	Огнестойкие
	Ацеталь	Глина, слюда	Многоцелевые
цUbe (Ecobesta)	Нейлон 6, 12	Органоглина	Многоцелевые
	Нейлон 6, 66	Органоглина	Топливные системы автомобилей
Unitika	Нейлон 6	Органоглина	Многоцелевые
Yantai Haili Ind. &Commerce of China	ПЭ с ультра высоким молекулярным весом	Органоглина	-

8 Нанокompозиты на основе силиконового каучука со слоистыми силикатами

В работе [122] изучено влияние концентрации СС на физико-механические свойства силоксановых резин. Прочность при растяжении (рис. 14) зависит экстремальным способом от концентрации глины. Наиболее высокие значения прочности наблюдаются в области концентраций 2-5 % мас. как в случае Cloisite30В, так и в случае органобентонита (ОБ). Резина, содержащая Cloisite30В, имеет более высокие прочностные показатели. Резкое снижение прочности наблюдается при достижении концентрации глины около 6 % мас. По-видимому, при больших содержаниях СС происходит агломерация его частиц, что снижает возможности интеркаляции и эксфолиации, т.е. проникновения полимерных молекул в межслоевое пространство нанонаполнителя [123].

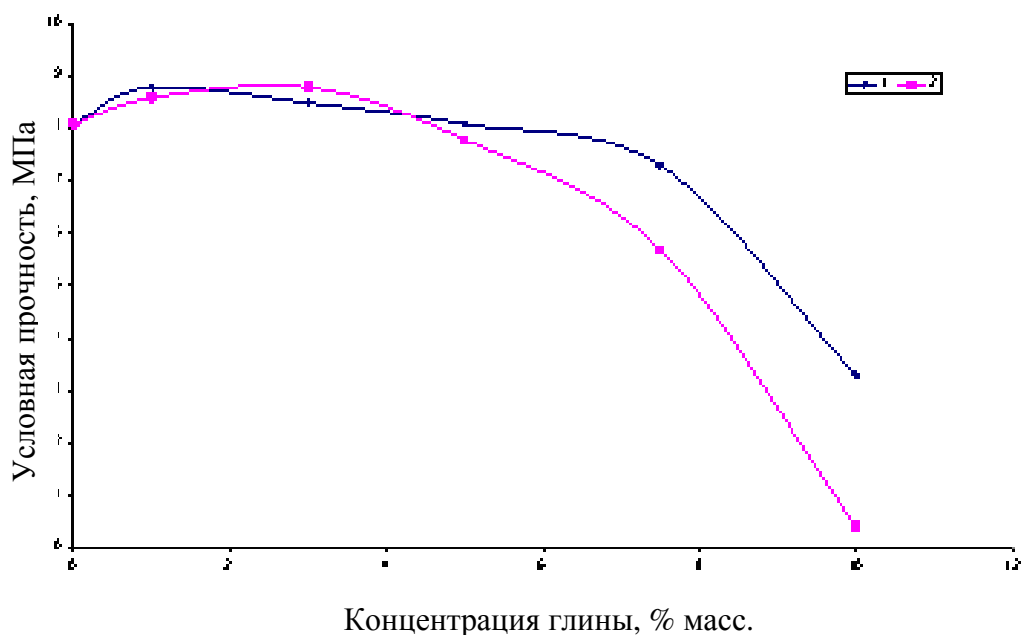


Рис. 14. Зависимость условной прочности при растяжении силиконовых резин от концентрации СС при постоянной концентрации аэросила (45 м.ч.): 1 – Cloisite30B; 2 – ОБ

Увеличение относительного удлинения при разрыве (рис. 15) в присутствии СС начинается при концентрации Cloisite30B 1 % мас. и ОБ 3 % мас. соответственно. Увеличение относительного удлинения резины с Cloisite30B менее резкое, чем с ОБ. Наибольшее значение относительного удлинения составляет 800%, оно свидетельствует о недостаточной вулканизации. С технологической точки зрения наиболее оптимальным является удлинение 400-600 % [122].

Твердость резин с увеличением концентрации глины также ожидаемо снижается (рис. 16). Хотя при концентрации СС 1% мас. существенного изменения твердости не происходит. Характер зависимостей твердостей от концентрации СС примерно схож. Это напрямую связано с недостаточным участием СС в образовании поперечных связей при вулканизации резин.

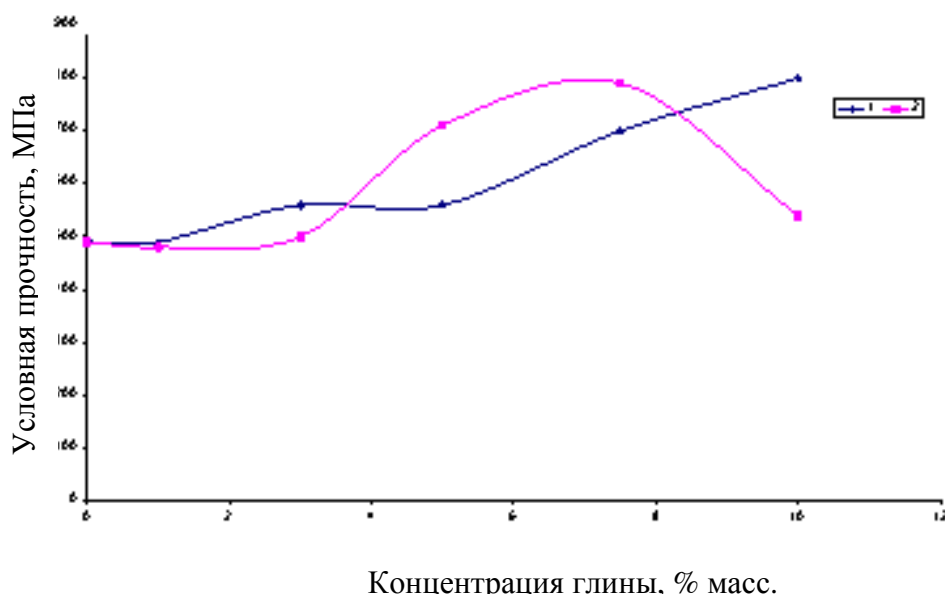


Рис. 15. Зависимость относительного удлинения при разрыве силиконовых резин от концентрации СС при постоянной концентрации аэросила (45 м.ч.): 1 – Cloisite30B; 2 – ОБ

Изучение зависимости модулей силиконовых резин от концентрации СС (рис. 17) показывает, что при относительном удлинении 100% наблюдается монотонное уменьшение этого показателя. Причем до концентрации СС 5% мас. его значение изменяется незначительно. Совсем другие эффекты наблюдаются при удлинении 300%. Здесь появляется максимум: у резины с Cloisite30B - при концентрации 1% мас., у резины с ОБ – при концентрации 3%мас. Причем значение модуля выше у образца с ОБ. В дальнейшем происходит уменьшения модуля с повышением концентрации глины. Однако до 5% мас. значение модуля остается на требуемом уровне. Резкое падение отмечается при концентрации СС 8-10% мас. Таким образом, оптимальной является область концентрации СС до 5% мас.

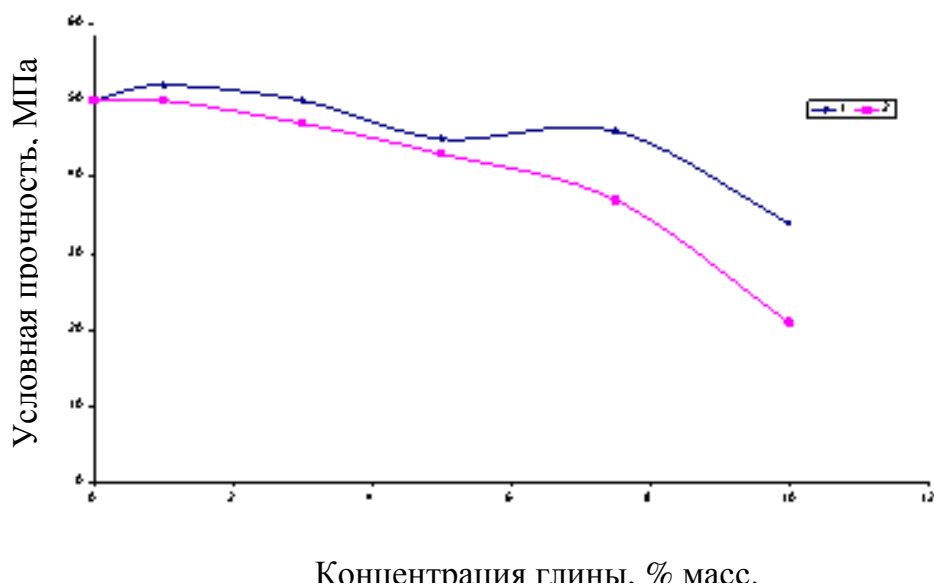


Рис. 16. Зависимость твердости силиконовых резин от концентрации СС при постоянной концентрации аэросила (45 м.ч.): 1 – Cloisite30B; 2 – ОБ

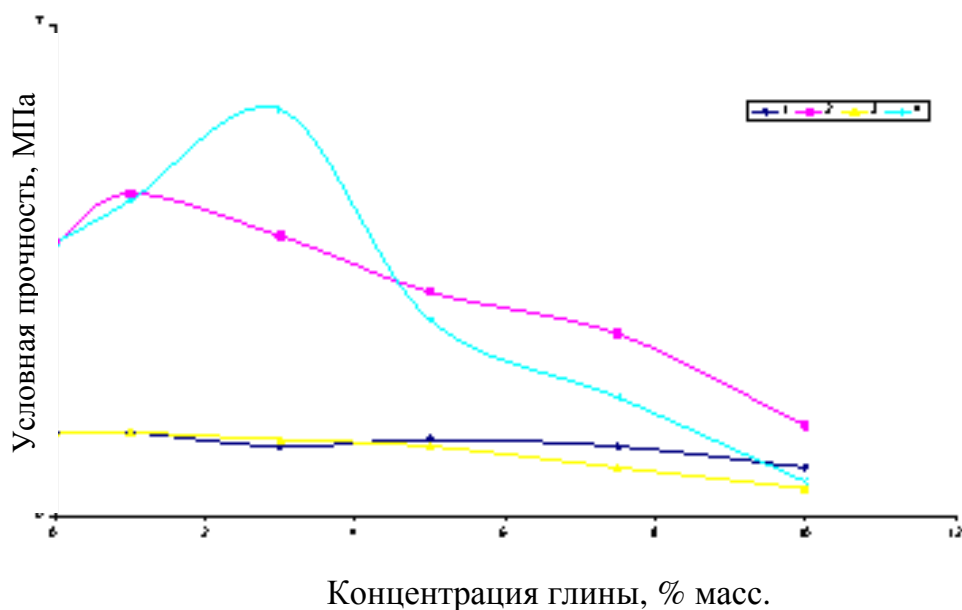


Рис. 17. Зависимость модулей силиконовых резин от концентрации СС при постоянной концентрации аэросила (45 м.ч.): 1 – Cloisite30B (при 100%); 2 – Cloisite30B (при 300%); 3 – ОБ (при 100%); 4 – РС с ОБ (при 300%)

Для объяснения полученных результатов была исследована зависимость межузловой молекулярной массы от концентрации СС (рис. 18) [122]. До концентрации СС 3% мас. значение молекулярной массы звена цепи каучука практически не меняется. При 4 % мас. СС начинается увеличение

молекулярной массы: сначала монотонное, а при содержании наноглины 8% мас. – резкое. Таким образом, имеет место уменьшение плотности пространственной сетки, связанное с затрудненным образованием связей пространственной сетки резин при повышении концентрации слоистых силикатов.

