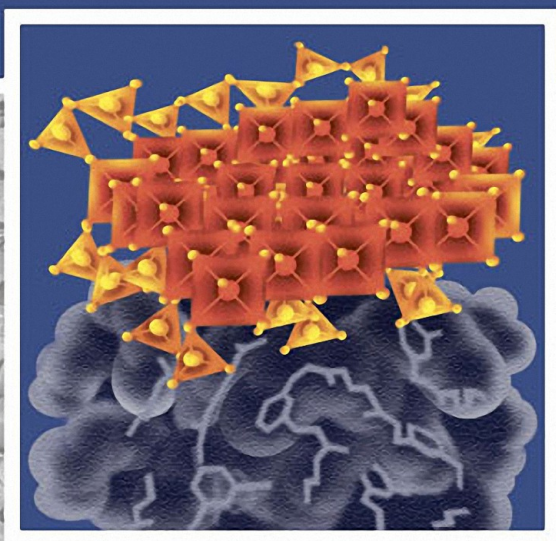


КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ



POLYOLEFIN COMPOSITES

Edited by

Domasius Nwabunma

3M Company

Thein Kyu

University of Akron



WILEY-INTERSCIENCE
A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Под редакцией
Домасиуса Нвабунмы (компания ЗМ)
Тейна Кю (Университет Акрона)

Перевод с английского

ИЗДАТЕЛЬСТВО



НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ и ТЕХНОЛОГИИ

Санкт-Петербург, 2014

УДК 543.07
ББК 22.251Англ
К63

К63 Композиты на основе полиолефинов. / Под ред. Д. Нвабунмы, Т. Кю. Пер. с англ.— СПб.: Научные основы и технологии, 2014. — 744 стр., ил.

ISBN 978-5-91703-038-8
ISBN 978-0-471-79057-0 (англ.)

В книге впервые обобщены сведения о композитах на основе самых распространенных полиолефинов — полиэтилена и полипропилена. Особое внимание авторы уделили новейшим разработкам в области создания наноструктурных полиолефиновых композитов с глинистыми частицами, композитов, наполненных нановолокнами и углеродными нанотрубками.

Настоящая книга охватывает ряд вопросов технологии полиолефиновых композитов, в том числе процесс переработки, характеристики их морфологических свойств, особенности кристаллизации, структуры и свойств, а также оценку эксплуатационных характеристик на макро- и наноструктурных уровнях. Описание процесса переработки включает характеристику процессов реакционного смешения, функционализации, введения добавок, улучшающих совместимость, а также введения микро- и наноразмерных неорганических или органических добавок натуральной или синтетической природы, оказывающих различное влияние на характеристики получаемых композитов или процесс их переработки.

Издание представляет собой ценный источник сведений как для специалистов на производстве, так и для работников научно-исследовательской сферы, деятельность которых направлена на разработку и исследование свойств полиолефиновых композитов либо полимерных композитов в целом. Все главы настоящей книги написаны известными специалистами университетской науки, промышленности и лабораторий различных стран и упорядочены в соответствии с принципами, используемыми наиболее авторитетными журналами в области промышленности производства и переработки полимеров.

УДК 543.07
ББК 22.251Англ

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

ISBN 978-5-91703-038-8
ISBN 978-0-471-79057-0 (англ.)

© John Wiley & Sons, Inc., 2008
© Изд-во «Научные основы и технологии», 2014
© Хрол Е., перевод, 2013

Содержание

Предисловие	9
-----------------------	---

Часть I. ВВЕДЕНИЕ	11
------------------------------------	-----------

Глава 1. Краткий обзор композитов на основе полиолефинов	13
1.1. Введение	13
1.2. Олефиновые мономеры	15
1.3. Полиолефиновые гомополимеры, сополимеры и тройные сополимеры	15
1.4. Полиолефиновые композиты	17
1.5. Направления развития сфер применения композитов на основе полиолефинов	26
Перечень условных обозначений	29
Литература	30

Часть II. ПОЛИОЛЕФИНОВЫЕ МИКРОКОМПОЗИТЫ	41
----------------------------------------------------------	-----------

Глава 2. Композиты на основе полипропилена, наполненные натуральными целлюлозными волокнами	43
2.1. Введение	43
2.2. Области применения полипропиленовых композитов	45
2.3. Способы получения полипропиленовых композитов	46
2.4. Способы модификации поверхности волокон и ПП	49
2.5. Формование изделий из полипропиленовых композитов	51
2.6. Морфология композитов и кристаллизация полипропилена	53
2.7. Механические свойства	54
2.8. Добавки и дополнительные структуры	56
2.9. Выводы	58
Перечень условных обозначений	59
Литература	59

Глава 3. Композиты на основе полиолефинов и натуральных волокон	61
3.1. Введение	61
3.2. Структура и свойства растительных волокон	63
3.3. Модификация поверхности растительных волокон	68
3.4. Полиолефиновые композиты	83

3.5. Характеристика межфазной поверхности полиолефинов и волокон	101
3.6. Области применения полипропиленовых композитов	103
3.7. Выводы	106
Перечень условных обозначений	107
Литература	108

Глава 4. Композиты на основе полиолефинов и некоторых смесей полиолефинов и полиамидов, наполненные карбонатом кальция, древесной мукой, лубяными волокнами, гидроксипатитом и монтмориллонитом	112
4.1. Введение	112
4.2. Композиты на основе полипропилена и полиэтилена высокой плотности, наполненные карбонатом кальция	113
4.3. Композиты на основе ПП и ПЭВП с древесной мукой и лубяными волокнами сизаля	121
4.4. Композиты на основе полипропилена и полиэтилена высокой плотности, наполненные гидроксипатитом	135
4.5. Композиты на основе смеси полиолефинов и ПА-6, наполненные монтмориллонитом	146
4.6. Выводы	155
Перечень условных обозначений	155
Литература	156

Глава 5. Композиты на основе тройного сополимера этилена, пропилена и диена (СКЭПД) и технического углерода (сажи)	161
5.1. Введение	161
5.2. Получение композитов	162
5.3. Характеристика композитов	163
5.4. Морфология композитов	167
5.5. Механические и вязкоупругие свойства композитов	168
5.6. Реологические свойства	172
5.7. Свойства электропроводности	175
5.8. Особенности старения композитов	179
5.9. Области применения композитов	180
5.10. Выводы	182
Перечень условных обозначений	182
Литература	183

Глава 6. Некоторые особенности компози- зитов на основе ПП и дре- весной муки: термические, механические характеристики и изменение свойств компози- тов с течением времени

- 6.1. Введение 186
- 6.2. Улучшение межфазной совме-
стимости: введение малеинизи-
рованного ПП и химическая мо-
дификация древесной муки 188
- 6.3. Получение композитов: методы
переработки 192
- 6.4. Поведение композитов под дей-
ствием повышенных температур:
термическая деструкция
и динамические механические
характеристики 194
- 6.5. Механические свойства: свойст-
ва при действии изгибающей,
растягивающей и ударной нагрузки. . . 201
- 6.6. Изменение свойств композитов
с течением времени: краткосроч-
ная и долгосрочная ползучесть
материалов 207
- 6.7. Выводы. 214
- Перечень условных обозначений 215
- Литература. 216

Глава 7. Поведение при разрушении и деформация ПП, армирован- ного натуральными волокнами.

- 7.1. Введение 220
- 7.2. Влияние условий воздействия
нагрузок 224
- 7.3. Влияние микроструктуры мате-
риала на его свойства. 226
- 7.4. Поведение при деформации. 231
- 7.5. Поведение при разрушении 237
- 7.6. Механизмы разрушения 242
- 7.7. Выводы. 248
- Перечень условных обозначений 250
- Литература. 250

Часть III 253

ПОЛИОЛЕФИНОВЫЕ НАНОКОМ- ПОЗИТЫ.

Глава 8. Композиты на основе функ- ционализированных полиоле- финов, полученных с исполь- зованием металлоценовых катализаторов.

- 8.1. Введение 255

- 8.2. Основные положения процесса
функционализации полимеров . . . 256
- 8.3. Функционализация полиолефи-
нов с использованием металло-
ценовых катализаторов 257
- 8.4. Улучшение совместимости
компонентов композитов
на основе полиолефинов 260
- 8.5. Выводы. 275
- Перечень условных обозначений 276
- Литература. 277

Глава 9. Нанокompозиты на основе ПЭ и слоистых силикатов:

- получение и свойства 280**
- 9.1. Введение 280
- 9.2. Методы получения и исследова-
ния морфологических свойств. . . 281
- 9.3. Свойства нанокompозитов
на основе ПЭ и слоистых
силикатов 288
- 9.4. Воздействие высокоэнергети-
ческого излучения на свойства
нанокompозитов на основе ПЭ
и глинистых частиц. 299
- 9.5. Особенности кристаллизации
нанокompозитов
на основе ПЭ 301
- 9.6. Реологические и технологиче-
ские свойства композитов. 303
- 9.7. Выводы. 307
- Литература. 307

Глава 10. Нанокompозиты на основе полипропилена и глинистых частиц

- 10.1. Введение 310
- 10.2. Структура и свойства глини-
стых частиц 311
- 10.3. Стандартные морфологические
свойства гибридных компози-
ционных материалов на основе
полимеров и глинистых
частиц 312
- 10.4. Получение нанокompозитов на
основе ПП и глинистых частиц . . . 315
- 10.5. Характеристика нанокompози-
тов на основе ПП и глинистых
частиц 328
- 10.6. Области применения нанокomp-
озитов на основе ПП и глини-
стых частиц 344
- 10.7. Выводы и прогнозы на будущее. . 345
- Перечень условных обозначений 347
- Литература. 347

Глава 11. Наноккомпозиты на основе полиолефинов и слоистого двойного гидроксида (СДГ): получение, структура и свойства	350
11.1. Введение	351
11.2. Синтез и характеристика органо-модифицированного СДГ	356
11.3. Получение наноккомпозитов на основе полиолефинов и СДГ	360
11.4. Структура и морфологические свойства наноккомпозитов на основе полиолефинов и СДГ	362
11.5. Реологические свойства наноккомпозитов на основе полиолефинов и СДГ	366
11.6. Термические свойства наноккомпозитов на основе полиолефинов и СДГ	369
11.7. Термическая стабильность (термостойкость) наноккомпозитов на основе полиолефинов и СДГ	372
11.8. Механические свойства наноккомпозитов на основе полиолефинов и СДГ	375
11.9. Огнестойкость и газопроницаемость наноккомпозитов на основе полиолефинов и СДГ	377
11.10. Сравнение характеристик наноккомпозитов на основе полиолефинов и СДГ и наноккомпозитов на основе полиолефинов и ММТ	379
11.11. Выводы	380
Перечень условных обозначений	381
Литература	383

Глава 12. Влияние наноразмерных наполнителей на процесс кристаллизации, фазовое превращение и термомеханические характеристики поли(1-бутена)	385
12.1. Введение	385
12.2. Наноккомпозиты на основе полибутилена и глинистых частиц	390
12.3. Наноккомпозиты на основе полибутилена и многослойных углеродных нанотрубок	404
12.4. Наноккомпозиты на основе полибутилена и BaTiO_3	413
12.5. Влияние наноразмерных наполнителей на скорость фазовых превращений	419

12.6. Выводы	421
Благодарность	423
Перечень условных обозначений	423
Литература	424

Глава 13. Перспективные наноккомпозиты на основе ПЭ с регулируемыми свойствами	426
13.1. Введение	426
13.2. Оптимизация распределения наноразмерных наполнителей	430
13.3. Характеристика распределения частиц в наноккомпозитах на основе ПЭ	434
13.4. Выводы	443
Перечень условных обозначений	443
Литература	444