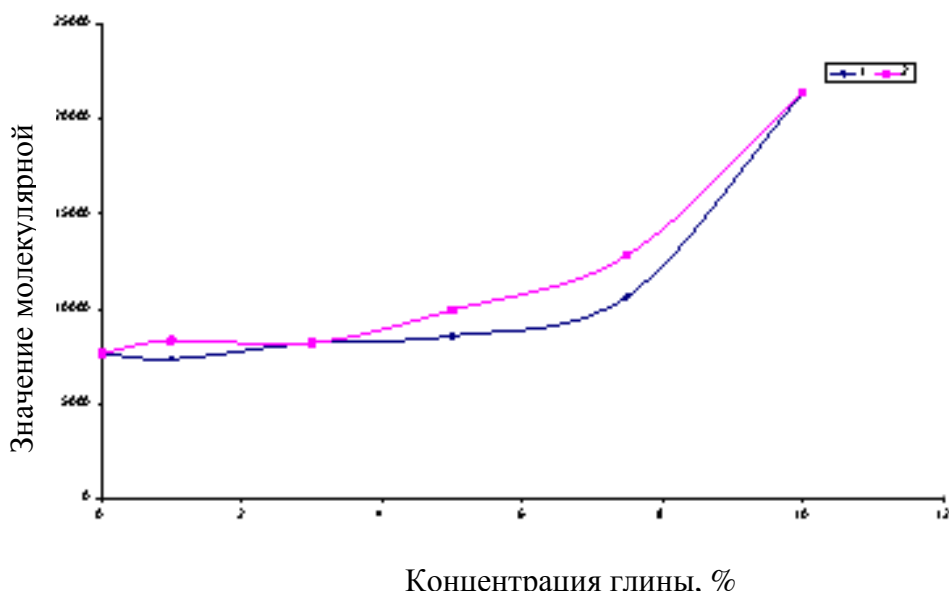


Рис. 18. Зависимость молекулярной массы звена цепи (M_c) силоксановых резин от концентрации СС при постоянной концентрации аэросила (45 м.ч.): 1 – Cloisite30B; 2 – ОБ

Оптимальной является концентрация глины 3-5 % мас. на 100мас.ч. силиконового каучука.

У резин, содержащих разное количество Cloisite 30B, были сняты кривые течения с целью изучения реологических свойств (рис. 19). Сравнение кривых течения резиновых смесей с разной концентрацией СС показывает, что при небольших скоростях сдвига образцы с большей концентрацией Cloisite 30B являются более вязкими, что характерно для подобных композитов. Причем увеличение вязкости наблюдается уже при концентрации 1% мас. Cloisite 30B. При небольших концентрациях (1 и 3% мас. Cloisite 30B) наблюдается наложение кривых течения. С увеличением скорости сдвига значение вязкости у всех образцов снижается и становится близким. Характер зависимостей для

всех образцов одинаков. Таким образом, резины со СС могут перерабатываться всеми известными методами [123].

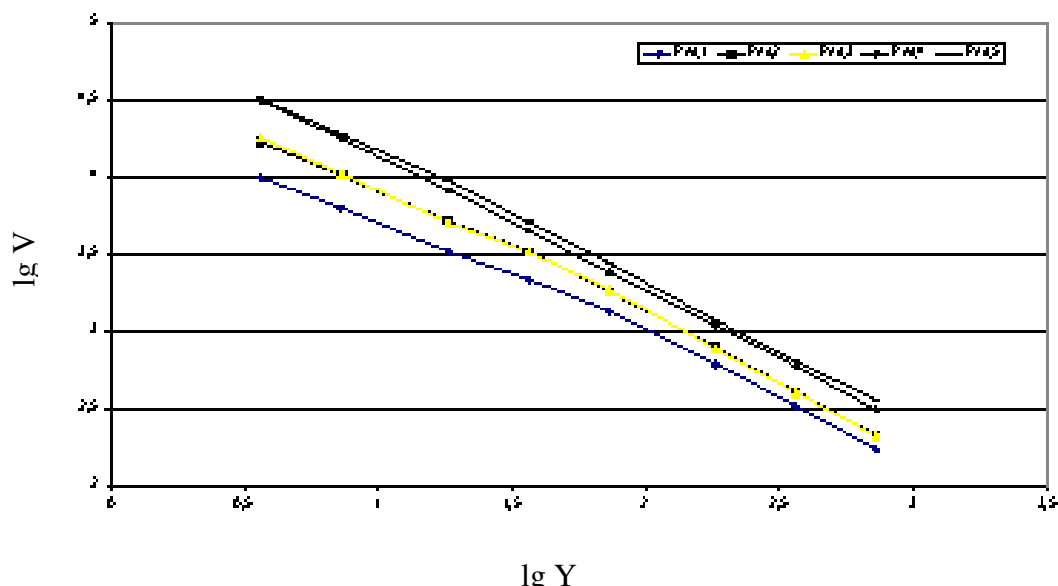


Рис. 19. Зависимость логарифма эффективной вязкости от логарифма скорости сдвига силиконовых резиновых смесей, содержащих Cloisite 30B: Ряд 1 – 0 % мас.; Ряд 2 – 1% мас.; Ряд 3 – 3% мас.; Ряд 4 – 5% мас.; Ряд 5 – 10% мас.

С целью подбора оптимального количества вулканизующего агента были исследованы вулканизационные характеристики резин (табл. 7), наиболее важными из которых являются оптимальное время вулканизации t_{90} и скорость вулканизации R_v . В качестве вулканизующего агента использовали ДХБ (дихлорбензоил). Согласно полученным результатам оптимальной концентрацией ДХБ в случае резины с ОБ является 2 м.ч. на 100 м.ч. каучука, так как при этом наблюдается наименьшая скорость вулканизации. А в случае резины с Cloisite30B оптимальной является концентрация ДХБ 1.5 м.ч. на 100 м.ч. каучука.

В результате проведенных исследований по разработке силиконовых резин с модифицированными слоистыми силикатами установлены закономерности влияния усиливающего наполнителя аэросила А-200,

модифицированных СС на свойства резин. Данные закономерности справедливы и для резин на основе силоксановых каучуков с более высоким содержанием винильных групп, например, для СКТВ-1, а также для других усиливающих наполнителей - как активных (аэросил А-300, аэросил А-380), так и неактивных (белая сажа). В резинах могут быть применены различные виды вулканизирующих агентов.

Сравнение органобентонита отечественного производства с импортным Cloisite30В не показало [182] существенных различий в свойствах силоксановых резин. Поэтому использование органобентонита выгодно как с экономической точки зрения, так и по причине отсутствия сырьевой зависимости от иностранных поставщиков.

В таблице 8 представлены значения потери массы и максимумы термических эффектов образцов резин с разной концентрацией Cloisite30В. Как видно из этих результатов, значения потери массы у всех образцов практически одинаковы и составляют от 38 до 44 %. Наибольшее значение температуры начала деструкции у каучука с 7,5% мас. Cloisite30В. Значения температур максимумов термических эффектов показывают, когда начинается окисление боковых групп силоксанового полимера. Эта температура имеет наибольшее значение для образца с 3 % мас. - Cloisite30В.

Для изучения характера распределения нанонаполнителя в каучуковой матрице был использован метод рентгенографического фазового анализа (РФА) [122]. Этим методом были изучены образцы бентонитов в области углов $0-20^{\circ} 2\theta$ (рис. 21).

Согласно результатам испытаний исходный природный бентонит и его натриевая форма представлены ассоциацией монтмориллонит-слюда-каолинит в соотношении $\sim 76:7:17$. Значение межплоскостного расстояния первого базального рефлекса $d_{001}=12,4 \text{ \AA}$ в обеих пробах. На дифрактограмме образца органобентонита (ОБ) в области углов $1,5-7^{\circ} 2\theta$ проявляется широкий

размытый рефлекс со слабо выраженным максимумом с $d \approx 18,5 \text{ \AA}$ (рис. 20) и непрерывным подъемом профиля в сторону малых углов.

Таблица 7

Значения вулканизационных характеристик силоксановых резин

ДХБ, м.ч.	$M_{\text{мин}},$ НМ	$M_{\text{макс}},$ НМ	$\Delta M,$ НМ	$M_{90},$ НМ	$t_s,$ мин	$t_{90},$ мин	$R_v,$ мин^{-1}
РС с 3%мас. ОБ и разной концентрацией ДХБ (м.ч. на 100 м.ч. каучука)							
0.5	14	17	3	16.7	1	3.8	35.7
1.0	13	19	6	18.4	1	3.9	34.5
1.5	20	35	15	33.5	0.5	4.7	23.8
2.0	22	45	23	42.7	0.4	7	15.2
3.0	9	38	29	35.1	0.2	5.2	20
РС с 3% мас. Cloisite30В и разной концентрацией ДХБ (м.ч. на 100 м.ч. каучука)							
0.5	9	9	0	9	—	—	—
1.0	13	27	14	25.6	1	5.5	22.2
1.5	34	68	34	64.6	0.4	10.4	10
2.0	26	80	54	74.6	0.2	5.1	20.4
3.0	11	41	30	38	0.4	9.8	10.6

Таблица 8

Результаты термического анализа резин, наполненных Cloisite30В

Содержание Cloisite30В	Результаты ТГА		Результаты ДСК
	$T_{\text{нач.}},$ $^{\circ}\text{C}$	Потеря массы, % мас.	Максимумы термических эффектов, $^{\circ}\text{C}$
1 % мас.	340,9	38,19	350,4
3 % мас.	347,9	44,45	368,0
5 % мас.	353,1	40,82	356,0
7,5 % мас.	359,0	38,95	362,2

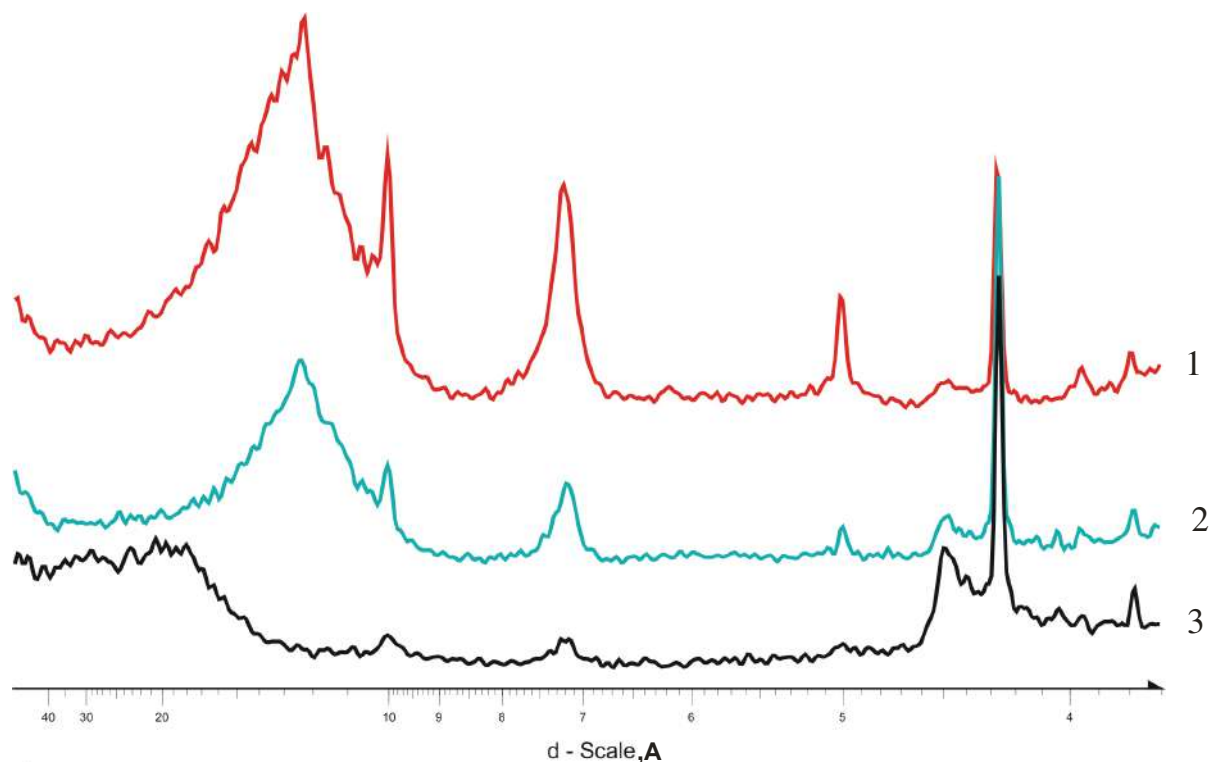


Рис. 20. Дифрактограммы образцов бентонитов: 1 – природный бентонит; 2 – натриевый бентонит; 3 – органобентонит

Это свидетельствует об образовании органоминерального комплекса с преобладающим содержанием слоев высотой 18,5 Å и наличием в структуре слоев с более высоким значением d_{001} . Следовательно, в результате модификации происходит увеличение межплоскостного расстояния монтмориллонита, содержащегося в бентоните. Увеличение межплоскостного расстояния монтмориллонита в бентонитовой глине при обработке органическим ПАВ должно способствовать интеркаляции в него полимера, так как повышает сродство наполнителя к полимеру [127].

Были исследованы образцы силиконовых резин, содержащие органобентонит до 5% мас., в котором органической частью является катамин-АБ; натриевые бентониты 2 месторождений (Саринское, Даш-салахлы) и резиновая смесь без бентонита (рис. 21).

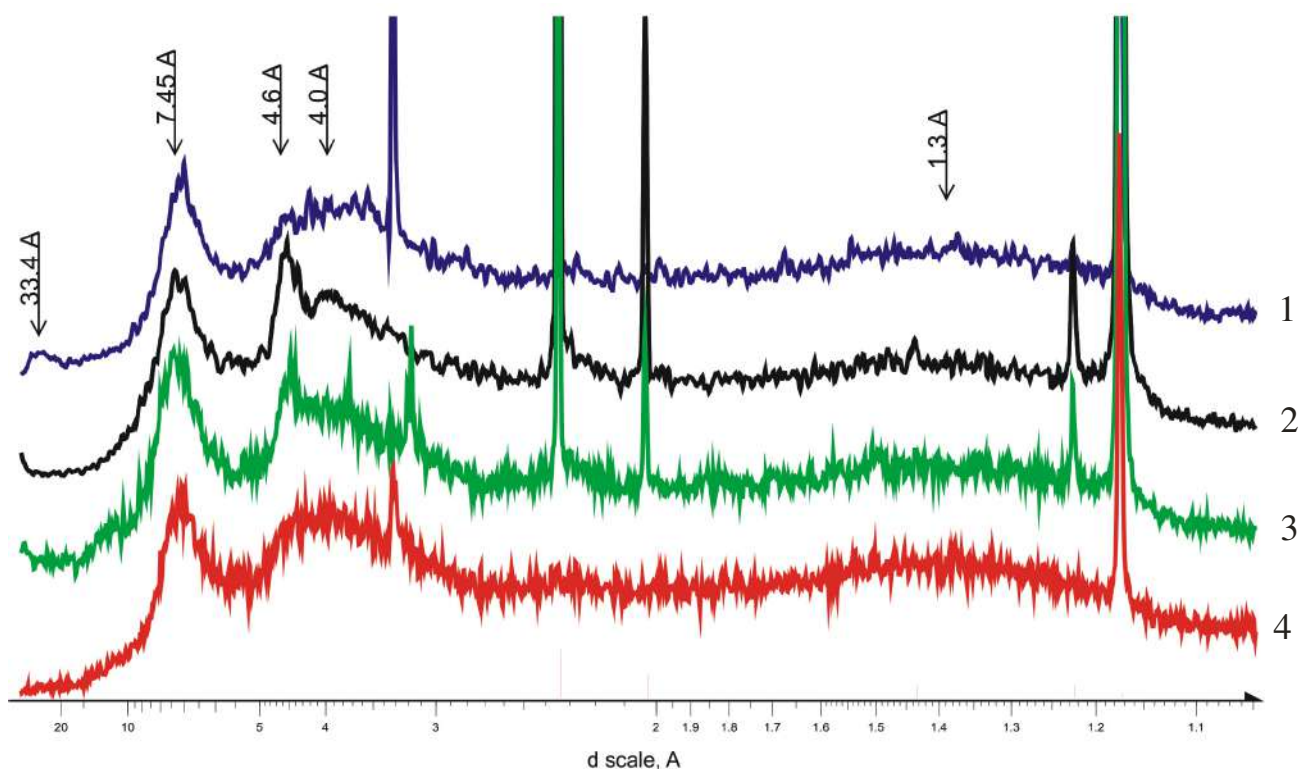


Рис. 21. Дифракционные кривые РФА образцов резин: 1 – с органобентонитом; 2 – без наполнителя; 3 – с натриевым бентонитом месторождения Даш-салахлы; 4 – с натриевым бентонитом Саринского месторождения

На рентгенограмме образца с органобентонитом зафиксирован широкий рефлекс в области 33.4\AA , характерный только для монтмориллонита (табл. 9). Базальный рефлекс является рефлексом d_{001} . Он зафиксирован в области углов $1,5-7^\circ 2\theta$, то есть наблюдается увеличение межплоскостного расстояния, точно такое же, как и в случае порошкообразных бентонитов (рис. 20, кривая 3). В других образцах резин подобных рефлексов не зафиксировано. При этом значение рефлекса в образце резины выше, чем в органобентоните, что свидетельствует об увеличении межслоевого пространства. Это увеличение связано с проникновением полимера в межслоевое пространство монтмориллонита, то есть имеет место эксфолиация и образование оптимальной структуры нанокомпозита [127].

**Значения межплоскостных расстояний (d_{001} .) диффузионных
рефлексов в резине**

Образец	$d_{001}, \text{\AA}$
1	2
Без бентонита	1.3, 3.8, 4.6, 7.45
С органобентонитом	1.3, 3.3, 4.1, 7.2, 33.4
С натриевым бентонитом (Саринское месторождение)	1.3, 3.3, 4.1, 7.2
С натриевым бентонитом (месторождение Даш-салахлы)	1.3, 3.19, 3.8, 4.6, 7.45, 11.9

Методом ТГА изучались и образцы резин с разной концентрацией органобентонита (рис. 22). С увеличением содержания органобентонита в резиновой смеси происходит смещение температуры начала деструкции в более высокую область. Причем при каждом последующем возрастании концентрации органобентонита температура повышается в среднем на 10° и растет с 340 до 380°C . Сохраняются физико-механические свойства после старения при высоких температурах (табл. 3). Однако при концентрации органобентонита 10% мас. наблюдается снижение физико-механических показателей (табл. 10).

В процессе вулканизации силоксановых резин очень важной является стадия термостатирования с целью удаления летучих веществ, довулканизации, релаксации напряжений. Образцы резин после термостатирования с разной концентрацией органобентонита были изучены методом ТГА. По сравнению с образцами резин с концентрацией органобентонита от 3 до 10% мас. до термостатирования (рис. 23) наблюдается увеличение температуры начала деструкции на $6-9^\circ$. У этих образцов неплохие физико-механические показатели до и после старения (табл. 10). Причиной увеличения термостойкости полимеров со слоистыми силикатами при этом является

затруднение диффузии продуктов разложения в присутствии частиц наноглины [125].

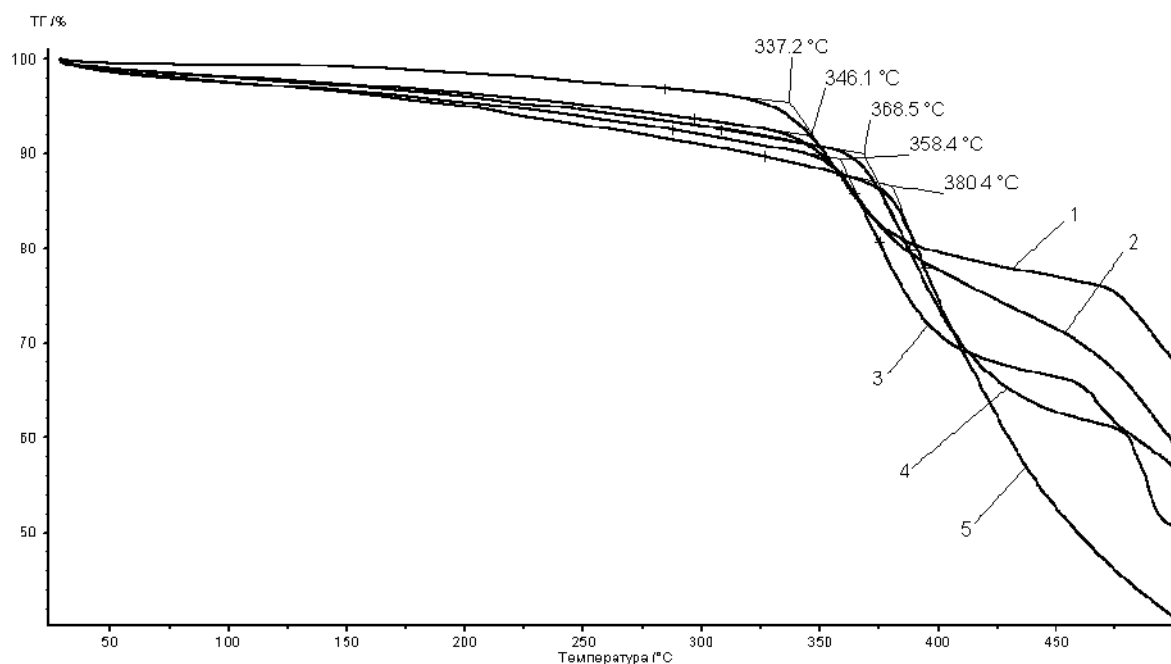


Рис. 22. Термогравиметрические кривые, полученные при нагревании на воздухе пленок из силиконовой резины с различным содержанием органобентонита: 1 – 0, 2 – 1% мас., 3 – 3% мас., 4 – 5% мас., 5 – 10% мас.

По данным совмещенного анализа ИК – ДТА образцов резин (рис. 24) пики при частотах около 3000, 2000, 1500 см^{-1} соответствуют выделению летучих веществ, при частоте 1000 см^{-1} – распаду силиконовой связи. Выделение летучих веществ у контрольного образца происходит сразу же после начала нагрева. У образцов с органобентонитом (рис. 24б) выделение летучих начинается при температуре выше 100°C, что подтверждает предположение об осложненной диффузии продуктов деструкции.