Глава 14. Наноккомпозиты на основе полиолефинов и силикатов: механические свойства и механика разрушения	448
14.1. Введение	448
14.2. Структура наноккомпозитов на основе полиолефинов и силикатов	453
14.3. Механические свойства	477
14.4. Запатентованные процессы	491
14.5. Удельная работа разрушения (UPR)	493
14.6. Выводы	503
Перечень условных обозначений	504
Литература	505

Часть IV. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАНОКОМПЗИТЫ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ	509
--------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Глава 15. Наноккомпозиты на основе полиолефинов и глинистых частиц: теория и моделирование	511
15.1. Введение	511
15.2. Морфология, термодинамические свойства и фазовые превращения наноккомпозитов	515
15.3. Реология и динамические свойства наноккомпозитов	530
15.4. Прогнозирование свойств наноккомпозитов	536
15.5. Выводы	546
Благодарность	547
Перечень условных обозначений	547
Литература	548

Глава 16. Использование метода Монте-Карло с координатной решеткой высокого разрешения для моделирования свойств нанокompозитов на основе ПЭ	552	Глава 18. Особенности кристаллизации композитов на основе полиэтилена и углеродных нанотрубок	644
16.1. Введение	552	18.1. Введение	644
16.2. Метод моделирования	558	18.2. Испытания	648
16.3. Результаты моделирования	573	18.3. Результаты испытаний и их интерпретация	650
16.4. Выводы	592	18.4. Выводы	679
Перечень условных обозначений	594	Благодарность	680
Литература	595	Перечень условных обозначений	680
Глава 17. Характеристики композитов на основе ПЭ и многослойных углеродных нанотрубок, полученных за счет гелеобразования/кристаллизации композита из расплава	598	Литература	682
17.1. Введение	598	Глава 19. Образование структуры типа «шип-кебаб» в композите сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ)/низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) при течении в условиях действия сдвиговых напряжений	685
17.2. Характеристики сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), сополимера этилена и метилметакрилата (СЭММА), а также двух видов многослойных углеродных нанотрубок (МСУНТ)	600	19.1. Введение	685
17.3. Преимущество процесса получения композита на основе СВМПЭ и МСУНТ методом гелеобразования/кристаллизации	602	19.2. Испытания	687
17.4. Характеристики композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ	609	19.3. Результаты испытаний и их интерпретация	690
17.5. Однородное смешение СВМПЭ и жестких многослойных нанотрубок с упорядоченными графеновыми пластинками	626	19.4. Выводы	716
17.6. Выводы	639	Перечень условных обозначений	716
Перечень условных обозначений	641	Литература	718
Литература	642	Глава 20. Модель процесса кристаллизации сверх высокомолекулярного полипропилена, вызванного ориентацией цепи совместно кристаллизующегося сверхвысокомолекулярного полиэтилена («кристаллизация по образцу»)	721
		20.1. Введение	721
		20.2. Материалы и методы	723
		20.3. Результаты испытаний и их интерпретация	726
		20.4. Выводы	741
		Благодарность	742
		Перечень условных обозначений	742
		Литература	742

Предисловие

Полиолефины представляют собой наиболее распространенный класс термопластичных материалов, используемых для изготовления различных товаров народного потребления. Наиболее динамичной областью научных исследований полимеров является сфера изучения полиолефинов, при этом значительное внимание уделяется синтезу новых полиолефинов с использованием катализаторов с единым центром полимеризации на металле. В настоящее время можно создать новые полиолефиновые гомополимеры, сополимеры и тройные сополимеры, которые будут иметь заданную структуру полимерной цепи (например, линейная цепь с регулярным расположением боковых заместителей (ответвлений), гребневидные или звездообразные структуры), микроструктуру и молекулярно-массовое распределение, чего трудно добиться при осуществлении стандартных процессов полимеризации с использованием катализаторов Циглера–Натта.

Полиолефиновые композиты представляют собой подгруппу полимерных композитов, которые были разработаны с целью удовлетворения потребностей рынка и изготовления изделий с определенными характеристиками, которые не могут быть получены из чистых полиолефинов. В отличие от других подгрупп полимерных композитов, особым преимуществом композитов на основе полиолефинов является их низкая плотность, низкая стоимость, превосходная перерабатываемость и хорошее сочетание химических, физических и механических свойств. За прошедшие несколько лет количество исследований в области создания композитов на основе полиолефинов многократно возросло, при этом также увеличился и объем использования таких композитов, что обусловлено новыми областями их применения (например, в сфере строительства и при транспортировке грузов), а также синтезом новых полиолефинов.

По мнению авторов, в настоящее время отсутствует какая-либо общая книга, в которой обобщены сведения только о композитах на основе полиолефинов. Кроме того, большое значение имеет отображение в печатном виде новейших разработок в области создания наноструктурных полиолефиновых композитов, например, нанокомпозитов на основе полиолефинов и глинистых частиц, композитов на основе полиолефинов, наполненных нановолокнами, а также композитов на основе полиолефинов и углеродных нанотрубок. Эти соображения положены в основу создания настоящей книги.

Книга содержит следующие главы. В первой главе приводится краткий обзор композитов на основе полиолефинов, рассматриваемых в качестве важного класса мягких, гибких материалов, описываются методы их получения и армирования за счет

введения неорганических и органических частиц и волокон. В этой главе также рассматриваются тенденции развития в области разработки полиолефиновых композитов и изучения их свойств. Все главы книги разделены на три части, которые включают в себя характеристику микрокомпозитов (главы 2–7), нанокомпозитов (главы 8–14) и перспективных нанокомпозитов и молекулярных композитов (главы 15–20). Во всех главах раскрываются методы получения композитов, а также приводятся характеристики и описываются свойства полиолефиновых композитов на различных структурных уровнях. Главы 15 и 16 помогают понять фундаментальные теоретические основы природы наноструктурных полиолефиновых композитов, начиная от характеристики структуры композитов на молекулярном уровне композитов и до моделирования их свойств.

Настоящая книга охватывает некоторые вопросы технологии полиолефиновых композитов, в том числе процесс переработки, характеристику их морфологических свойств, особенности кристаллизации, структуры и свойств, а также оценку эксплуатационных характеристик на макро- и наноструктурных уровнях. Описание процесса переработки включает характеристику процессов реакционного смешения, функционализации, введения добавок, улучшающих совместимость, а также введения микро- и наноразмерных неорганических или органических добавок натуральной или синтетической природы, оказывающих различное влияние на характеристики получаемых композитов или процесс их переработки.

Настоящая книга представляет собой ценный источник сведений как для специалистов на производстве, так и для работников научно-исследовательской сферы, деятельность которых направлена на разработку и исследование свойств полиолефиновых композитов либо полимерных композитов в целом. В некоторых главах приводятся лишь общие сведения с целью ознакомления малоопытных читателей, например, студентов и выпускников вузов. Кроме того, такие главы могут использоваться специалистами из других областей для получения справочных данных. Поскольку это первая книга, посвященная исключительно полиолефиновым композитам, то авторы надеются, что она будет пользоваться спросом более широкой аудитории технических специалистов.

Все главы книги написаны известными специалистами из научных кругов, промышленности и ведомственных лабораторий различных стран и упорядочены в соответствии с принципами, используемыми наиболее авторитетными журналами в области промышленности производства и переработки полимеров. Редакторы книги выражают свою признательность коллективу авторов, которые поверили в необходимость создания настоящей книги, поделились своими знаниями, потратили свое драгоценное время, а также представили необходимые документы. Также редакторы хотели бы выразить свою благодарность внешним рецензентам, замечания которых позволили улучшить качество настоящего издания.

*Домасиус Нвабунма
Тейн Кю*

Часть I

ВВЕДЕНИЕ

Глава 1. КРАТКИЙ ОБЗОР КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Домасиус Нвабунма (*3M Company, Сент-Пол, Миннесота, США*)

1.1. Введение

Полиолефины представляют собой синтетические полимеры олефиновых мономеров, это наиболее распространенный и потребляемый вид полимеров. Ежегодно в мире изготавливается и потребляется несколько миллионов тонн полиолефинов, относящихся к крупнотоннажным полимерам. Полиолефины получили широкое распространение благодаря возможности их применения в различных областях, относительно низкой стоимости, а также широкому диапазону эксплуатационных свойств. Полиолефины могут подвергаться вторичной переработке. Кроме того, их свойства в значительной степени могут быть изменены за счет смешения их с другими компонентами (добавками) и изготовления композитов.

В зависимости от природы мономеров, входящих в состав этих полимеров, а также на основании особенностей структуры полимерной цепи, все полиолефины могут быть разделены на полиолефины на основе этилена (структурной единицей таких полимеров является этилен), пропилена (структурная единица — пропилен), высших полиолефинов (структурные единицы — высшие олефины), а также полиолефиновые эластомеры [1]. Полиолефины на основе этилена, как правило, изготавливаются либо при низких давлениях с использованием в качестве катализаторов соединений металлов переходной валентности, что позволяет получать полимеры с преимущественно линейной структурой; либо при повышенных давлениях с использованием в качестве инициатора полимеризации кислорода или пероксида, что позволяет получать полимеры с преимущественно разветвленной структурой, а также различной плотностью и степенью кристалличности.

Для полиолефинов на основе пропилена в качестве катализаторов, как правило, используют соединения металлов переходной валентности, что позволяет получать полимеры с линейной структурой цепи и стереорегулярным расположением заместителей в структурных пропиленовых звеньях или, при использовании катализатора с единым центром полимеризации на металле, — полимеры со специфической пространственной блочной структурой. Полиолефиновые эластомеры, представляющие собой комбинацию звеньев этилена и пропилена, могут быть синтезированы с использованием

металлического катализатора или катализатора с единым центром полимеризации на металле. Материалы можно получать с применением или без применения диенов (для образования поперечных связей). Как правило, они являются аморфными соединениями с большой молекулярной массой и гетерофазной структурой. Следовательно, такие полиолефины могут представлять собой гомополимеры, сополимеры или тройные сополимеры в зависимости от числа мономеров, используемых для синтеза полиолефина; могут иметь кристаллическую или аморфную структуру в зависимости от структуры и формы полимерной цепи, а также условий синтеза полимера.

В настоящее время полиолефины и материалы на их основе используются в различных сферах, к которым можно отнести транспорт (автомобильный и аэрокосмический), изготовление упаковки, изделий медицинского назначения, товаров народного потребления (игрушек, различных устройств и приспособлений и т. д.), электронного оборудования, изоляционных покрытий кабелей и проводов, тепло- и звукоизоляции, а также строительство. Полиолефины могут экструдироваться в виде нитей (волокон, стренг), пленок (рукавных и полученных плоскощелевым методом), а также труб и профилей. Кроме того, из них можно изготавливать литьем штучные изделия разнообразной формы. Их можно вспенивать физическим или химическим способом, перерабатывать раздувным формованием и/или наносить на другие материалы в виде покрытий.

1.2. Олефиновые мономеры

При синтезе полиолефинов в качестве мономеров используются алкены (олефины), в структуре которых имеется одна или несколько ненасыщенных двойных связей. Подобные мономеры имеют общую формулу C_nH_{2n} , где $n \geq 2$. В табл. 1.1 перечислены первые десять представителей гомологического ряда олефиновых мономеров с одной двойной связью, которые зачастую также называют α -олефинами.

Таблица 1.1. Алкены (олефины), имеющие в своей структуре одну двойную связь, используемые в качестве мономеров при синтезе полиолефинов

Количество атомов углерода, n	Формула (C_nH_{2n} , где $n \geq 2$)	Наименование (синоним)
2	C_2H_4	Этен (этилен)
3	C_3H_6	Пропен (пропилен)
4	C_4H_8	Бутен-1 (бутилен)
5	C_5H_{10}	Пентен-1
6	C_6H_{12}	Гексен-1
7	C_7H_{14}	Гептен-1
8	C_8H_{16}	Октен-1
9	C_9H_{18}	Нонен-1
10	$C_{10}H_{20}$	Децен-1

Мономеры, представленные в табл. 1.1, образуют гомологический ряд углеводородных соединений. Таким образом, помимо наличия общей формулы, соединения этого ряда также имеют одинаковые функциональные группы. Каждый член этого гомологического ряда отличается от последующего на одну CH_2 группу, что эквивалентно 14 единицам относительной молекулярной массы.