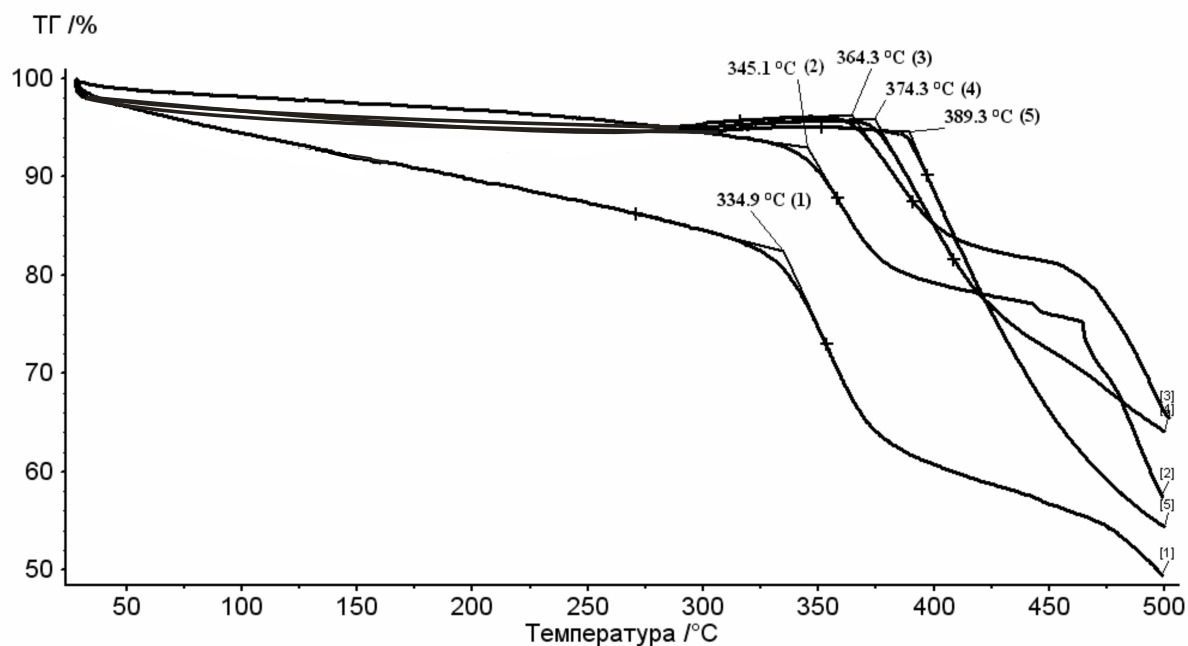
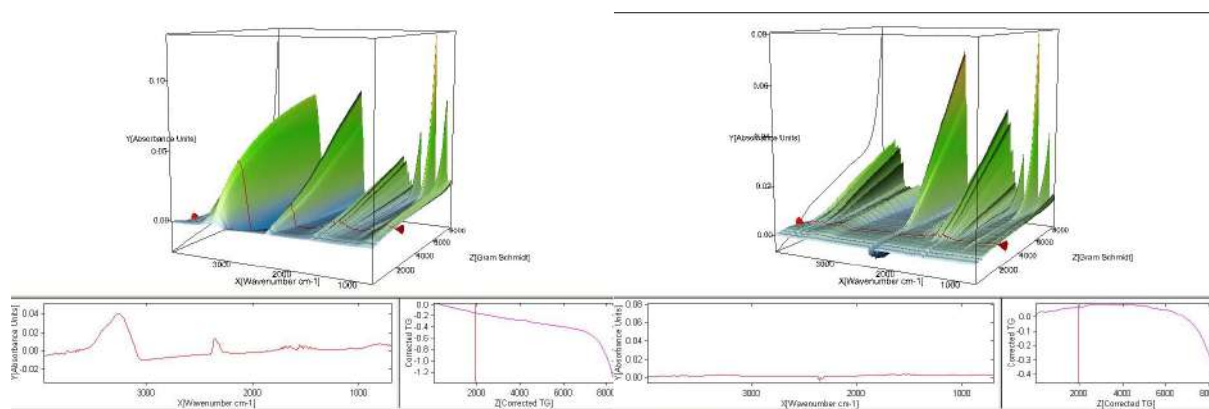


Рис. 23. Термогравиметрические кривые, полученные при нагревании пленок из силиконовой резины с различным содержанием органобенτονита после термостатирования 4ч – 200°C: 1 – 0, 2 – 1% мас., 3 – 3% мас., 4 – 5% мас., 5 – 10% мас.



а)

б)

Рис. 24. Диаграмма совмещенного анализа инфракрасной спектроскопии и дифференциального термического анализа образца резиновой смеси: а - без бентонита; б - с 5% мас. органобендонита

Таблица 10

**Результаты физико-механических испытаний и стойкости к
термическому старению резины с разными концентрациями
органобентонита**

Концентрация, %мас.	В течении четырех часов при температуре 200°C				В течении одних суток при температуре 300°C			
	σ МПа	ε %	α %	H ед.	σ МПа	ε %	α %	H ед.
0	7,9	583	2	46	Образец треснул			
1	7,7	560	2	47	1,2	20	0	84
3	8,1	605	2	47	4,6	255	2	54
5	6,8	600	2	46	4,6	296	4	55
6.25	7,8	630	6	46	4,3	313	6	57
10	6,5	780	12	44	3,0	233	12	62

Результаты изучения структуры вулканизационной сетки на основе изменения молекулярной массы M_c звена цепи образцов резин с природным, натриевым и органобентонитом после прессования, термостатирования (4ч - 200°C) и термического старения в течение суток и 3 суток при 300°C (табл. 11) также свидетельствуют о повышении термостойкости. После термического старения при 300°C в течение 3 суток образцы, содержащие органобентонит, меньше подвержены влиянию структурированию. Значение M_c уменьшается менее значительно, что говорит о сохранении связей пространственной сетки и эластических свойств. Таким образом, чем меньше меняется значение M_c после старения, тем меньше связей подвергается термоокислению и процесс структурирования протекает менее интенсивно, что обеспечивает сохранение физико-механических свойств после старения. Данный эффект может быть связан с интеркаляцией силоксанового эластомера в межслоевое пространство слоистого силиката. Образцы резин с органобентонитом превосходят на 40-50% по значению сопротивления раздиру остальные резины [122].

У образцов нанонаполненных резин проверялась стойкость к воздействию жидких агрессивных сред (табл. 12). В качестве агрессивных

жидкостей применялись масло М-8, СЖР-3, ТС-1 (керосин). Установлено, что стойкость к воздействию жидких агрессивных сред у образцов с ОБ находится на одном уровне с контрольными. Самое меньшее набухание отмечается в масле, наибольшее - в керосине.

Из результатов измерения электрических показателей следует, что органобентонит не приводит к ухудшению диэлектрических свойств силиконовых резин (табл. 13). Силоксановые резины с органобентонитом пригодны для электротехнических изделий, так как электрические показатели соответствуют техническим требованиям [122].

Таким образом, в работах [122-127] проведено комплексное исследование влияния Na-модифицированного бентонита, обработанного четвертичной аммониевой солью, на физико-механические, термические, реологические, вулканизационные и электрические свойства силиконовых резин.

Таблица 11

**Результаты измерения межузловой молекулярной массы (M_c)
образцов резин**

Образец	Значение M_c			
	После пресса	4ч – 200°C	1 сутки- 300°C	3 суток 300°C
Без бентонита	8842	9127	—	—
Природный бентонит (6.25% мас.)	7471	6937	1897	924
Натриевый бентонит (6.25% мас.)	8851	7988	4579	3543
1% мас. органобентонита	8101	7985	1235	389
3% мас органобентонита	7991	8459	5820	3172
5% мас органобентонита	8111	8853	6773	4507
6.25% мас органобентонита	8864	9295	6937	3899
10% мас органобентонита	9290	11542	6774	3849

Таблица 12

**Результаты равновесного набухания силиконовых резин в течение
24 ч в маслах и топливах**

Образец резины	Набухание, %		
	Масло М-8, 25°C	СЖР-3, 25°C	ТС-1, 150°C
Резина без ОБ	3,14	6,15	177,27
Резина с 3% мас. ОБ	2,83	5,91	157,34
Резина с 5% мас. ОБ	2,77	5,75	181,20

Таблица 13

Диэлектрические показатели силиконовых резин

Образец резины	Электрическая прочность, кВ/мм	Удельное объемное сопротивление, Ом см	Диэлектрическая проницаемость	Тангенс угла диэлектрических потерь
Резина без ОБ	21,6	$4,9 \cdot 10^{14}$	4,5	0,035
Резина с 3% мас. ОБ	20,2	$4,8 \cdot 10^{14}$	4,5	0,035

Показано, что введение в резину на основе силиконового каучука органобентонита приводит к повышению термостойкости, что выражается в более высокой температуре начала деструкции (на 50-70°C больше) и в сохранении основных свойств после старения. Методом рентгенографического фазового анализа показано увеличение межплоскостного расстояния монтмориллонита, содержащегося в органобентоните, при введении его в резину. Это может быть связано с проникновением сегментов макромолекул каучука в межслоевое пространство монтмориллонита, т.е. с интеркаляцией. Значение первого базального рефлекса, характеризующего межплоскостное расстояние, у образца резины составляет 33.4Å по сравнению со значением для органобентонита 18.5 Å.

С помощью совмещенного анализа ДТА – ИК доказано, что повышение термостойкости силоксановых резин происходит в результате процесса затруднения диффузии продуктов термодеструкции, создаваемого анизотропными частицами силиката и интеркалированными сегментами макромолекул, что выражается в замедлении выделения летучих продуктов (паров воды, углекислого газа, циклических силоксанов и др.), которые препятствуют проникновению кислорода, дополнительно охлаждая зону реакции.

Установлено, что введение в резиновую смесь оптимального количества органобентонита не ухудшает ее основных физико-механических, физико-химических свойств и перерабатываемости, но повышает сопротивление раздиру почти на 50% по сравнению с ненаполненными образцами резин [122]. Предложена [122] рецептура силоксановой резиновой смеси с оптимальной концентрацией органобентонита, соответствующей 5% мас., которая имеет термостойкость не менее 300°C и может использоваться для изготовления изделий электротехнического назначения. Показано [122], что отечественный органобентонит обеспечивает эксплуатационные характеристики нанокомпозитов на основе силоксановых каучуков на уровне импортного Cloisite30B.

Слоистые силикаты могут также эффективно использоваться для модификации динамически вулканизованных термоэластопластов (ДТЭП) [128]. В частности, ММТ способен значительно улучшить комплекс свойств ДТЭП на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК) и полипропилена. Это связано с эксфолированием ММТ в полимерной матрице рис 25. результаты РФА.