Все члены указанного гомологического ряда обладают схожими химическими свойствами. Физические свойства соединений этого ряда изменяются с увеличением значения относительной молекулярной массы. Первые три члена гомологического ряда при комнатной температуре находятся в газообразном агрегатном состоянии. Члены ряда, содержащие в своих молекулах от 5 до 15 атомов углерода, представляют собой бесцветные жидкости, а соединения с большим количеством атомов углерода при комнатной температуре являются воскоподобными твердыми веществами — парафинами. Такие α -олефиновые мономеры могут получаться в результате крекинга газойля или тяжелых нефтяных фракций, образуемых при ректификации нефти. Кроме того, подобные мономеры могут получаться различными синтетическими методами, используемыми в органической химии.

1.3. Полиолефиновые гомополимеры, сополимеры и тройные сополимеры

Гомополимеры, сополимеры и тройные сополимеры олефинов (полиолефины) являются основными материалами, используемыми при получении смесей полиолефинов. Подобные полимеры могут получаться за счет роста цепи по механизмам радикальной или ионной полимеризации алкенов с использованием в качестве катализаторов (или инициаторов) обычных свободнорадикальных систем (например, пероксидных) или органометаллических каталитических комплексов (катализаторы Циглера–Натта и металлоценовые катализаторы). Интенсивному развитию технологий синтеза полиолефинов с широким разнообразием структур основной молекулярной цепи, морфологии, свойств, размеров и форм частиц способствовали разработка новых технологий полимеризации олефинов (т. е. получения полиолефинов) и новейших каталитических систем.

К гомополимерам полиолефинов относятся полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полибутен-1 (ПБ), полиметилпентен-1 (ПМП), а также высшие полиолефины. В табл. 1.2 представлены структуры коммерчески выпускаемых полиолефиновых гомополимеров.

Производители полиолефинов из вышеперечисленных полимеров в основном выпускают ПЭ и ПП [1]: ПЭ, характеризуются разнообразной структурой цепи, степенью кристалличности и плотностью. К таким типам ПЭ относятся полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), полиэтилен сверхнизкой плотности (ПЭСНП) и сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). ПП и высшие полиолефины выпускаются в трех различных стереорегулярных формах — изотактической, синдиотактической и атактической, которые характеризуются различной плотностью.

Таблица 1.2. Структура коммерчески выпускаемых полиолефиновых гомополимеров

Наименование (синоним)	Химическая структура (повторяющееся элементарное звено)
Полиэтилен (полиэтен, полиметилен)	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n$
Полипропилен (полипропен)	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n$ CH_3
Полибутилен (полибутен-1)	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n$ CH_2 CH_3
Полиизобутилен (полиизобутен-1)	$\text{-(CH}_2\text{-C)}_n$ CH_3 CH_3
Полибутадиен	$\text{-(CH=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n$
Поли-4-метилпентен-1	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n$ CH_2 CH_3 / \ CH_3 CH_3
Полиизопрен	$\text{-(CH}_2\text{-C=CH-CH}_2\text{)}_n$ CH_3

Цепочки сополимеров олефинов состоят из звеньев двух олефиновых мономеров. Процесс сополимеризации, как правило, используется с целью улучшения свойств полиолефинов. Так, например, в результате сополимеризации происходит уменьшение степени кристалличности структуры получаемого полимера, снижение значений температуры плавления, прочности, твердости, модулей упругости и низкотемпературной ударной вязкости. Соплимеры олефинов могут иметь случайную структуру или представлять собой блок-сополимеры одинаковых или различных мономеров, при этом быть однофазными или гетерофазными системами в зависимости от числа сомономеров, природы катализатора, используемого при полимеризации, а также от особенностей самого процесса полимеризации. Например, сополимер с одинаковыми мономерными звеньями может получаться при условии образования различных сегментов

сополимера с различными тактическими структурами (стереорегулярность). Такие сополимеры могут представлять собой блок-сополимеры полиолефинов, содержащие аналогичные структурные блоки с одинаковой или различной длиной. Кроме того, такие сополимеры могут также представлять собой сополимеры олефинов, содержащие в структуре одной макромолекулы случайные сегменты и блоки. Состав сополимеров олефинов, как правило, неоднородный. Фактически подобные сополимеры представляют собой смесь сополимеров различного состава. Кроме того, сополимеры олефинов могут представлять собой блок-сополимеры, содержащие звенья только одного мономера. Такие сополимеры называются стерео-блок-сополимерами (пространственными блок-сополимерами). В составе таких сополимеров олефинов имеются участки различной тактической формы, т. е. с различной пространственной регулярностью расположения заместителей.

Первыми полученными сополимерами олефинов стали ЛПЭНП и этиленпропиленовый каучук (СКЭП). К настоящему времени ученым удалось синтезировать сополимеры олефинов на основе этилена и бутена-1, гексена-1, октена, цикlopентена и норборнена, а также сополимеры пропилена и бутена-1, пентена-1 и октена-1 (не считая, конечно, сополимера пропилена и этилена). Кроме того, помимо сополимеров бутена-1 с этиленом и пропиленом были получены также сополимеры бутена-1 и пентена-1, 3-метилбутена-1, 4-метилбутена-1 и октена-1. Кроме того, помимо сополимеров 4-метилпентена-1 с бутеном-1 и пропиленом синтезированы также и сополимеры 4-метилпентена-1 с пентеном-1 и гексаном-1. Наличие в составе сополимера звеньев других сомономеров приводит к снижению степени кристалличности получаемого полимера (по сравнению с гомополимерными материалами), в результате чего сополимеры характеризуются намного более высокими эластическими свойствами и очень низкими значениями температуры стеклования, высокой ударной вязкостью, низкими значениями модуля упругости, низкой плотностью, а также зачастую являются оптически прозрачными материалами. Наиболее широко используемым многофазным сополимером олефинов является ударопрочный сополимер полипропилена. Подобные сополимеры, как правило, изготавливаются на основе изотактического полипропилена (иПП) и СКЭП. Ударопрочные сополимеры пропилена могут изготавливаться с использованием различных процессов, однако при всех таких процессах в первом реакторе осуществляется синтез иПП, а во втором реакторе — синтез СКЭП. Таким образом, подобные системы представляют собой стандартные реакционные смеси. Смешение материалов может осуществляться после синтеза полимеров и извлечения их из реактора, однако чаще всего исходным материалом является смесь сополимеров пропилена, извлеченных из реактора. Сополимеры олефинов наиболее часто используются при изготовлении пленок, либо в качестве модификаторов ударной вязкости, т. е. в качестве компонентов, улучшающих ударную вязкость полимерной композиции.

Тройные сополимеры олефинов содержат в своей структуре звенья трех олефиновых мономеров. Наиболее широко распространенным представителем таких тройных сополимеров является сополимер этилена, пропилена и диенового мономера (этиленпропилендиеновый каучук, СКЭПД). В качестве диеновых мономеров (соединений, имеющих двойную связь), как правило, используются этилиден норборнен или 1,4-гексадиен. Широкое использование СКЭПД обусловливается сложностью осуществления сшивки насыщенных гомополимерных и сополимерных полиолефинов.

Кроме того, учеными синтезированы также функционализированные полиолефины. Как правило, такие полимерные материалы представляют собой сополимеры или тройные сополимеры, содержащие в своей структуре функциональные группы, например, эпоксидные, ангидридные, гидроксильные, акрилатные и карбоксильные. Подобные функциональные группы либо прививаются на полимерную цепочку полиолефинов после осуществления полимеризации, либо непосредственно вводятся в состав цепи в течение процесса полимеризации, в котором, соответственно, должны участвовать олефины и полярные мономеры, содержащие функциональные группы, например винилацетат, метилакрилат, бутилакрилат, глицидил метакрилат и акриловая кислота. Функционализированные полиолефины представляют собой полезные добавки, с помощью которых можно улучшать совместимость материалов, а также могут выполнять функцию модификаторов ударной вязкости смесей и композитов на основе полиолефинов и других материалов. С этой точки зрения функционализированные полиолефины могут использоваться, скорее, в качестве добавок, чем в качестве основной полимерной матрицы при получении композитов на основе полиолефинов.

Коммерческие марки полиолефинов достаточно часто содержат такие добавки, как красящие вещества, антипирены, антиоксиданты, светостабилизаторы, нуклеирующие агенты, антистатики и смазочные вещества (микrokристаллические воски, углеводородные воски, стеариновая кислота и стеараты металлов). Наличие таких добавок облегчает переработку полиолефинов и изготовление из них изделий. Более подробное описание особенностей отдельных полиолефинов, систем, механизма и процесса полимеризации, а также структуры, свойств, особенностей переработки и изготовления изделий можно найти в дополнительной литературе [2–9].

1.4. Полиолефиновые композиты

Композиты на основе полиолефинов представляют собой одну из разновидностей полимерных композиционных материалов [10–14]. Подобные материалы были разработаны с целью удовлетворения потребности производителей новых высококачественных изделий, которые не могут изготавливаться из обычных полиолефинов. Полиолефиновые композиты представляют собой материалы на основе полиолефинов, содержащие, по крайней мере, одну функциональную неполимерную добавку органической или неорганической природы. Структура полиолефиновых композитов может быть сплошной (монокристаллической), либо может содержать пустоты (поры); добавки могут распределяться в массе полимера упорядоченно, либо в случайном, хаотическом порядке. Соответствующие добавки в составе полиолефиновых композитов могут иметь натуральную или синтетическую природу, различные размеры частиц, могут быть непрерывными (длинными) или рублеными (короткими), могут представлять собой волокна, иметь сферическую или дископодобную форму.

Все добавки, используемые в полиолефиновых композитах, могут классифицироваться в зависимости от выполняемых ими функций на модификаторы (например, наполнители, пластификаторы, вспенивающие добавки, связующие и сшивающие вещества, модификаторы ударной вязкости, нуклеирующие агенты и осветляющие

вещества), добавки, изменяющие свойства материалов (например, термостабилизаторы, антиоксиданты, антипирены, светостабилизаторы, антистатики и антимицробные добавки), а также технологические добавки, улучшающие перерабатываемость материалов (например, смазочные вещества, скользящие добавки и добавки, препятствующие слипанию). С точки зрения конкретных химических названий необходимо обязательно упомянуть следующие добавки, используемые в полиолефиновых композитах: стекловолокно, пустотелые стеклянные шарики, глинистые минералы (глина), технический углерод (сажа), углеродные нанотрубки, углеродное волокно, графит, волластонит, гидроксид магния, тригидроксид алюминия, аттапульгит, диоксид титана, гидроксипатит, карбонат кальция, кремнезем (диоксид кремния) и натуральные волокна. Тем не менее, следует отметить, что представленный перечень очень короток и охватывает лишь малую часть добавок, которые могут использоваться в полимерах.

Помимо полиолефинов и добавок, в полиолефиновых композитах могут содержаться и другие термопласты или термореактивные полимеры. Характеристики полиолефиновых композитов, как и любого многокомпонентного материала, определяются свойствами компонентов, входящих в их состав, а также их составом, структурой и взаимодействием между компонентами. В табл. 1.3 приведены стандартные полиолефиновые композиты, характеристики которых были изучены учеными и широко описаны в литературе [15–396]. В состав таких композитов входят следующие полиолефины: ПП, ПЭ (ЛПЭНП, ПЭНП, ПЭВП и СВМПЭ), СКЭП, СКЭПД и ПБ.