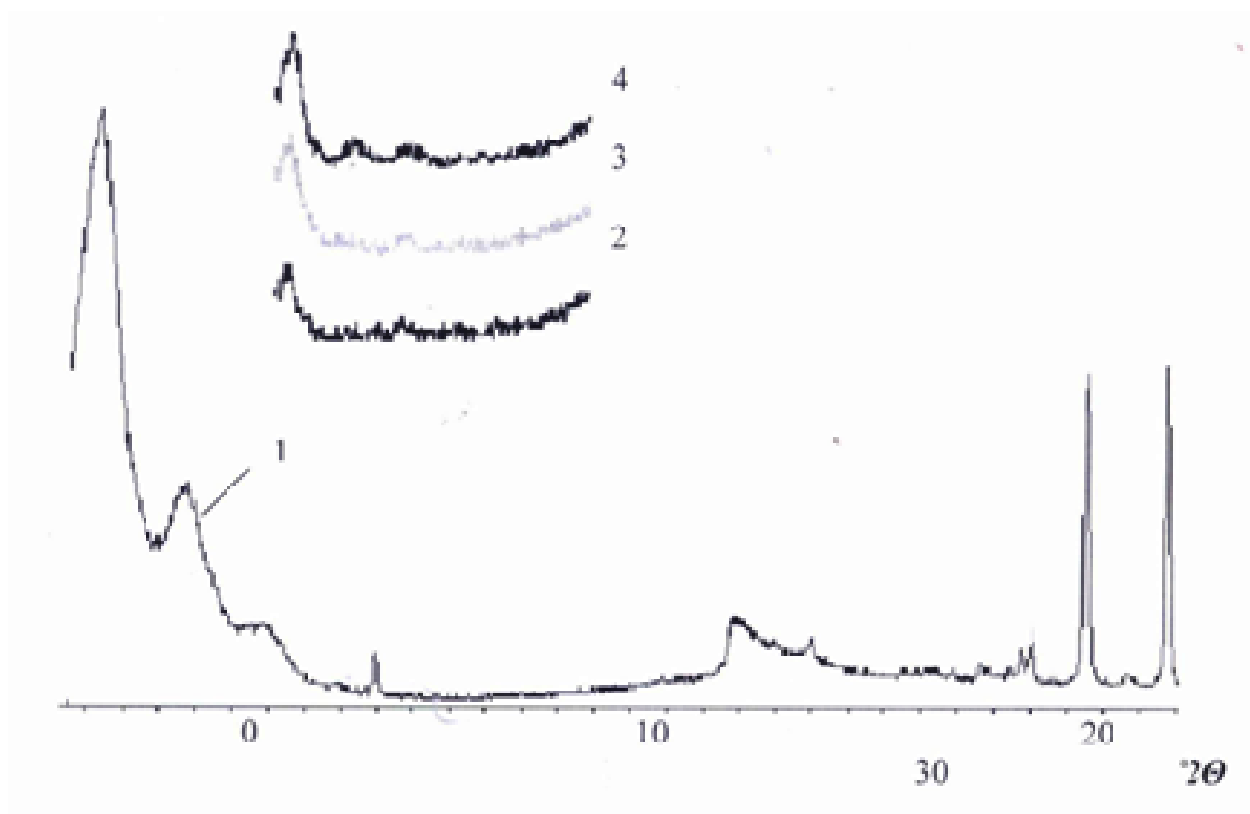
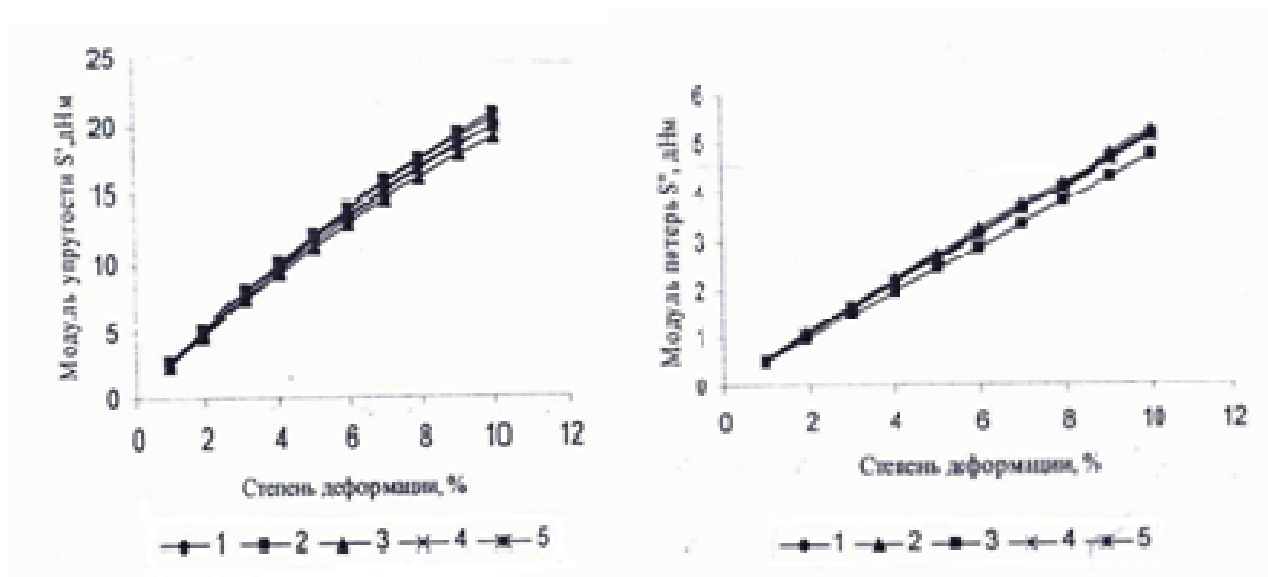


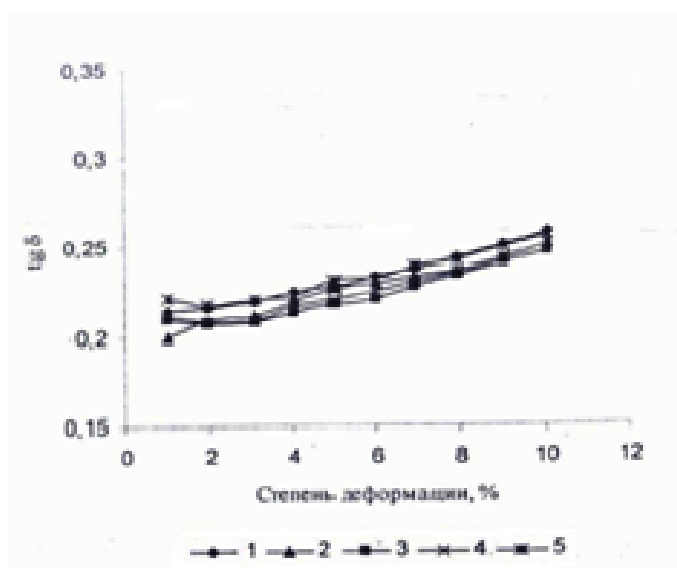
Рис. 25. Обзорная дифрактограмма образца ММТ и малоугловая область дифрактограммы ДТЭП (с содержанием БНК:ПП 70:30) с различной концентрацией ММТ в каучуке (смещено для наглядности): 1 - обзорная дифрактограмма образца ММТ; 2 – 0 мас.ч.; 3 – 1 мас.ч.; 4 – 3 мас.ч.

Известно, что повышение модуля упругости S' и уменьшением модуля потерь S'' , а также тангенса механических потерь $\text{tg}\delta$ должно приводить к улучшению физико-механических свойств (рис. 26). Из этих данных можно было ожидать [129], что упругогистерезисные характеристики должны улучшаться в ряду ДТЭП+1 мас.ч ММТ в каучуке > ДТЭП+1 мас.ч ММТ в полипропилене > ДТЭП+3 мас.ч ММТ в каучуке > ДТЭП+3 мас.ч ММТ в полипропилене. Действительно, данные табл. 14 подтверждают, что введение ММТ как в ПП, так и в БНК приводит к повышению упругопрочностных свойств ДТЭП. Причем лучшие результаты достигаются при введение ММТ в каучук



а

б



в

Рис. 26. Зависимость модуля упругости (а), модуля потерь (б) и тангенса механических потерь (в) от степени деформации для ДТЭП с соотношением каучук:полипропилен 70:30 с различным содержанием ММТ (мас. ч.) в каучуковой и полипропиленовой матрице: 1 – 0; 2 – 1 (в каучуке); 3 – 1 (в ПП); 4 – 3 (в каучуке); 5 – 3 (в ПП)

Таблица 14

**Упругопрочностные характеристики ДТЭП, модифицированных
монтмориillonитом**

Показатели	Содержание ММТ, м.ч.		
	0	1	3
Введение ММТ в полипропилен			
ДТЭП 70:30			
Условная прочность при разрыве, МПа	3,72	4,24	4,14
Относительное удлинение при разрыве, %	140	170	160
Модуль упругости, МПа	93	118	100
Введение ММТ в каучук			
Условная прочность при разрыве, МПа	3,72	4,32	4,27
Относительное удлинение при разрыве, %	140	180	170
Модуль упругости, МПа	93	143	131

Таблица 15

Термическое поведение образцов ДТЭП (70:30)

Показатели	Содержание ММ, м.ч.		
	0	1	3
Введение ММТ в ПП			
Температура начала деструкции, °С	269	327	314
Введение ММТ в каучук			
Температура начала деструкции, °С	269	350	343

При этом чем меньше содержание ММТ, тем большая вероятность его эксфолирования в виде отдельных частиц в полимерной матрице, а следовательно, и выше упругопрочностные характеристики [128]. С ростом содержания минерального наполнителя начинают образовываться крупные агломераты, становящиеся дефектами структуры и причиной ухудшения условной прочности. Более высокие упругопрочностные характеристики ДТЭП, модифицированного 1 мас.ч. ММТ, объясняются лучшим

распределением ММТ в каучуковой фазе, о чем свидетельствуют данные рентгенографии (рис. 26). Кроме того, наблюдается существенное повышение термостойкости и устойчивости к действию агрессивных сред (табл. 15, 16).

Наибольшую термостойкость проявляют композиции ДТЭП с 1 и 3 мас.ч. ММТ, который вводился в композицию путем предварительного смешивания с каучуком. Это объясняется тем, что полярная наноглина (ММТ) лучше совместима с полярным БНК, чем с неполярным ПП.

Таблица 16

**Степень набухания ДТЭП (70:30), модифицированных
монтмориillonитом**

Тип среды	Содержание ММТ, м.ч.		
	0	1	3
1	2	3	4
Введение ММТ в ПП, степень набухания, %			
23 ⁰ С, бензин	15,0	5,8	5,6
23 ⁰ С, масло моторное	4,5	3,8	3,4
Введение ММТ в каучук, степень набухания, %			
23 ⁰ С, бензин	15,0	8,0	7,6
23 ⁰ С, масло моторное	4,5	3,1	3,1

Так как одной из основных областей применения ДТЭП является автомобильная и нефтяная промышленность, важно было изучить стойкость полученных ДТЭП в агрессивных средах: бензин Аи-93 и моторное масло. Из табл. 16 следует, что введение ММТ существенно уменьшает степень набухания и, следовательно, растет стойкость к действию агрессивных сред. Таким образом, были получены [128-130] маслобензостойкие динамические термоэластопласты на основе бутадиен-нитрильного каучука и полипропилена, модифицированные ММТ. Показано, что лучшие физико-механические, термические и эксплуатационные свойства достигаются при введении в каучук небольших количеств ММТ.

Заключение

Большое будущее нанокомпозитов и широкие возможности их внедрения в различных областях техники - факт общепризнанный. Велика при этом роль наноматериалов на основе полимеров и каучуков различного химического строения, наполненных слоистыми силикатами.

Возможности нанотехнологий, которые будут доступны человечеству через 50-60 лет, согласно прогнозам экспертов, следующие:

- программируемое позиционирование молекул с точностью 0,1 нм;
- работа наноустройств с частотой 1 ГГц
- молекулярная сборка со скоростью 1 млн. операций в секунду на 1 наноустройство;
- производство 1 кг произвольно заданного материала коллективом наноустройств за 2-3 часа;
- разработка промышленных систем, способных удваивать объемы производства каждые 10000 секунд.

Контрольные вопросы

1. Дайте понятие полимерные композиционные наноматериалы.
2. Какими свойствами обладают нанокомпозиты, содержащие метлы и полупроводники?
3. Перечислите способы синтеза металлических нанокластеров.
4. Какие наноразмерные наполнители применяются для применения нанокомпозитов?
5. Что такое слоистые силикаты?
6. Охарактеризуйте физико-химические и технологические свойства монтмориллонита.
7. Дайте определение модификации.
8. Особенности модифицированных нанонаполнителей в отличие от макронаполнителей.
9. Назовите способы получения модифицированных наполнителей для нанокомпозитов.
10. Области применения полиолефиновых нанокомпозитов.
11. Расскажите о существующих способах получения нанокомпозитов на основе термо- и реактопластов.
12. Перечислите основных производителей нанокомпозитов на основе термо- и реактопластов и области их применения.
13. Какими специфичными свойствами обладают нанокомпозитов на основетермо- и реактопластов.
14. Свойства и технические характеристики нанокомпозитов на основе эластомерной матрицы.
15. Назовите области применения нанокомпозитов на основе эластомерной матрицы.
16. Сравните физико-механические характеристики неполярных каучуков и нанонаполненных неполярных каучуков.

17. Расскажите о методе in-situ полимеризации.
18. Что такое интеркалирование и его недостатки?
19. Перечислите возможные варианты смешения в расплаве.
20. Что такое крейзинг полимеров?
21. Области применения полимеркремнеземных композитов.
22. Охарактеризуйте золь-гель-технология получения нанокompозитов.
23. Какие свойства приобретают силиконовые каучуки при наполнении их слоистыми силикатами?
24. Объясните изменение свойств силиконовых каучуков со слоистыми силикатами.

Список используемой литературы

1. *Уайтсайдс, Джордж* Нанотехнология в ближайшем десятилетии: Прогноз направления исследований / Джордж Уайтсайдс; под ред. М.К. Роко и [др.]; пер. с англ. А.В. Хачаяна под ред. Андриевского.- М: Мир, 2002. - 292 с.
2. *Ляшенко, В.И.* Большая книга о малом наномире: Монография / В.И.Ляшенко и [др.]. - Луганск: Альма-матер, 2008. – 531 с.
3. *Gonsalves, K.E.* Inorganic nanostructured materials / K. E. Gonsalves, X. Chen // Nanostructured materials, 1996. – V. 5. – P. 3256—3262.
4. *Vaia, R.A.* Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in organically-Modified Layered Silicates / R. A. Vaia, E. P. Giannelis // Macromolecules, 1997. – V. 30. – P. 7990.
5. *Vaia, R.A.* Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer – Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites / R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis // Chemistry of Materials, 1996. – V. 28. – P. 2628.
6. *Берлин, А.А.* Принципы создания полимерных композиционных материалов / А. А. Берлин, С. И. Вольфсон, Н. С. Ениколов. – М.: Химия. – 1990. – 238 с.
7. *Иванова, В.С.* Синергетика. Прочность и разрушение металлических материалов / В.С. Иванова. – М: Наука, 1992. – 160 с.
8. *Иванова, В.С.* О связи структуры со свойствами в критических точках / В.С. Иванова // Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 60 лет. – М.: Элиз, 1998. – С.412-429.
9. *Арсентьева, И.П.* Ультрадисперсные порошки металлов / И.П. Арсентьева, Б.К. Ушаков, А.А. Арсентьев // Национальная металлургия. – 2002. - №4. – С.66-71.
10. *Иванчев, С.Н.* Наноструктуры в полимерных системах / С.Н. Иванчев, А.Н. Озерин // Высокомолекулярные соединения Б – 2006. – Т .48, №8. – С. 1531-1544.

11. *Fukushima, Y.* Swelling Behavior of Montmorillonite by Polyamide / Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, O. Kamigaito // *Clay Miner*, 1988. – V. 23. – №1. – P. 27-34.
12. *Vaia, R.A.* Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment / R.A. Vaia, E.P. Giannelis // *Macromolecules*, 1997. – V. 30. – P. 8000.
13. *D'Aquino, R.L.* A little clay goes a long way / R.L. D'Aquino // *Chem. Eng.*, 1999. – V.106. – №7. – P.38—40.
14. *Zhao, C.* Preparation and Characterization of Polyethylene-Clay Nanocomposite by Using Chlorosilane-Modified Clay / C. Zhao, M. Feng, F. Gong, H. Qin, M. Yang // *Journal of Applied Polymer Science*. 2004. V.93. P. 676-680.
15. *Грим, Р.Е.* Минералогия глин / Р.Е. Грим - М.: Изд-во иностранной литературы, – 1959 – 433 с.
16. *Микитаев, М.А.* Полимерные нанокомпозиты на основе органо-модифицированных слоистых силикатов - новый тип конструкционных материалов / М.А. Микитаев, О.Б. Леднев, А.А. Каладжян, Б.З. Бештоев, А.Ю. Беданок, А.К. Микитаев // II Международная конференция - Нальчик, 2005.
17. *Mikitaev, A.K.* Polymer/silicate nanocomposites based on organomodified clays/ A.K.Mikitaev, A.Y.Bcdanokov, O.B.Lednev, M.A.Mikitaev // *Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers. Synthesis, Properties, Application*. Nova Science Publishers. New York 2006.
18. *Куковский, Е.Г.* Превращения слоистых силикатов / Е.Г. Куковский - Киев: Наукова думка, - 1973 – 292 с.
19. *Theng, K.G.* Formation and properties of clay-polymer complexes. Elsevier / *K.G. Theng* - Amsterdam. – 1979, - p. 362/
20. *Покидько, Б.В.* Адсорбционное модифицирование слоистых силикатов для получения полимер - силикатных нанокомпозитов. Дис. уч.ст.канд.хим.наук Московский химико-технологический университет им. М.В. Ломоносова. – 2004 – 117 с.

21. *Городнов, В.Д.* Буровые растворы / В.Д. Городнов - М.: Недра, - 1999 – 206 с.
22. *Мак-Юан, Д.М.К.* Монтмориллонитовые минералы: Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Д.М.К. Мак-Юан, под. ред. Г. Браун. - М.: Мир, -1965 – 599 с.
23. *Mikitaev, A.K.* Polymer/silicate nanocomposites based on organomodified clays/ A.K.Mikitaev, A.Y.Bcdanokov, O.B.Lednev, M.A.Mikitaev // *Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers. Synthesis, Properties, Application.* Nova Science Publishers. New York 2006.
24. *Occelli, M.L.* Synthesis of porous material, zeolites, clays and nanostructures / Occelli M.L., Kessler H. - Marcel Dekker, New York, 1977 – p. 204.
25. *Микитаев, А.К.* Наноккомпозитные полимерные материалы на основе органоглин с повышенной огнестойкостью / А.К. Микитаев, А.А. Каладжян, О.Б. Леднев и др. // *Пластические массы*, 2005, №4, с. 36-43.
26. *Utrachki, L.E.* Clay-Containing Polymeric Nanocomposites / *L.E. Utrachki*, Monograph to be published by Rapra in 2004, 600 p.
27. *Микитаев, А.К.* Наноккомпозитные полимерные материалы на основе органоглин / А.К. Микитаев, А.А. Каладжян, О.Б. Леднев, М.А. Микитаев // *Пластические массы*, 2004 г., №12, - С. 45-50.
28. Пат. США 4683259, МПК C01B 33/44. Resin compositions comprising organoclays of improved dispersibility / H. Goodman. ECC International Limited. № 06/928847; заявл. 07.11.1986, опубл. 28.07.1987; НПК 524/447.
29. Пат. США 5801216, МПК C08K 3/34. Flexible resin-clay composite, method of preparation and use / T. J. Pinnavaia, T. Lan. Board of Trustees operating Michigan State University. №08/888424; заявл. 7.07.1997, опубл. 1.09.1998; НПК 523/209
30. *Зятьева, Т.В.* Влияние высокотемпературной обработки бентонита на свойства резины на основе СКТВ – 1 / Т.В. Зятьева, В.И. Яшнов, Н.Д. Федюкин, Е.Э. Потапов // *Каучук и резина*. – 1988. – №1. – С. 20-22.

31. Пат. РФ 2369584, МПК C08B103/67, C04B22/00. Способ органомодификации бентонитов / С.Ю. Хаширова, Н.А. Сивов. ГОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова. заявл. 27.01.2009, опубл. 10.10.2009.

32. Пат. РФ 2318842, МПК C08L21/00, C08K13/02, C08K3/24. Резиновая смесь / С.К. Курлянд, И.А. Карлина, Е.А. Быков, В.В. Дегтярев. Закрытое акционерное общество «Геоком». заявл. 31.07.2006, опубл. 10.03.2008.

33. Заявка на патент РФ 93034917, МПК C08L61/10, C08J5/14, C08L9/02. Полимерная фрикционная композиция (варианты) / А.О. Михеев, И.С. Сучкова, А.С. Андреев. Институт проблем машиноведения РАН. заявл. 5.07.1993, опубл. 20.09.1996.

34. *Тураев, Э.Р.* Влияние природы наноразмерных частиц на физико-механические свойства полиэтилена низкого давления. Дисс. уч. ст. канд. хим. наук. Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова. 2010. 114 с.

35. *Тураев, Э.Р.* Нанокмпозиционные материалы на основе полиэтилена низкого давления с повышенными тепло - и физико-механическими свойствами / Э.Р. Тураев, С.Ю. Хаширова, А.Ю. Беданок, Б.Ж. Джангуразов, А.К. Микитаев // Пластич. массы. –2010. – № 9. –С.11-14.

36. *Тураев, Э.Р.* Влияние органоглины на теплостойкость полиолефинов / Э.Р. Тураев, С.Ю. Хаширова, А.К. Микитаев // Естественные и технические науки. –2010. – № 6. – С. 17-22.

37. Пат. РФ 2344067, МПК B82B3/00, C08J3/205, C08L23/00, C08K9/04, C08K3/34, C01B33/44. Способ получения модифицированного наполнителя для нанокмполитов на основе полиолефинов / В.А. Герасин, Ф.Н. Бахов, Е.М. Антипов. ООО «Политипс». заявл. 10.05.2008, опубл. 20.01.2009.

38. Пат. РФ 2360933, МПК C08G81/00, B32B3/00. Способ приготовления полиолефиновых нанокмполитов / Г. Моад, Д.Ф. Саймон, К.М. Дин и др. Полимерс острейлиа пти. Лимитед. заявл. 20.01.2006, опубл. 10.07.2009.

39. *Kawasumi, M.* Preparation and mechanical properties of polypropylene clay hybrids / M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada // *Macromolecules* 1997, 30, 6333-6338.

40. Пат. РФ 2393179, МПК C08K3/34, B82B3/00. Полимерные нанокомпозиты и способы их получения / В. Вэн, А.Д. Диас, Ц. Гон и др. Эксонмобил кемикэл пейтентс. заявл. 27.08.2008, опубл. 27.06.2010.

41. *Usuki, A* Synthesis of nylon – 6 – clay hybrid / A.Usuki, Y. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito // *J. Mater.Res.* – 1993. V.8 - №6. – P.1179-1183.