Таблица 1.3. Полиолефиновые композиты, описанные в научной литературе

Полиолефиновые композиты		
ПЭ/карбонат кальция [35, 200, 228, 235, 238, 242, 243, 247, 250, 258]	ПП/ПС/монтмориллонит [177]	ПП/ПЭТФ/стеклянные шарики (стеклянный порошок) [55, 109, 346]
ПЭ/древесная мука [42, 48, 56, 101, 138, 192, 259, 395]	ПП/ПА-6/стекловолокно [107, 249, 335, 382]	ПП/древесно-целлюлозная (лигниноцеллюлозная) мука [145]
ПЭ/ПА-6/монтмориллонит [175]	ПП/ПА-6/талк [110]	ПП/ПММА/карбонат кальция [118]
ПЭ/ПА-6/стекловолокно [128]	ПП/ПА-6/карбонат кальция [110]	ПП/СКС (сополимер бутадиена и стирола, синтетический каучук стирольный)/карбонат кальция [143]
ПЭ/оксид алюминия [148]	ПП/ПА-6/полифосфат аммония [110]	ПП/СКЭПД/волластонит [45]
ПЭ/сополимер этилена и этилакрилата (СЭЭА)/технический углерод (сажа) [164]	ПП/стеклянные шарики (стеклянный порошок) [42, 70, 203, 224, 312, 383]	ПП/СКЭПД/глина [33, 351]
ПЭ/кремнезем (диоксид кремния) [171]	ПЭ/ПА-6/монтмориллонит [68, 82, 147, 360]	ПП/СКЭПД/стеклянные шарики (стеклянный порошок) [157]
ПЭ/СЭВА (сополимер этилена и винилацетата)/монтмориллонит [26]	ПП/лубяное волокно сизаль [285, 318, 338, 379]	ПП/СКЭПД/стекловолокно [333]

Таблица 1.3, продолжение

Полиолефиновые композиты		
ПЭ/углеродные нанотрубки [91]	ПП/технический углерод (сажа) [16, 209, 276, 295, 339]	ПП/СКЭПД/карбонат кальция [187]
ПЭ/диоксид титана [137]	ПП/ПЭВП/древесная мука [287]	ПП/СКЭПД/триоксид сурьмы [257]
ПЭ/стекловолокно [309, 310, 317]	ПП/алюмосиликат магния [60]	ПП/СКЭПД/льняное волокно [41, 172]
ПЭ/волокна жидкокристаллического полимера (ЖКП)/стекловолокно [326]	ПП/СКС (сополимер бутадиена и стирола)/стекловолокно [324, 325]	ПП/льняное волокно [321]
ПЭ/гидроксипатит [161]	ПП/оксид алюминия [132]	ПП/медная проволока/стеклоткань [327]
ПЭ/гидроксид магния [254, 278, 394]	ПП/гидроксид магния [47, 86, 103, 134, 262]	ПП/СКЭПД/талък [158]
ПЭ/графит [72, 286, 329, 350, 366]	ПП/базальтовое волокно [112]	ПП/СКЭПД/рисовая шелуха [220, 241, 244]
ПЭ/натуральные волокна [252]	ПП/ПЭТФ/монтмориллонит [114]	Полибутадиен/монтмориллонит [263]
ПЭ/джутовое волокно [229]	ПП/натуральный каучук/рисовая зола [245]	Полибутадиен/технический углерод (сажа) [377]
ПЭ/стекловолокно/лубяное волокно сизаль [359]	ПП/талък [51, 65, 160, 169, 170, 214, 362, 380, 389]	Поли(бутен-1)/монтмориллонит [74]
ПЭ/лубяное волокно сизаль [199, 305]	ПП/тригидроксид алюминия [42, 43, 186]	Поли(4-метил-1-пентен)/монтмориллонит [364]
ПЭ/монтмориллонит [18, 22, 30, 37, 46, 67, 73, 75, 85, 100, 119, 135, 136, 151, 154, 156, 173, 175, 183, 191, 197, 198, 225, 261, 266, 272, 274, 337, 341, 342, 365]	ПП/стекловолокно [102, 211, 221, 237, 281, 296, 298, 301, 304, 306, 328, 330, 332]	СКЭП/кремнезем (диоксид кремния) [106, 293]
ПЭ/древесные волокна [267, 386]	ПП/углеродные нанотрубки [21, 34, 134, 144]	СКЭП/воластонит [182]
ПЭ/древесная стружка [292]	ПП/СЭВА/карбонат кальция [57]	СКЭП/углеродное волокно [96]
ПЭ/ПП/стекловолокно [230]	ПП/натуральные волокна/гидроксид магния [265]	СКЭПД/кремнезем (диоксид кремния) [375]
ПЭ/красный фосфор [278]	ПП/ПЭВП/СКЭП/карбонат кальция [284]	СКЭПД/рисовая шелуха [375]
ПЭ/ПП/карбонат кальция [64]	ПП/ПЭ/гидроксид магния [277]	СКЭПД/меламиновые волокна [275, 315]
ПЭ/технический углерод (сажа) [23, 72, 79, 104, 126, 129, 279, 282, 289, 290, 349, 361]	ПП/углеродное волокно [202, 295, 322, 331]	СКЭПД/глина [52, 210, 255, 357, 373]
ПЭ/кальцит/цеолит [387]	ПП/карбонат кальция [32, 80, 84, 120, 152, 184, 201, 204, 207, 246, 302, 311, 334, 336, 371]	СКЭПД/бутилкаучук/технический углерод (сажа) [193]

Таблица 1.3, окончание

Полиолефиновые композиты		
ПЭ/двойной гидроксид магния-алюминия [194]	ПП/древесное волокно [58, 14, 208, 222, 299–300]	СКЭПД/тригидроксид алюминия [291]
ПП/талък/карбонат кальция [264]	ПП/кремнезем (диоксид кремния) [77, 78, 117, 353, 363, 390]	СКЭПД/технический углерод (сажа) [49, 196, 268, 291]
ПП/кенаф (лубяное волокно) [58]	ПП/сополимер этилена и октена/глина [99]	Натуральный каучук/древесное волокно масляной пальмы
ПП/хлопковое волокно/древесная стружка [111]	ПП/полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны [89]	Натуральный каучук/алюминевый порошок [280]
ПП/древесная мука [59, 138, 162, 181, 248, 294]	ПП/графит [176]	Натуральный каучук/монтмориллонит [205, 358]
ПП/каолин [240]	ПП/СКС (сополимер бутадиена и стирола, синтетический каучук стирольный)/стекловолокно [323, 324]	Натуральный каучук/кремнезем (диоксид кремния) [206, 212, 227, 233, 283, 354, 368]
ПП/глина/карбонат кальция [142]	ПП/монтмориллонит [19, 15, 17, 25, 27, 29, 31, 38–40, 44, 54, 61, 63, 66, 69, 71, 75, 76, 81, 83, 87, 88, 92–95, 98, 108, 113, 115, 116, 121, 124, 130, 131, 133, 153, 155, 159, 165–167, 178, 179, 190, 194, 213, 226, 231, 232, 256, 260, 266, 269–271, 273, 297, 308, 340, 342, 343, 345, 347, 352, 355, 367, 385, 393, 395]	Натуральный каучук/бамбуковое волокно [216]
ПП/натуральное волокно [234, 303]	ПП/сополимер этилена и октена/гидроксид магния [123]	Натуральный каучук/древесные волокна гевеи [384]
ПП/порошкообразный (измельченный) рис [214, 353]	ПП/СКЭПД/бумажные отходы [253]	Натуральный каучук/кенаф (лубяное волокно) [236]
ПП/серебро [370]	ПП/натуральный каучук/порошкообразный (измельченный) рис [245]	Натуральный каучук/технический углерод (сажа) [215, 218, 223, 239, 283, 368, 374, 376, 388]
ПП/ПЭВП/лубяное волокно сизаль [379]	ПП/СКЭП/талък [24]	Натуральное волокно/карбонат кальция [239]
ПП/ПЭВП/СКЭП/лубяное волокно сизаль [379]	ПП/СКЭП/кремнезем (диоксид кремния) [90]	Натуральный каучук/свинец [316]
ПП/ПК/водный магний-алюмосиликат (аттапульгит) [150, 391]	ПП/СКЭП/монтмориллонит [50]	Натуральный каучук/углеродное волокно [374, 390]
ПП/кальцит/цеолит [387]	ПП/эпоксидная смола/стекловолокно/технический углерод (сажа) [127]	Натуральный каучук/древесно-целлюлозная (лигнино-целлюлозная) мука [251]

Полиолефиновые композиты могут получаться в результате процесса, включающего смешение и/или измельчение компонентов композита в смесителях периодического или непрерывного действия (с использованием одно- или двухшнековых экструдеров) и последующую переработку полученной смеси (формование, термоформование) с получением изделия необходимой формы. Процесс смешения может быть либо механическим (физическим), либо может сопровождаться химическим взаимодействием компонентов. Последнее происходит, если в процессе используются химические или реакционно-способные модификаторы (добавки).

К настоящему времени в литературе опубликовано огромное множество различных статей, посвященных полиолефиновым композитам. Кроме того, этой теме посвящено множество патентов. Для отображения большого количества публикаций в этой области в табл. 1.4 приведено общее количество статей в журналах, а также патентов, опубликованных за 6-летний период с 2000 г. по 2005 г.

Таблица 1.4. Краткий обзор общего количества англоязычных электронных статей, посвященных полиолефиновым композитам, опубликованных в период с 2000 по 2005 г. в журналах полимерной отрасли, а также количества патентов, зарегистрированных за этот период, посвященных подобным материалам

Год	2000	2001	2002	2003	2004	2005	Всего
Количество статей	34	53	44	57	95	99	382
Количество патентов	244	259	379	374	407	442	2105

При анализе эти годы были выбраны произвольным образом. Количество статей в научных журналах за каждый год подсчитано с помощью электронного поиска в базе данных журналов полимерной промышленности с использованием ключевых слов «полиолефин» и «композит».

При использовании ключевого слова «полиолефин» также применялись вспомогательные ключевые слова: полиэтилен (ПЭ, ЛПЭНП, ПЭНП, СВМПЭ и т. д.), полипропилен (ПП, иПП, сПП, аПП и т. д.), полибутен-1 (ПБ), поли-4-метилпентен-1 (МПМ), сополимер этилена и диеновых мономеров (этиленовый каучук), сополимер этилена, пропилена и диеновых мономеров (СКЭПД), этилен-пропиленовый каучук (сополимер этилена и пропилена, СКЭП), термопластичные олефины (ТПО, олефиновые термоэластопласты), натуральный каучук, полибутадиен, полиизобутилен, полиизопрен и полиолефиновый эластомер (ПОЭ).

При использовании ключевого слова «композит» применялись следующие вспомогательные ключевые слова: глина (каолин, тальк, слюда, глинистые минералы (бентонит (монтмориллонит) и гекторит)), оксид алюминия, гидроксипатит, технический углерод (сажа), углеродные нанотрубки, углеродное волокно, натуральное волокно (льняное, джутовое, шелковое, шерстяное, хлопковое, льняное волокно, кенаф (лубяное), кашемировое, лубяное волокно сизаль, бамбуковое, конопляное, кокосовое волокно и т. д.), древесная стружка, древесная мука, древесные волокна, полифосфат аммония, тригидроксид алюминия (тригидрат алюминия), гидроксид магния, графит, аттапульгит (водный магнийалюмосиликат), целлюлозная мука, волластонит,

кремнезем (диоксид кремния), диоксид титана, слюда, карбонат кальция, стеклянные шарики, стекловолокно, полые стеклянные шарики и т. д.

При проведении патентного поиска использовались коды обозначения полимеров и ручные коды для поиска патентов в Указателе мировых патентов *Derwent (Derwent World Patent Index)* с использованием ключевых слов, упомянутых ранее. В табл. 1.4 показана тенденция к увеличению количества публикаций, посвященных полиолефиновым композитам. Следует отметить, что при подготовке табл. 1.4, возможно, были учтены не все публикации в этой сфере, изданные за рассматриваемый период (2000–2005 гг.).