42. *Kojima, Y.* Sorption of water in nylon – 6 – clay hybrid / Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito // *J. Appl. Polymer Sci/* - 1993. V49 – P.1259-1264/

43. *Головин, Ю.И.* Нанотехнологическая революция стартовала / Ю.И. Головина // *Природа*. – 2004. – №1 – С.12-18.

44. *Алфимов, С.М.* Развитие в России работ в области нанотехнологий / С.М. Алфимов, В.А. Быков и др. // *Микросистемная техника* – 2002. - №8. – С. 2-8.

45. *Герасин, В.А.* Структура нанокомпозитов полимер / Na⁺ - монтмориллонит, полученных смешением в расплаве / В.А. Герасин, Т.А. Зубова, Ф.Н. Бахов, А.А. Баранников, Н.Д. Мерекалова, Ю.М. Королев, Е.М. Антипов // *Журнал Российские нанотехнологии*, -2007. –Т.2 - № 1-2 – с. 90-105

46. Пат. США 5552469, МПК C01B 33/00. Intercalates and exfoliates formed with oligomers and polymers and composite materials containing same / G. W. Beall, S. Tsipsursky, A. Sorokin, A. Goldman. AMCOL International Corporation., №08/488264; заявл. 07.06.1995, опубл. 03.09.1996; НПК 524/445.

47. Пат. США 5578672, МПК C01B 33/00. Intercalates; exfoliates; process for manufacturing intercalates and exfoliates and composite materials containing same / G. W. Beall, S. Tsipsursky, A. Sorokin, A. Goldman. AMCOL International Corporation., №08/480080; заявл. 07.06.1995, опубл. 26.11.1996; НПК 524/446.

48. *Антипов Е.М.* Структура и деформационное поведение нанокompозитов на основе ПЭНП и модифицированных глин/Е.М. Антипов, М.А. Гусева, В.А. Герасин, Ю.М. Королев, А.В. Ребров, Н.Р. Fischer//Высокомолек. соед. – А. – Т.45. - №11. – с. 1885-1899.
49. Wang Z., Pinnavaia T.J. Hybrid organic-inorganic nanocomposites: exfoliation of magadiite nanolayered in an elastomeric epoxy polymer, Chem.Mater. 1998. V.10. P.1820-1826.
50. *Романовский, Б.В.* Нанокompозиты как функциональные материалы / Б.В. Романовский, Е.В. Макшина // Соросовский образовательный журнал. - 2004. - Т. 8, № 2. - С. 50-55.
51. *Михайлин, Ю.А.* Полимерные нанокompозиционные материалы / Ю.А. Михайлин // Полимерные материалы.- 2009.- №7.- С.10-13
52. Пат. США 5554670, МПК C09C 1/40. Method of preparing layered silicate-epoxy nanocomposites / E. P. Giannelis, P. B. Messersmith. Cornell Research Foundation, Inc. №08/304574; заявл. 12.09.1994, опубл. 10.09.1996; НПК 523/209.
53. Пат. США 5760106, МПК C08K 3/34. Sealant method of epoxy resin-clay composites / T. J. Pinnavaia, T. Lan. Board of Trustees operating Michigan State University. №08/713920; заявл. 13.09.1996, опубл. 02.06.1998; НПК 523/209.
54. *Хозин, В.Г., Низамов Р.К.* Полимерные нанокompозиты / В.Г. Хозин, Р.К. Низамов // Материалы научных трудов Третьих Воскресенских чтений «Полимеры в строительстве», 2009, Казань, с. 109-113
55. Пат. США 5102948, МПК C08K 3/34. Polyamide composite material and method for preparing the same / R. Deguchi. Toyota Jidosha Kabushiki Kaisha. № 07/518736; заявл. 02.05.1990, опубл. 07.04.1992; НПК 524/789.
56. *Цамалашвили, Л.А.* Разработка нанокompозиционных материалов на основе полипропилена. Автореф. дисс. уч. ст. канд. техн. наук. Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. 2006, 18 с.
57. *Мелихов, И.В.* Тенденции развития нанохимии / И.В. Мелихов // Российский химический журнал. – 2002. – Т.66.- №5.- С.7-14

58. Пат. США 6156835, МПК C09D 167/00. Polymer-organoclay-composites and their preparation / K.W. Anderson. The Dow Chemical Company. №09/117768; заявл. 5.08.1998, опубл. 5.12.2000; НПК 524/445.

59. Пат. США 6287992, МПК C08K 9/00. Polymer composite and a method for its preparation / C. A. Polansky. The Dow Chemical Company. №09/062915; заявл. 20.04.1998, опубл. 11.09.2001; НПК 524/445.

60. *Третьяков, А.О.* Полимерные нанокомпозиты – материалы XX1 века / А.О. Третьяков // Оборудование и инструмент для профессионалов. – 2003.- № 02(37)

61. *Гусев, А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев – М.: Физматлит, 2005 – 410 с.

62. *Андриевский, Р.А.* Наноструктурные материалы: учеб. пособие для студ. вузов / Р.А. Андриевский – М.: Академия. 2005 – 178 с.

63. *Андриевский, Р.А.* Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р.А. Андриевский // Российский химический журнал, 2002, Т.46, 56 с.

64. Патент 2325411 РФ, МПК C08L23/00. Способ получения полиолефиновых нанокомпозитов / Роузентал Джей С., Волкович Майкл Д., // Бюл. Изобретения 2008. №15, опубл. 27.05.08.

65. Патент 2284339 РФ, МПК C08L23/00. Способ модификации полиолефинов / О.А. Адамова, А.Н. Рожко, А.С. Юруш, И.В. Комолов // Бюл. Изобретения 2006. № 27, опубл. 27.09.06.

66. Патент 2387680 РФ, МПК C08J5/00. Способ изготовления нанокомпозиционного материала / А.А. Дорофеев, С.Д. Калошкин, В.В.п Чердынцев, К.С. Ергин, Е.М. Антипов, В.А. Герасин, В.Д. Данилов, Е.Н. Алексенцева, М.В. Коннова // Бюл. Изобретения 2010. №12, опубл. 27.04.10.

67. Пат. США 6034163, МПК C08K 9/00. Polyester nanocomposites for high barrier applications / R. B. Barbee. Eastman Chemical Company. №08/995178; заявл. 22.12.1997, опубл. 07.03.2000; НПК 524/445.

68. Пат. США 6071988, МПК C08K 9/04. Polyester composite material and method for its manufacturing / R. B. Barbee. Eastman Chemical Company. №08/995325; заявл. 22.12.1997, опубл. 6.06.2000; НПК 523/210.

69. Патент 2305689 РФ, МПК C08L23/22. Эластомерная композиция / Джонс Гленн Э., Трейси Дональд, С.Д. Эдделл, Х. Уолтер // Бюл. Изобретения 2007. №25, опубл. 10.09.07.

70. Маламатов, А.Х., Буря А.И. Козлов Г.В. Формирование структуры дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов / А.Х. Маламатов, А.И. Буря, Г.В. Козлов // Современные наукоемкие технологии. – 2005.- №11.- С.16-18

71. Меледина, Л.А. Новые наполнители и промоторы адгезии для резин, полученные на основе синтетических слоистых силикатов. Автореф. дисс. уч. ст. канд. хим.наук. 2006, 16 с.

72. Пат. США 4517112, МПК C01B 33/44. Modified organophilic clay complexes, their preparation and non-aqueous systems containing them / W. S. Mardis, C. M. Finlayson. NL Industries, Inc. № 06/348641; заявл. 18.02.1982, опубл. 14.05.1985; НПК 516/100.

73. Пат. США 4743306, МПК C09C 1/40. Organophilic compositions / W. B. Jepson, H. Goodman. ECC International Limited. № 06/940988; заявл. 12.12.1986, опубл. 10.05.1988; НПК 106/468.

74. Островский, В.В. Термостабилизация полиорганосилоксанов силикатами и оксидами в инертной и окислительной средах / В. В. Островский, И. Б. Глебова, Н. П. Харитонов // Сб.: Кремнийорганические соединения и материалы на их основе / под ред. В. О. Рейхсфельда. – Л.: Наука. – 1984. – 296с.

75. Patent №2531396 US, МПК C08K 9/04 Elastomer reinforced with a modified clay / Carter L.W., et al., 28.11.1950.

76. Zilg, C. Plastic and Rubber Nanocomposites based upon Layered Silicates / C. Zilg, P. Reichert, T. Engelhardt, R. Muelhapaut Kunststoffe Plast Europe, 2000.- p.65-67.

77. Тугорский, И.А. Эластомерные нанокомпозиты со слоистыми силикатами. Свойства нанокомпозитов / И.А. Тугорский, Б.В. Покидько // Каучуки и резина. – 2004. - №6. – С. 33-36.

78. Охлопкова, А.А. Полимерные нанокомпозиты триботехнического назначения / А.А. Охлопкова, С.Н. Попова, С.А. Слепцова, П.Н. Петрова, Е.Г. Авакумов // Журнал структурной химии. – 2004 (45), С, 172-177.

79. Пат. США 5780376, МПК C01B 33/00. Organoclay compositions / A. Gonzales. Southern Clay Products, Inc. № 08/802758; заявл. 20.02.1997, опубл. 14.07.1998; НПК 501/146.

80. Пат. РФ 2161065, МПК B01J20/16. Способ получения алюмосиликатных производных / Б. Сигнх. The University of Kvinsland. № 97107016/12; заявл. 23.10.1995, опубл. 27.12.2000; НПК 524/445.

81. Пат. США 4434075, МПК B41M 5/155. Anionically modified organophilic clays and their preparation / W. S. Mardis, C. M. Finlayson. NL Industries, Inc. №06/313033; заявл. 19.10.1981, опубл. 28.02.1984; НПК 516/100.

82. Пат. США 4450095, МПК C09K 8/14. Organophilic clay gellant having enhanced dispersibility / C. M. Finlayson. NL Industries, Inc. №06/207544; заявл. 17.11.1980, опубл. 22.05.1984; НПК 516/101.

83. Микитаев, М.А. Полимерные нанокомпозиты на основе органо-модифицированных слоистых силикатов - новый тип конструкционных материалов / М.А. Микитаев, О.Б. Леднев, А.А. Каладжян, Б.З. Бештоев, А.Ю. Беданов, А.К. Микитаев // II Международная конференция - Нальчик, 2005.

84. Burnside, S.D. Synthesis and Properties of Molybdenum Nanocrystals and Al/Mo Layered Nanocomposites / S.D. Burnside, E.P. Giannelis // Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 1596.

85. Пат. США 5846643, МПК G03G 15/20. Thermally stable fuser member / S. S. Badesha, A. W. Henry, R. J. Gruber. Xerox Corporation, №08/556556; заявл. 13.11.1995, опубл. 8.12.1998; НПК 428/323.

86. Пат. США 6843559, МПК B41N 10/00. Phase change ink imaging component with MICA-type silicate layer / D. H. Pan, S. S. Badesha. Xerox Corporation, №10/177904; заявл. 20.06.2002, опубл. 18.01.2005; НПК 347/103.

87. Заявка на патент США 20020076540, МПК B32B 007/02. Transfix component having mica-type silicate outer layer / S. S. Badesha. Xerox Corporation, заявл. 14.12.2000, опубл. 20.06.2002; НПК 428/212.

88. Пат. США 4379007, МПК C08L 77/00. Composite material and process for manufacturing same / A. Okada, Kabushiki Kaisha Toyota Chou Kenkyusho №06/909472; заявл. 19.09.1986, опубл. 19.04.1988; НПК 524/789.

89. Пат. США 5091462, МПК C08L 53/02. Thermoplastic resin composition / O. Fukui. Ube Industries Limited. №07/493459; заявл. 14.03.1990, опубл. 25.02.1992; НПК 524/504.

90. *Jeon, H.S.* Characterization of polyisoprene-clay nanocomposites prepared by solution blending / H.S. Jeon, J.K. Rameshwaram, G. Kim, D.H. Weinkaut // Polymer 2003 V. 44. P. 5749 – 5758

91. *Merlin F.*, Cement-polymer and clay-polymer nano- and meso-composites: spotting the difference / F. Merlin, H. Lombois, S. Joly, N. Lequeux, J.-L. Halary and H. Van Damme // Journal of Materials Chemistry, 12:3308–3315, 2002.

92. *Вольфсон, С.И.* Влияние нанонаполнителей на свойства резин на основе изопренового и бутадиенового каучуков / С.И. Вольфсон, Д.А. Михайлова, Г.Д. Нуриева, Е.М. Готлиб, С.В. Наумов // Вестник Казанского государственного технологического университета. - 2010. - № 9. - С. 903.

93. *Kargin V.A.* Polymerization and grafting processes on fresh surfaces / V. A. Kargin, N. A. Plate // Journal of Polymer Science. – 1961 – V.52 – P. 155 – 158.

94. Ковалева, Н.Ю. Синтез нанокompозитов на основе полиэтилена и слоистых силикатов методом интеркаляционной полимеризации / Н.Ю. Ковалева // Высокомолекулярные соединения – 2004 - № 6. - С.1045-1051.

95. Новокшонова, Л.А. Нанокompозиционные материалы на основе полиэтилена и слоистых силикатов: синтез, структура, свойства / Л.А. Новокшонова, П.Н. Бревнов, В.Г. Гринев, С.Н. Чвалун, С.М. Ломакин, А.Н. Щеголихин, С.П. Кузнецов // Российские нанотехнологии – 2008 – Т.3, №5 – 6, С. 136 – 149.

96. Ma, J. A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites / J. Ma, H. Xu, J. H. Ren, Z. Z. Yu, and Y. W. Mai // Polymer, vol. 44, no. 16, pp. 4619-4624, 2003.

97. Lim, S.T. Polymer/organoclay nanocomposites with biodegradable aliphatic polyester and its blends: Preparation and characterization / S.T. Lim, C.H. Lee, H.B. Kim, H.J. Choi, M.S. Jhon // E-Polymers – 2004 - № 026.

98. Vaia, R.A. Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer-Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites / R.A. Vaia, K.D. Jandt, E.J. Kramer, E.P. Giannelis // Chemistry of Materials. - 1996. - V. 8. - P. 2628.

99. Manias, E. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. review of the synthetic routes and materials properties / E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, T.G. Chung // Chem. Mater. – 2001 - v. 13, - p. 3516-3523

100. Wang, K.H. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites / K.H. Wang, M.H. Choi, C.M. Koo, Y.S. Choi, I.J. Chung // Polymer, - 2001, - V.42, - P.9819-9826.

101. Kawasumi, M. Preparation and mechanical properties of polypropylene clay hybrids / M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada // Macromolecules – 1997. - V 30 – P 6333-6338.

102. Vaia, R.A. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates / R.A. Vaia, E.P. Giannelis, // Macromolecules 1997, 30, 7990–7999.

103. *Vaia R.A.* Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment / R.A. Vaia, E.P.Giannelis // *Macromolecules*. – 1997. – V 30 – P. 8000–8009.

104. *Трофимчук, Е.С.* Крейзинг полимеров в среде сверхразветвленного полиэтоксисилоксана / Е.С. Трофимчук, Н.И. Никонорова, Е.А. Нестерова, А.С. Елисеев, Е.В. Семенова, И.Б. Мешков, В.В. Казакова, А.М. Музафаров, А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев // *Журнал общей химии* – 2002 – Т.72 - №4 – с. 575.

105. *Bakeev, N.F.* Solvent Crazing of Polymers / N.F. Bakeev, A.L.olynskii. - Amsterdam: - Elsevier, - 1995.

106. *Brinker, C.J.* Solgel science: the physics and chemistry of solgel processing / C.J. Brinker, G.W. Scherer. – Boston - Aca-demic Press, - 1990.

107. *Mark, J.E.* Frontiers of macromolecular science. / Eds. T. Saegusa, T. Higashimura, A. Abe. - Oxford: Blackwell Scientific, - 1989.

108. *Усков, И.А.* Наполненные полимеры. Наполнение полиметилметакрилата аминированным бентонитом, вводимым непосредственно в мономер / И.А. Усков // *Высокомолек. соедин.* – 1960. – Т.2 - №6 – с.200-204.

109. *Usuki, A* Synthesis of nylon – 6 – clay hybrid / A.Usuki, Y. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito // *J. Mater.Res.* – 1993. V.8 - №6. – P.1179-1183.

110. *Hussain, F* Review article: polymer–matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. / F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R.E. Gorga // *J Compos Mater* – 2006. –V 40(17)/ - P 1511–1575.

111. *Ломакин, С.М.* Полимерные нанокомпозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов / С.М. Ломакин, Г.С. Заиков // *Высокомолекулярные соединения, серия Б*, 2005, т.47, №1, - С. 104-120.

112. *Gilman, J.W.* Flammability Studies of Polymer Layered Silicate Nanocomposites: Polyolefin, Epoxy and Vinyl Ester Resins / J.W. Gilman, T.

Kashiwagi, M. Nyden, J.E. Brown, C.L. Jackson, S. Lomakin, E.P. Giannelis, E. Manias, - Bid. Chapt. - 14, 249 (1999).

113. *Джайлз, Д.* Производство упаковки из ПЭТ / Д. Джайлз, Д. Брукс, О.Ю. Сабсай. – М: Профессия, 2006.- 368 с.

114. *Стрельцов, Е.* Война миров в упаковке / Е. Стрельцов // Полимеры-деньги. – 2003. -№1, - С. 7-12.

115. *Gianelli, W.* Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites / W. Gianelli, G. Ferrara, G. Camino, G. Pellegatti, J. Rosenthal, R.C. Trombini. - Polymer - 2005;46: - P 7037–7046.

116. *Трофимчук, Е.С.* Наноккомпозиты / Е.С. Трофимчук, Н.И. Никонорова, Е.В. Семенова, Е.А. Нестерова, А.М. Музафаров, И.Б. Мешков, В.В. Казакова, А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев // Российские нанотехнологии. 2008. Т.3. №3-4. С.132.

117. *Wang, S.* Preparation abd flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites by melt intercalation method from Na⁺ - montmorillonite / S. Wang, Y. Hu, Q. Zhongkai, Z. Wang, Z. Chen, W. Fan // Materials Letters – 2003 – V.57 – p. 2657 – 2678.

118. Патент РФ №2320688, 2006 А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев, Н.И. Никонорова, Е.С. Трофимчук, Е.А. Нестерова, А.М. Музафаров, А.В. Оленин «Способ получения пористых пластин из кремнезема»

119. *Трофимчук, Е.С.* Наноомпозиты / Е.С. Трофимчук, Н.И. Никонорова, Е.А. Нестерова, А.С. Елисеев, Е.В. Семенова, И.Б. Мешков, В.В. Казакова, А.М. Музафаров, А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев // Высокомолек. соед. А. 2007. Т.49. №10. С.1801.

120. *Трофимчук, Е.С.* Наноккомпозиты / Е.С. Трофимчук, Н.И. Никонорова, Е.В. Семенова, Е.А. Нестерова, А.М. Музафаров, И.Б. Мешков, В.В. Казакова, А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев // Российские нанотехнологии. 2008. Т.3. №3-4. С.135.

121. *Manias, E.* Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties / E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, T.G. Chung // Chem. Mater. - 2001, - V. 13. - P. 3516-3523

122. *Ибрагимов М.А.* Силоксановые резины, модифицированные органоглиной на основе монтмориллонита. Дисс. уч. ст. канд. техн. наук. Казанский государственный технологический университет. 2010. 187 с.

123. *Ибрагимов, М.А.* Интеркаляция силиконовых эластомеров в слоистые силикаты / В. П. Архиреев, М. А. Ибрагимов // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения: Материалы 13 международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов. – Казань, 2009. – С. 209.

124. *Ибрагимов, М.А.* Влияние состава слоистых силикатов типа бентонитов на термостойкость резин из силоксанового каучука / В. П. Архиреев, М. А. Ибрагимов, Ф. А. Трофимова, М. И. Демидова // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – №2. – С. 60 – 64.

125. *Ибрагимов, М.А.* Повышение термостойкости силоксановых резин органоглиной монтмориллонитового типа / В. П. Архиреев, М. А. Ибрагимов, Ф. А. Трофимова, М. И. Демидова, А. В. Корнилов, Л. В. Трофимов, Г. Г. Исламова, М. И. Валитов // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82. – №7. – С. 1196 – 1200.

126. *Ибрагимов, М.А.* Исследование эффективности действия термостабилизаторов силоксановых резин / В. П. Архиреев, М. А. Ибрагимов, М. И. Демидова // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №1. – С. 234 – 237.

127. *Архиреев, В.П.* Влияние нанонаполнителей на свойства резин на основе изопренового и бутадиенового каучуков / В.П. Архиреев, Е.М. Готлиб, М.А. Ибрагимов, С.В. Наумов // Вестник Казанского государственного технологического университета. - 2010. - № 11. - С. 113.

128. *Volfson, S.I.* Dynamically vulcanized thermoelastoplastics based on butadiene-acrylonitrile rubber and polypropylene modified nanofiller/ S. Volfson, A. Nigmatullina, N. Okhotina, R. Sabirov, E. Gotlib // Scientific Israel Polymer Advantages. 2010, V. 4. P. 72-80.

129. *Вольфсон, С.И.* Динамические термоэластопласты на основе бутадиен-нитрильного каучука и полипропилена, модифицированные нанонаполнителем/ С.И. Вольфсон, А.И. Нигматуллина, Н.А. Охотина, Р.К. Сабиров, Е.М. Готлиб// Материалы Международного симпозиума «Наноматериалы для защиты промышленных и подземных конструкций», 2010, Усть-Каменогорск, С. 193-197.

130. *Нигматуллина, А.И.* Динамически вулканизированные термоэластопласты, модифицированные слоистым нанонаполнителем/ А.И. Нигматуллина, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, Р.К.Сабиров// Современные наукоемкие технологии. М.: Академия Естествознания, 2010, №4, С. 64-65.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОЛЕФИНОВ И КАУЧУКОВ СО СЛОИСТЫМИ СИЛИКАТАМИ	7
1 Наноккомпозиты, содержащие металлы или полупроводники.....	10
2 Наноккомпозиты со слоистыми силикатами.....	13
3 Модификация поверхности слоистых силикатов	18
4 Получение наноккомпозитов на основе термо- и реактопластов	32
5 Наноккомпозиты на основе эластомерной матрицы	40
6 Методы получения наноккомпозитов	48
7 Наноккомпозиты на основе силиконового каучука со слоистыми силикатами	63
8 Наноккомпозиты на основе силиконового каучука со слоистыми силикатами	65
Заключение.....	86
Контрольные вопросы.....	87
Список используемой литературы.....	89