При исследовании полиолефиновых композитов ученым приходится решать ряд вопросов и изучать свойства материалов, основными из которых являются:

1. Влияние добавок (например, связующего, наполнителей и модификаторов ударной вязкости) на свойства материалов.

2. Особенности процессов периодического и непрерывного смешения/компаундирования, а также формования.

3. Морфологическая характеристика получаемых композитов с использованием сложных методов, например, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и микроскопии в поляризованном свете (МПС).

4. Характеристика структуры композитов с использованием методов рассеяния и дифракции излучения, например, рассеяние рентгеновского излучения (РРИ), рентгено-дифракционный анализ (РДА), электронная дифракция (ЭД) и нейтронное малоугловое рассеяние (НМР).

5. Характеристика структуры с применением спектроскопических методов, например, ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКФП).

6. Реологические свойства материалов.

7. Температурные переходы и термостабильность материала.

8. Определение особенностей изотермической и неізотермической кристаллизации в постоянных и изменяющихся условиях.

9. Механические свойства (в статических и динамических условиях) под действием растягивающих, сдвиговых, сжимающих напряжений или ударных нагрузок.

10. Пластическая деформация материала.

11. Термомеханические характеристики и термостабильность материала.

12. Адгезия, межфазное и внутрифазное взаимодействия в материале.

13. Огнестойкость/воспламеняемость материала.

14. Газопроницаемость, барьерные свойства и свойства переноса.

15. Характеристики поверхности (шероховатость)/трибологические свойства.

16. Электрические/диэлектрические свойства.

17. Особенности старения (изменение свойств материала с течением времени под действием повышенных температур).

18. Моделирование с использованием феноменологических, атомистических методов, методов молекулярной динамики, а также метода Монте-Карло, и сравнение экспериментальных результатов.

Самую большую сложность из всех перечисленных исследований представляет определение влияния использования связующего на внутрифазное взаимодействие

между гидрофобными полиолефинами и гидрофильными добавками (в виде порошков или волокон). Плохое взаимодействие между полиолефиновой матрицей и добавкой приводит к получению композита с неудовлетворительными свойствами, в частности, такой композит будет иметь довольно низкие механические характеристики. Связующие агенты вводятся в состав полимера с целью снижения межфазового поверхностного натяжения между полимером и невязкоупругими частицами или волокнистыми добавками, а следовательно, позволяют улучшать необходимые свойства композитов. В табл. 1.5. приведены примеры связующих агентов, вводимых в состав полиолефиновых композитов. Такие связующие агенты либо имеют полимерную природу (высокую молекулярную массу), либо обладают довольно низкой молекулярной массой.

Таблица 1.5. Связующие агенты полимерной и неполимерной природы, вводимые в состав полиолефиновых композитов

Связующие агенты	Полиолефиновые композиты
ПЭ, модифицированный малеиновым ангидридом	ПЭ/монтмориллонит [18, 30, 37, 46, 53, 67, 75, 100, 153, 173, 175, 183]
Сополимер этилена и винилацетата (СЭВА)	ПЭ/монтмориллонит [26]
Сополимер этилена и глицидил метакрилата (СЭГМ)	ПЭ/монтмориллонит [53]
Функционализированный ПЭ с привитыми гидроксильными (ОН) группами	ПЭ/монтмориллонит [53]
Сополимер этилена и метакриловой кислоты (СЭМК)	ПЭ/монтмориллонит [100]
ПЭ, модифицированный малеиновым ангидридом	ПЭ/ПА-6,6/монтмориллонит [175]
ПЭ, модифицированный малеиновым ангидридом	ПЭ/древесная мука [42]
Ангидрид стеариновой кислоты	ПЭ/древесная мука [48]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПЭ/древесная мука [48]
Сополимер этилена и метакриловой кислоты (СЭМК)	ПЭ/древесная мука [101]
ПЭ, модифицированный акриловой кислотой	ПЭ/древесная мука [395]
ПЭ, модифицированный малеиновым ангидридом	ПЭ/древесные волокна [267]
2-гидроксиэтилметакрилат	ПЭ/джутовое волокно [229]
ПЭ, модифицированный малеиновым ангидридом	ПЭ/карбонат кальция
ПП, малеиновым ангидридом	ПЭ/монтмориллонит [19, 25, 27, 44, 62, 66, 76, 83, 92–94, 98, 116, 121, 125, 159, 165–167, 178, 179, 213, 269, 270, 308, 342, 395]
Сополимер стирола и малеинового ангидрида	ПП/монтмориллонит [83]
Функционализированный ПП с привитыми гидроксильными (ОН) группами	ПП/монтмориллонит [87]
Функционализированный ПП с привитыми гидроксильными (ОН) и аминными (NH ₂) группами	ПП/монтмориллонит [115]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом и модифицированный гексаметиленом	ПП/монтмориллонит [131]
ПП, модифицированный акриловой кислотой	ПП/монтмориллонит [159]

Таблица 1.5, продолжение

Связующие агенты	Полиолефиновые композиты
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПП/ПА-6/монтмориллонит [147]
СКЭП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПП/ПА-6/монтмориллонит [68, 147]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПП/сополимер этилена и октена/ монтмориллонит [99]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПП/СКЭПД/монтмориллонит [33, 63]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПП/ПЭТФ/монтмориллонит [114]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПП/СКЭПД/льняное волокно [41]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПП/ПЭТФ/стеклянные шарики (по- рошок) [55]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПП/древесная мука [59, 138, 162, 181, 248]
Сополимер стирола, этилена, бутадиена и стирола (СЭБДС), привитый (модифицированный) малеи- новым ангидридом	ПЭ/древесная мука [138]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПЭ/древесная мука [294]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПП/древесные волокна [222, 300]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПП/натуральное волокно [234]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПП/кенаф (лубяное волокно) [121, 323]
ПП, модифицированный монометилитаконатом	ПП/рисовая шелуха
ПП, модифицированный флуоресцеина сукцинатом	ПП/талък [65]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПП/кремнезем (диоксид кремния) [90]
Сополимер этилена и бутилакрилата (СЭБА)	ПП/кремнезем (диоксид кремния) [90]
Сополимер этилена, бутилакрилата и малеинового ангидрида (СЭБАМА)	ПП/кремнезем (диоксид кремния) [90]
ПП, модифицированный монометил итаконатом	ПП/кремнезем (диоксид кремния) [353]
Сополимер стирола, этилена, бутадиена и стирола (СЭБДС)	ПП/стекловолокно [306]
Сополимер стирола, этилена, бутадиена и стирола (СЭБДС), модифицированный малеиновым анги- дридом	ПП/стекловолокно [306]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПП/ПА-6/стекловолокно [107]
ПП, модифицированный акриловой кислотой	ПП/ПА-6/стекловолокно [382]
4,4'-дифенилметан карбодиимид	ПП/ПА-6/стекловолокно [249]
4,4'-дифенилметан бисмалеимид	ПП/ПА-6/стекловолокно [249]
2,2'-(1,4-фенилен) бисоксазолин	ПП/ПА-6/стекловолокно [249]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПП/ПЭТФ/стеклянные шарики [109]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПП/диоксид кремния [117]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПП/карбонат кальция [204]
ПП, модифицированный акриловой кислотой	ПП/карбонат кальция [334]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПП/графит [176]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПП/оксид графита [176]

Таблица 1.5, окончание

Связующие агенты	Полиолефиновые композиты
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПП/СКЭПД/бумажные отходы [253]
ПП, модифицированный акриловой кислотой	ПП/гидроксид магния [47]
1,3-фенилен дималеимид	ПП/гидроксид магния [103]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	ПП/тригидроксид алюминия [185]
Функционализированный ПП с привитыми гидроксильными (ОН) группами	ПП/тригидроксид алюминия [185]
СКЭПД, модифицированный малеиновым ангидридом	СКЭПД/монтмориллонит [255]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	СКЭП/углеродное волокно [96]
Дилаурат этилендиамин	Натуральный каучук/кремнезем (диоксид кремния) [229]
Сополимер пропилена и этилена (СЭП), модифицированный акриловой кислотой	Натуральный каучук/ЛПЭНП/зола рисовой шелухи [229]
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	Натуральный каучук/волокна кенафа (лубяные волокна) [236]

1.5. Направления развития сфер применения композитов на основе полиолефинов

Одной из первых и, возможно, самой важной тенденцией развития полиолефиновых композитов является введение добавок с наноразмерными частицами, что позволяет получить полиолефиновые нанокомпозиты. Такая тенденция в последнее время все более значима. Предполагается, что полиолефиновые нанокомпозиты найдут широкое применение в автомобильной промышленности, в сфере производства упаковки, электроники и электрических устройств. К наноразмерным добавкам относятся слоистые глинистые минералы, например, смектит (бентонит (монтмориллонит), вермикулит, каолинит и гекторит), углеродные нанотрубки/нановолокна и наночастицы кремнезема (диоксида кремния). Слоистые наноразмерные глинистые минералы и нановолокна/нанотрубки характеризуются большим соотношением размеров (длины и ширины), в то время как другие наночастицы обладают большой площадью поверхности. Свойства полиолефиновых композитов, например, прочность и жесткость, огнестойкость/зольность, проницаемость (барьерные свойства), теплостойкость, электро- и теплопроводность, могут быть существенно улучшены за счет введения очень небольших количеств добавок с наноразмерными частицами (как правило, менее 5 %масс.) по сравнению с количеством вводимых добавок с макро- и микроразмерными частицами. К методам получения полиолефиновых нанокомпозитов относятся: полимеризация в присутствии добавок, смешение в расплаве, смешение в растворе и ультразвуковое смешение. В нанокомпозитах, содержащих слоистые глинистые минералы, глинистые частицы могут присутствовать в форме тактоидов, расслоенных частиц, либо могут представлять

собой прослойку материала. Для получения материала с более высокими характеристиками глинистые частицы должны представлять собой расслоенные частицы. Основной областью применения полиолефиновых нанокompозитов является автомобилестроение, при этом увеличивается также объем использования этих материалов при производстве упаковки, в строительстве, изготовлении приборов, электрических и электронных устройств, инструментов, спортивного оборудования и инвентаря и т. д.

Вторым направлением развития полиолефиновых композитов является использование определенных функциональных добавок. Такие добавки предназначены для облегчения процесса переработки композитов на основе полиолефинов, либо способствуют улучшению их эксплуатационных характеристик. Так, в настоящее время возрастает потребность в использовании антипиренов, особенно несодержащих галогены, например, соединений на основе азота/фосфора (полифосфаты аммония, меламин, цианурат меламина, фосфат меламина и т. д.), оксидов металлов (например, алюминия и сурьмы), гидроксидов (например, тригидроксид алюминия и гидроксид магния), а также гидратов металлов (например, борат цинка).

Композиты на основе полиолефинов, модифицированные антипиренами, находят применение при изготовлении электротехнических и электронных устройств, в производстве автомобилей, самолетов и железнодорожного транспорта, в строительстве, в изготовлении пластмассовых товаров народного потребления, а также изоляции проводов и кабелей. Кроме того, увеличивается объем потребления блок-сополимеров, содержащих различные функциональные группы (аминные, эпоксидные, ангидридные и кислотные), которые могут выступать в качестве связующих агентов в полиолефиновых композициях, в отличие от полиолефинов, модифицированных малеиновым ангидридом, которые характеризуются недостаточно высокими характеристиками. Введение указанных веществ в состав композитов на основе полиолефинов позволяет получать материалы с улучшенными значениями ударной вязкости. Армированные/наполненные композиты на основе полиолефинов с улучшенными значениями ударной вязкости все больше используются в качестве альтернативы конструкционным пластмассам с относительно низкими эксплуатационными характеристиками, например, АБС и полиамидам. К другим функциональным добавкам, которые используются при разработке композитов на основе полиолефинов, относятся стабилизаторы, улучшающие долговечность материалов в условиях воздействия света и повышенных температур; высокомолекулярные антиоксиданты, не вызывающие пожелтения материалов, возможного при использовании традиционных фенольных антиоксидантов; модификаторы поверхности, предназначенные для изменения гидрофобных свойств поверхности полиолефинов; технологические добавки (кремнезем (диоксид кремния), фторполимеры, углеводородные воски и стеараты металлов), улучшающие свойства расплава; диспергаторы, предназначенные для улучшения качества распределения добавок по объему полиолефиновой матрицы; антимикробные добавки/биоциды, используемые для подавления роста и развития на поверхности материала таких микроорганизмов, как бактерии, грибки и плесень, а также полые стеклянные шарики/вспенивающие добавки, которые используются для уменьшения плотности материалов.

Третье направление развития имеет особое значение с точки зрения разработки композитов на основе полиолефинов, которые не наносят вреда окружающей среде, могут подвергаться вторичной переработке (рециклингу), являются возобновляемыми и могут многократно использоваться. В качестве примера можно привести модифицирование полиолефинов (в особенности ПЭ, ПП и СКЭПД) введением биоразлагаемых добавок, например, волокон льна, джута, шелка, шерсти, хлопка, кенафа, кашемира, сизаля, волокон бамбука, конопли, кокоса, китайской крапивы, жмыха, манильской пеньки, кукурузного крахмала, тапиоки и саго с целью получения так называемых «экокомпозитов» или «зеленых» композитов. Среди «экокомпозитов» наиболее широкое применение получили композиционные материалы на основе полиолефинов и древесной муки/волокон.

Перспективной задачей в области разработки композитов на основе полиолефинов с биоразлагаемыми добавками является усовершенствование адгезии между добавками и полиолефиновой матрицей, а также улучшение качества распределения добавок в объеме полиолефиновой матрицы. Две эти задачи могут решаться за счет использования связующих агентов, а также за счет применения химической обработки биоразлагаемых добавок. Помимо возможности вторичной переработки и потенциальной биодеструкции «экокомпозиты» обладают и другими преимуществами по сравнению с традиционными материалами. Как правило, подобные композиты имеют меньшую стоимость, поскольку такие натуральные добавки зачастую могут быть побочными продуктами (а иногда и отходами) крупных предприятий. С точки зрения процесса переработки такие добавки менее абразивные и не повреждают перерабатывающее оборудование, кроме того, они не представляют опасности для организма человека при их вдыхании, в отличие, скажем, от стекловолокна. Как правило, экокомпозиты обладают хорошими тепло- и звукоизоляционными свойствами. И наконец, зеленые композиты характеризуются более низкой плотностью по сравнению с композитами на основе полиолефинов с минеральными наполнителями. При этом при правильном выборе связующего и технологических добавок из подобных композитов удастся получать изделия с хорошими механическими характеристиками и эстетичным внешним видом.

Четвертой тенденцией развития полиолефиновых композитов является увеличение степени использования новейших методов переработки, в особенности при переработке полиолефиновых нанокомпозитов. Например, в настоящее время все интенсивнее используются сверхкритические жидкости (например, сверхкритический диоксид углерода и азотсодержащие газы), например, в качестве диспергаторов с целью улучшения распределения и расслоения наноразмерных глинистых частиц, либо с целью уменьшения плотности получаемого композита. Кроме того, для расслоения наноразмерных глинистых частиц в процессе получения нанокомпозита на основе полиолефина и слоистой глины зачастую используется ультразвук. Для расслоения слоистых глинистых частиц иногда используется также метод твердофазной переработки под действием сдвиговых напряжений.

В заключение стоит отметить, что интерес к композитам на основе полиолефинов растет и продолжит увеличиваться в будущем, поскольку в настоящее время очень интенсивно разрабатываются новые типы полиолефинов, а также развиваются сферы применения таких материалов.

Перечень условных обозначений

АСМ	Атомно-силовая микроскопия
БК	Бутилкаучук
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
ЭД	Электронная дифракция
СКЭПД	Сополимер этилена, пропилена и диенового мономера
СКЭП	Сополимер этилена и пропилена (этилен-пропиленовый каучук)
СЭВА	Сополимер этилена и винилацетата
СЭВС	Сополимер этилена и винилового спирта
ИКФП	ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье
ПЭВП	Полиэтилен высокой плотности
ЖКП	Жидкокристаллический полимер
ПЭНП	Полиэтилен низкой плотности
ЛПЭНП	Линейный полиэтилен низкой плотности
ПЭСП	Полиэтилен средней плотности
НБК	Нитрил-бутадиеновый каучук (нитрильный каучук)
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс
НК	Натуральный каучук
ПА	Полиамид
ПА-12	Полиамид-12
ПА-6	Полиамид-6
ПА-6,6	Полиамид-6,6
ПБ	Полибутен-1
ПБТФ	Полибутилентерефталат
ПК	Поликарбонат
ПКЛ	Поликапролактон
ПЭ	Полиэтилен
ПЭН	Полиэтиленнафталат
ПЭТФ	Полиэтилентерефталат
ПИБ	Полиизобутилен
МПС	Микроскопия в поляризованном свете
ПММА	Полиметилметакрилат
ПМП	Полиметилпентен-1
ПП	Полипропилен
иПП	Изотактический полипропилен
сПП	Синдиотактический полипропилен
аПП	Атактический полипропилен
ПОЭ	Полиолефиновый эластомер
ПДФЭ	Поли(2,6-диметил-1,4-фениленэфир)
ПФО	Полифениленоксид
ПФС	Полифениленсульфид
ПС	Полистирол
ПТТФ	Политриметилентерефталат
ПВХ	Поливинилхлорид
САН	Сополимер стирола и акрилонитрила

СБ	Сополимер стирола и бутадиена (синтетический каучук)
СКС	Сополимер стирола и бутадиена, бутадиен-стирольный каучук, синтетический каучук стирольный
СБС	Сополимер стирола, бутадиена и стирола
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
СЭБДС	Сополимер стирола, этилена, бутадиена и стирола
СЭП	Сополимер стирола, этилена и пропилена
СЭПС	Сополимер стирола, этилена, пропилена и стирола
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
ТЭП	Термоэластопласты, термопластичные эластомеры
ТПО	Термопластичные полиолефины (полиолефиновые термоэластопласты)
ТПУ	Термопластичные полиуретаны (полиуретановые термоэластопласты)
ТПВ	Термопластичный вулканизат
ЭФПТ	Элюционное фракционирование при повышении температуры
СВМПЭ	Сверхвысокомолекулярный полиэтилен
ПЭНП	Полиэтилен сверхнизкой плотности
ПЭОНП	Полиэтилен очень низкой плотности
РДА	Рентгено-дифракционный анализ
РРИ	Рассеяние рентгеновского излучения

Литература

1. M. Gahleitner, Prog. Polym. Sci., 26, 895 (2001).
2. J.L. White, Polyolefins, Hanser Gardener, Munich, 2005.
3. N. Pasquini (ed.), Polypropylene Handbook, Gardener, Munich, 2005.
4. G.K. Harutun (ed.), Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Marcel Dekker, New York, 2003.
5. C. Vasile (ed.), Handbook of Polyolefins, Marcel Dekker, New York, 2000.
6. A.J. Peacock (ed.), Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications, Marcel Dekker, New York, 2000.
7. O. Olagoke, Handbook of Thermoplastics, Marcel Dekker, New York, 1997.
8. E.P. Moore (ed.), Polypropylene Handbook, Hanser, Munich, 1996.
9. J. Karger-Kocsis (ed.), Polypropylene: Structure, Blends, and Composites, Chapman & Hall, 1995.
10. G.K. Harutun (ed.), Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Marcel Dekker, New York, 2003.
11. C. Vasile and A.K. Kulshreshtha (eds.), Handbook of Polymer Blends and Composites, Rapra Technology Limited, 2003.
12. T. Araki, Q. Tran-Cong, and M. Shibayama (eds.), Structure and Properties of Multi-Phase Polymeric Materials, Marcel Dekker, New York, 1998.
13. I.S. Miles and S. Rostani (eds.), Multi-Component Polymer Systems, Longman Scientific, Essex, 1992.
14. J. Manson and L.H. Sperling (eds.), Polymer Blends and Composites, Plenum Press, New York, 1976.
15. Sz. Molnár, B. Pukánszky, C.O. Hammer, and F.H.J. Maurer, Polymer, 41, 1529 (2000).
16. M. Mucha, J. Marszałek, and A. Fidrych, Polymer, 41, 4137 (2000).

17. X. Liu and Q. Wu, *Polymer*, 42, 10013 (2001).
18. K.H. Wang, M.H. Choi, C.M. Koo, Y.S. Choi, and I.J. Chung, *Polymer*, 42, 9819 (2001).
19. P.H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa, and A. Usuki, *Polymer*, 42, 9633 (2001).
20. X. Liu, Q. Wu, L. A. Berglund, J. Fan, and Z. Qi, *Polymer*, 42, 8235 (2001).
21. T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, K. Groth, R. Harris, K. Butler, J. Shields, S. Kharchenko, and J. Douglas, *Polymer*, 45, 4227 (2004).
22. S. Hotta and D.R. Paul, *Polymer*, 45, 7639 (2004).
23. K.-M. Jäger and S.S. Eggen, *Polymer*, 45, 7681 (2004).
24. W.J. Choi and S.C. Kim, *Polymer*, 45, 2393 (2004).
25. R. Nowacki, B. Monasse, E. Piorkowska, A. Galeski, and J.M. Haudin, *Polymer*, 45, 4877 (2004).
26. M. Zanetti and L. Costa, *Polymer*, 45, 4367 (2004).
27. R. Toth, A. Coslanich, M. Ferrone, M. Fermeglia, S. Pricl, S. Miertus, and E. Chiellini, *Polymer*, 45, 8075 (2004).
28. H. Li, X. Zhang, Y. Duan, D. Wang, L. Li, and S. Yan, *Polymer*, 45, 8059 (2004).
29. J.H. Kim, C.M. Koo, Y.S. Choi, K.H. Wang, and I.J. Chung, *Polymer*, 45, 7719 (2004).
30. J.A. Lee, M. Kontopoulou, and J.S. Parent, *Polymer*, 45, 6595 (2004).
31. G. Galgali, S. Agarwal, and A. Lele, *Polymer*, 45, 6059 (2004).
32. Q.X. Zhang, Z.-Z. Yu, X.-L. Xie, and Y.-W. Mai, *Polymer*, 45, 5985 (2004).
33. J.K. Mishra, K.-J. Hwang, and C.-S. Ha, *Polymer*, 46, 1995 (2005).
34. T.E. Chang, L.R. Jensen, A. Kisliuk, R.B. Pipes, R. Pyrz, and A.P. Sokolov, *Polymer*, 46, 439 (2005).
35. A. Lazzeri, S.M. Zabarjad, M. Pracella, K. Cavalier, and R. Rosa, *Polymer*, 46, 827 (2005).
36. L. Wang and J. Sheng, *Polymer*, 46, 6243 (2005).
37. A. Ranade, K. Nayak, D. Fairbrother, and N.A. D'Souza, *Polymer*, 46, 7323 (2005).
38. T.Z. Sen, M.A. Sharaf, J.E. Mark, and A. Kloczkowski, *Polymer*, 46, 7301 (2005).
39. S. Pavliková, R. Thomann, P. Reichert, R. Mülhaupt, A. Marciničín, and E. Borsig, *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 604 (2003).
40. Thomas S. Ellis and Joseph S. D'Angelo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 1639 (2003).
41. M.A. López Manchado, M. Arroyo, J. Biagiotti, and J.M. Kenny, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 2170 (2003).
42. N.E. Marcovich, and M.A. Villar, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 2775 (2003).
43. I.L. Dubnikova, S.M. Berezina, and A.V. Antonov, *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 1917 (2004).
44. S.-Y. Gu, J. Ren, and Q.-F. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 2427 (2004).
45. I. Šmit, V. Musil, and I. Švab, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 4072 (2004).
46. G. Liang, J. Xu, S. Bao, and W. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 3974 (2004).
47. Z. Lin, Y. Qiu, and K. Mai, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 3899 (2004).
48. Y. Geng, K. Li, and J. Simonsen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 3667 (2004).
49. J. Yun and A. I. Isayev, *J. Appl. Polym. Sci.*, 92, 132 (2004).
50. S. Mehta, F.M. Mirabella, K. Rufener, and A. Bafna, *J. Appl. Polym. Sci.*, 92, 928 (2004).
51. M. Abdouss, N.S. Sanjani, F. Azizinejad, and M. Shabani, *J. Appl. Polym. Sci.*, 92, 2871 (2004).
52. W. Li, Y.D. Huang, and S.J. Ahmadi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 440 (2004).
53. K. Motha, U. Hippi, K. Hakala, M. Peltonen, V. Ojanperä, B. Löfgren, and J. Seppälä, *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 1094 (2004).
54. S. Xie, S. Zhang, and F. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 1018 (2004).
55. D. Arencón, J.I. Velasco, M.A. Rodríguez-Pérez, and J.A. de Saja, *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 1841 (2004).
56. N.M. Stark and L.M. Matuana, *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 2263 (2004).
57. M. Öksüz and H. Yildirim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 96, 1126 (2005).

58. F.P. La Mantia, M. Morreale, and Z.A. Mohd Ishak, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 1906 (2005).
59. N. Sombatsompop, C. Yotinwattanakumtorn, and C. Thongpin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 475 (2005).
60. Y. Chen and H. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 1553 (2005).
61. J. Ma, S. Zhang, Z. Qi, G. Li, and Y. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1978 (2002).
62. W. Xu, G. Liang, W. Wang, S. Tang, P. He, and W.-P. Pan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 3225 (2003).
63. C.H. Hing, Y.B. Lee, J.W. Bae, J.Y. Jho, B.U. Nam, G.J. Nam, and K.J. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 2375 (2005).
64. J. González, C. Albano, M. Ichazo, and B. Díaz, *Eur. Polym. J.*, **38**, 2465 (2002).
65. J.M. García-Martínez, O. Laguna, S. Areso, and E. P. Collar, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1583 (2002).
66. D. García-López, O. Picazo, J.C. Merino, and J.M. Pastor, *Eur. Polym. J.*, **39**, 945 (2003).
67. J. Morawiec, A. Pawlak, M. Slouf, A. Galeski, E. Piorkowska, and N. Krasnikowa, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1115 (2005).
68. W.S. Chow, A. Abu Baker, Z.A. Mohd Ishak, J. Karger-Kocsis, and U.S. Ishiaku, *Eur. Polym. J.*, **41**, 687 (2005).
69. D.H. Kim, J.U. Park, K.H. Ahn, and S.J. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 388 (2003).
70. J.-Z. Liang, *Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 714 (2001).
71. W. Xu, M. Ge, and P. He, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **40**, 408 (2001).
72. W. Thongruang, C.M. Balik, and R.J. Spontak, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **40**, 1013 (2002).
73. K.H. Wang, M.H. Choi, C.M. Koo, M. Xu, I.J. Chung, M.C. Jang, S.W. Choi, and H.H. Song, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **40**, 1454 (2002).
74. S.D. Wanjale and J.P. Jog, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **41**, 1014 (2002).
75. S.C. Tjong and Y.Z. Meng, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **41**, 1476 (2003).
76. Gi. Gorrasi, L. Tammaro, M. Tortora, V. Vittoria, D. Kaempfer, P. Reichert, and R. Mülhaupt, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **41**, 1798 (2003).
77. J. Weng, R.H. Olley, D.C. Bassett, and P. Jääskeläinen, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **41**, 2342 (2003).
78. H. Nakajima, K. Yamada, Y. Iseki, S. Hosoda, A. Hanai, Y. Oumi, T. Teranishi, and T. Sano, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **41**, 3324 (2003).
79. Y. Song, Q. Zheng, and X.-S. Yi, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **42**, 1212 (2003).
80. L. Zhang, C. Li, and R. Huang, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **42**, 1656 (2003).
81. W. Zheng, X. Lu, C. L. Toh, T. H. Zheng, and C. He, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **42**, 1810 (2003).
82. M. Feng, F. Gong, C. Zhao, G. Chen, S. Zhang, M. Yang, and C.C. Han, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **42**, 3428 (2004).
83. F.-C. Chiu, S.-M. Lai, J.-W. Chen, and P.-H. Chu, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **42**, 4139 (2004).
84. S. Mishra, S.H. Sonawane, and R.P. Singh, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **43**, 107 (2004).
85. S.C. Tjong and S.P. Bao, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **43**, 253 (2004).
86. J. Yin, S. Wang, Y. Zhang, and Y. Zhang, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **43**, 1914 (2005).
87. N. Ristolainen, U. Vainio, S. Paavola, M. Torkkeli, R. Serimaa, and J. Seppälä, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **43**, 1892 (2005).
88. K. Wang, S. Liang, Q. Zhang, R. Du, and Q. Fu, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **43**, 2005 (2005).
89. A. Fina, D. Tabuani, A. Frache, and G. Camino, *Polymer*, **46**, 7855 (2005).
90. R. Uotila, U. Hippi, S. Paavola, and J. Seppälä, *Polymer*, **46**, 7923 (2005).
91. T. McNally, P. Pötschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, S.E.J. Bell, G.P. Brennan, D. Bein, P. Lemoine, and J.P. Quinn, *Polymer*, **46**, 8222 (2005).
92. E.M. Benetti, V. Causin, C. Marega, A. Marigo, G. Ferrara, A. Ferraro, M. Consalvi, and F. Fantinel, *Polymer*, **46**, 8275 (2005).

93. H. Qin, S. Zhang, C. Zhao, G. Hu, and M. Yang, *Polymer*, 46, 8386 (2005).
94. M. Modesti, A. Lorenzetti, D. Bon, and S. Besco, *Polymer*, 46, 10237 (2005).
95. V.G. Gregoriou, G. Kandiloiti, and S.T. Bollas, *Polymer*, 46, 11340 (2005).
96. A. Kelarakis, K. Yoon, R.H. Somani, X. Chen, B.S. Hsiao, and B. Chu, *Polymer*, 46, 11591 (2005).
97. F.-C. Chiu, S.-M. Lai, Y.-L. Chen, and T.-H. Lee, *Polymer*, 46, 11600 (2005).
98. F. Perrin-Sarazin, M.-T. Ton-That, M.N. Bureau, and J. Denault, *Polymer*, 46, 11624 (2005).
99. H.-S. Lee, P.D. Fasulo, W.R. Rodgers, and D.R. Paul, *Polymer*, 46, 11673 (2005).
100. K. Chrissopoulou, I. Altintzi, S.H. Anastasiadis, E.P. Giannelis, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, and N. Theophilou, *Polymer*, 46, 12440 (2005).
101. M. Sedláčková, I. Lacík, and I. Chodák, *Macromol. Symp.*, 170, 157 (2001).
102. O. Benevolenski and J. Karger-Kocsis, *Macromol. Symp.*, 170, 165 (2001).
103. C.M. Liauw, V. Khunova, G.C. Lees, and R.N. Rethon, *Macromol. Symp.*, 170, 205 (2001).
104. M. Omastová, J. Prokeš, S. Podhradská, and I. Chodák, *Macromol. Symp.*, 170, 231 (2001).
105. R. Sciamanna, G. Arribas, C. Albano, V. Merola, and C. Pacheco, *Macromol. Symp.*, 176, 31 (2001).
106. E. Passaglia, W. Bertuccelli, and F. Ciardelli, *Macromol. Symp.*, 176, 299 (2001).
107. N. Abbacha and S. Fellahi, *Macromol. Symp.*, 178, 131 (2002).
108. U. Wagenknecht, B. Kretschmar, and G. Reinhardt, *Macromol. Symp.*, 194, 207 (2003).
109. D. Arencón, M. L. MasPOCH, and J. I. Velasco, *Macromol. Symp.*, 194, 225 (2003).
110. X. Almeras, M. Le Bras, F. Poutch, S. Bourbigot, G. Marosi, and P. Anna, *Macromol. Symp.*, 198, 435 (2003).
111. P. Anna, E. Zimonyi, A. Márton, A. Szép, Sz. Matkó, S. Keszei, Gy. Bertalan, and Gy. Marosi, *Macromol. Symp.*, 202, 245 (2003).
112. Sz. Matkó, P. Anna, Gy. Marosi, A. Szép, S. Keszei, T. Czigány, and K. Pölöskei, *Macromol. Symp.*, 202, 255 (2003).
113. A. Korakianiti, V. Papaefthimiou, T. Daflou, S. Kennou, and V.G. Gregoriou, *Macromol. Symp.*, 205, 71 (2004).
114. J.I. Velasco, M. Ardanuy, L. Miralles, S. Ortiz, M.L. MasPOCH, M. Sánchez-Soto, and O. Santana, *Macromol. Symp.*, 221, 63 (2005).
115. Z.M. Wang, H. Han, and T.C. Chung, *Macromol. Symp.*, 225, 113 (2005).
116. K.C. Cole, F. Perrin-Sarazin, and G. Dorval-Douville, *Macromol. Symp.*, 230, 1 (2005).
117. D.N. Bikiaris, A. Vassiliou, E. Pavlidou, and G.P. Karayannidis, *Eur. Polym. J.*, 41, 1965 (2005).
118. K. Renner, M.S. Yang, J. Móczó, H.J. Choi, and B. Pukánszky, *Eur. Polym. J.*, 41, 2520 (2005).
119. J.-T. Xu, Q. Wang, and Z.-Q. Fan, *Eur. Polym. J.*, 41, 3011 (2005).
120. Y.W. Leong, M.B. Abu Bakar, Z.A. Mohd. Ishak, and A. Ariffin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 98, 413 (2005).
121. C.H. Hong, Y.B. Lee, J.W. Bae, J.Y. Jho, B.U. Nam, and T.W. Hwang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 98, 427 (2005).
122. M. Tajvidi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 98, 665 (2005).
123. J. Yin, Y. Zhang, and Y. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 98, 957 (2005).
124. J. Yang, Y. Lin, J. Wang, M. Lai, J. Li, J. Liu, X. Tong, and H. Cheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, 98, 1087 (2005).
125. L.W. Jang, E.S. Kim, H.S. Kim, and J.-S. Yoon, *J. Appl. Polym. Sci.*, 98, 1229 (2005).
126. Y.-J. Wang, Y. Pan, X.-W. Zhang, and K. Tan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 98, 1344 (2005).
127. Y. Li, S. Wang, Y. Zhang, and Y. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 98, 1142 (2005).
128. T. Baouz and S. Fellahi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 98, 1748 (2005).
129. Y. Song and Q. Zheng, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 43, 2484 (2005).
130. M.M. Dudkina, A.V. Tenkovtsev, D. Pospiech, D. Jehnichen, L. Häubler, and A. Leuteritz, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 43, 2493 (2005).

131. J.-Y. Wu, T.-M. Wu, W.-Y. Chen, S.-J. Tsai, W.-F. Kuo, and G.-Y. Chang, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **43**, 3242 (2005).
132. H. Zhao and R.K.Y. Li, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **43**, 3652 (2005).
133. H. Qin, S. Zhang, C. Zhao, and M. Yang, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **43**, 3713 (2005).
134. M. Sarno, G. Gorrasi, D. Sannino, A. Sorrentino, P. Ciambelli, and V. Vittoria, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1963 (2004).
135. J.-T. Xu, Y.-Q. Zhao, Q. Wang, and Z.-Q. Fan, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 620 (2005).
136. M.A. Osman and J.E.P. Rupp, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 880 (2005).
137. Z. Wang, G. Li, G. Xie, and Z. Zhang, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 258 (2005).
138. H. Nitz, P. Reichert, H. Römling, and R. Mülhaupt, *Macromol. Mater. Eng.*, **276/277**, 51 (2000).
139. C.M. Liauw, V. Khunová, G.C. Lees, and R.N. Rethon, *Macromol. Mater. Eng.*, **279**, 34 (2000).
140. S. Houshyar and R.A. Shanks, *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 599 (2003).
141. V. Hristov and S. Vasileva, *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 798 (2003).
142. Y. Tang, Y. Hu, R. Zhang, Z. Wang, Z. Gui, Z. Chen, and W. Fan, *Macromol. Mater. Eng.*, **289**, 191 (2004).
143. X. Su, Y. Hua, J. Qiao, Y. Liu, X. Zhang, J. Gao, Z. Song, F. Huang, and M. Zhang, *Macromol. Mater. Eng.*, **289**, 275 (2004).
144. M.-K. Seo and S.-J. Park, *Macromol. Mater. Eng.*, **289**, 368 (2004).
145. M.E. Malainine, M. Mahrouz, and A. Dufresne, *Macromol. Mater. Eng.*, **289**, 855 (2004).
146. S. Houshyar, R.A. Shanks, and A. Hodzic, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 45 (2005).
147. W.S. Chow, Z.A. Mohd Ishak, and J. Karger-Kocsis, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 122 (2005).
148. X. Zhang and L.C. Simon, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 573 (2005).
149. L. Shavit-Hadar, R.L. Khalfin, Y. Cohen, and D.M. Rein, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 653 (2005).
150. X. Gao, L.-X. Mao, R.-G. Jin, L.-Q. Zhang, and M. Tian, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 899 (2005).
151. R. Ozisik, J. Zheng, P.J. Dionne, C.R. Picu, and E.D. von Meerwall, *J. Chem. Phys.*, **123**, 134901-8 (2005).
152. T. Kairn, P.J. Daivis, I. Ivanov, and S.N. Bhattacharya, *J. Chem. Phys.*, **123**, 194905-7 (2005).
153. G. Galgali, C. Ramesh, and A. Lele, *Macromolecules*, **34**, 852 (2001).
154. C.M. Koo, H.T. Ham, S.O. Kim, K.H. Wang, I.J. Chung, D.-C. Kim, and W.-C. Zin, *Macromolecules*, **35**, 5116 (2002).
155. L.A. Utracki and R. Simha, *Macromolecules*, **37**, 10123 (2004).
156. P.J. Dionne, R. Ozisik, and C.R. Picu, *Macromolecules*, **38**, 9351 (2005).
157. J.Z. Liang, R.K.Y. Li, and S.C. Tjong, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 2105 (2000).
158. Y. Obata, T. Sumitomo, T. Ijitsu, M. Matsuda, and T. Nomura, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 408 (2001).
159. K.-N. Kim, H. Kim, and J.-W. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 1963 (2001).
160. M.J. Oliveira, C.A. Bernardo, and D.A. Hemsley, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 146 (2002).
161. R. Joseph, W.J. McGregor, M.T. Martyn, K.E. Tanner, P.D. Coates, and W. Bonfield, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 326 (2002).
162. A.J. Nuñez, J.M. Kenny, M.M. Reboredo, M.I. Aranguren, and N.E. Marcovich, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 733 (2002).
163. S.-B. Kwak and J.-D. Nam, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1674 (2002).
164. G.J. Lee, M.G. Han, S.C. Chung, K.D. Suh, and S.S. Im, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1740 (2002).
165. S. Hambir, N. Bulakh, and J.P. Jog, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1800 (2002).
166. P. Maiti, P.H. Nam, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa, and A. Usuki, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1864 (2002).
167. P.H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotaka, T. Nakayama, M. Takada, M. Ohshima, A. Usuki, N. Hasegawa, and H. Okamoto, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1907 (2002).

168. S.I. Farid, M.T. Kortschot, and J.K. Spelt, *Polym. Eng. Sci.*, 42, 2336 (2002).
169. Y. Zhou and P.K. Mallick, *Polym. Eng. Sci.*, 42, 2449 (2002).
170. Y. Zhou and P.K. Mallick, *Polym. Eng. Sci.*, 42, 2461 (2002).
171. M.Q. Zhang, M.Z. Rong, H.B. Zhang, and K. Friedrich, *Polym. Eng. Sci.*, 43, 490 (2003).
172. J. Biagiotti, M.A. López-Manchado, M. Arroyo, and J.M. Kenny, *Polym. Eng. Sci.*, 43, 1031 (2003).
173. C.Y. Lew, W.R. Murphy, and G.M. McNally, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1027 (2004).
174. P.D. Fasulo, W.R. Rodgers, R.A. Ottaviani, and D.L. Hunter, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1036 (2004).
175. M. Mehrabzadeh and M.R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1152 (2004).
176. T.G. Gopakumar and D.J.Y.S. Pagé, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1162 (2004).
177. J.G. Ryu, H. Kim and J.W. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1198 (2004).
178. M. Kato, M. Matsushita, and K. Fukumori, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1205 (2004).
179. M.-T. Ton-That, F. Perrin-Sarazin, K.C. Cole, M.N. Bureau, and J. Denault, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1212 (2004).
180. J.J. Strebel, F. Mirabella, C. Blythe, and T. Pham, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1588 (2004).
181. A.J. Nuñez, N.E. Marcovich, and M.I. Aranguren, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1594 (2004).
182. A. Dasari, R.D.K. Misra, and J. Rohrmann, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1738 (2004).
183. Y. Zhong and D.D. Kee, *Polym. Eng. Sci.*, 45, 469 (2005).
184. C.G. Ma, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, K. Friedrich, *Polym. Eng. Sci.*, 45, 529 (2005).
185. M. Rezaei, N.G. Ebrahimi, and M. Kontopoulou, *Polym. Eng. Sci.*, 45, 678 (2005).
186. N. Ristolainen, U. Hipp, J. Seppälä, A. Nykänen, and J. Ruokolainen, *Polym. Eng. Sci.*, 45, 1568 (2005).
187. M. Zheng and H. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 1635 (2004).
188. J. Zhou and F. Yan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, 948 (2004).
189. K.J. Yao, M. Song, D.J. Hourston, and D.Z. Luo, *Polymer*, 43, 1020 (2002).
190. L. Százdí, B. Pukánszky Jr., E. Földes, and B. Pukánszky, *Polymer*, 46, 8010 (2005).
191. M.A. Osman, J.E.P. Rupp, and U.W. Suter, *Polymer*, 46, 8209 (2005).
192. N.M. Stark, L.M. Matuana, and C.M. Clemons, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, 1021 (2004).
193. F. Abd-El Salam, M.H. Abd-El Salam, M.T. Mostafa, M.R. Nagy, and M.I. Mohamed, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 1539 (2003).
194. W. Xu, G. Liang, W. Wang, S. Tang, P. He, and W.-P. Pan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, 3093 (2003).
195. F.R. Costa, M. Abdel-Goad, U. Wagenknecht, and G. Heinrich, *Polymer*, 46, 4447 (2005).
196. P. Ghosh and A. Chakrabarti, *Eur. Polym. J.*, 36, 607 (2000).
197. P.J. Dionne, R. Ozisik, and C.R. Picu, *Macromolecules*, 38, 9351 (2005).
198. R. Ozisik, J. Zheng, P.J. Dionne, C.R. Picu, and E.D. von Meerwall, *J. Chem. Phys.*, 123, 134901 (2005).
199. F.G. Torres and M.L. Cubillas, *Polym. Test.*, 24, 694 (2005).
200. S.C.S. Teixeira, M.M. Moreira, A.P. Lima, L.S. Santos, B.M. da Rocha, E.S. de Lima, R.A.A.F. da Costa, A.L.N. da Silva, M.C.G. Rocha, and F.M.B. Coutinho, *Polym. Test.*, 24, 983 (2005).
201. M.C.G. Rocha, A.H.M.F.T. Silva, F.M.B. Coutinho, and A.L.N. Silva, *Polym. Test.*, 24, 1049 (2005).
202. D. Nai-Xiu, Z. Mao-Sheng, and W. Peng-Xiang, *Polym. Test.*, 24, 635 (2005).
203. W. Yang, Z.-Y. Liu, G.-F. Shan, Z.-M. Li, B.-H. Xie, and M.-B. Yang, *Polym. Test.*, 24, 490 (2005).
204. G. Gong, B.-H. Xie, W. Yang, Z.-M. Li, W. Zhang, and M.-B. Yang, *Polym. Test.*, 24, 410 (2005).
205. J. Sharif, W.M.Z.W. Yunus, K.Z. Hj. M. Dahlan, and M.H. Ahmad, *Polym. Test.*, 24, 211 (2005).
206. H. Yan, K. Sun, Y. Zhang, and Y. Zhang, *Polym. Test.*, 24, 32 (2005).
207. R. Dangtungee, J. Yun, and P. Supaphol, *Polym. Test.*, 24, 2 (2005).
208. V.N. Hristov, R. Lach, and W. Grellman, *Polym. Test.*, 23, 581 (2004).
209. D. Nai-Xiu and Z. Mao-Sheng, *Polym. Test.*, 23, 523 (2004).

210. H. Zheng, Y. Zhang, Z. Peng, and Y. Zhang, *Polym. Test.*, 23, 217 (2004).
211. S. Cabral-Fonseca, M.C. Paiva, J.P. Nunes, and C.A. Bernardo, *Polym. Test.*, 22, 907 (2003).
212. H.M. da Costa, T.A.S. Abrantes, R.C.R. Nunes, L.L.Y. Visconte, and C.R.G. Furtado, *Polym. Test.*, 22, 769 (2003).
213. J. Li, C. Zhou and W. Gang, *Polym. Test.*, 22, 217 (2003).
214. H.G.B. Premalal, H. Ismail, and A. Baharin, *Polym. Test.*, 21, 833 (2002).
215. S.-S. Choi, *Polym. Test.*, 21, 741 (2002).
216. H. Ismail, M.R. Edyham, and B. Wirjosentono, *Polym. Test.*, 21, 139 (2002).
217. H. Ismail and S.M. Nasir, *Polym. Test.*, 20, 819 (2001).
218. H. Ismail, Z. Ahmad, and Z.A. Mohd. Ishak, *Polym. Test.*, 20, 607 (2001).
219. H. Ismail, J.M. Nizam, and H.P.S. Abdul Khalil, *Polym. Test.*, 20, 125 (2001).
220. S. Siriwardena, H. Ismail, and U.S. Ishiaku, *Polym. Test.*, 20, 105 (2001).
221. N. Sombatsompop and W. Chaiwattanpipat, *Polym. Test.*, 19, 713 (2000).
222. T.H.S. Costa, D.L. Carvalho, D.C.S. Souza, F.M.B. Coutinho, J.C. Pinto, and B.V. Kokta, *Polym. Test.*, 19, 419 (2000).
223. H. Ismail and H. Anuar, *Polym. Test.*, 19, 349 (2000).
224. J.Z. Liang, R.K.Y. Li, and S.C. Tjong, *Polym. Test.*, 19, 213 (2000).
225. L. Wei, T. Tang, and B. Huang, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 42, 941 (2004).
226. Y. Tang, Y. Hu, B. Li, L. Liu, Z. Wang, Z. Chen, and W. Fan, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 42, 6163 (2004).
227. H. Ismail, Suryadiansyah, and B. Azhari, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 44, 1657 (2005).
228. S. Wu, Q. Ran, and Z. Liu, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 44, 1467 (2005).
229. M.J. Miah, F. Ahmed, A. Hossain, and A.H. Khan, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 44, 1443 (2005).
230. A.P. Gupta, U.K. Saroop, and M. Verma, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 43, 937 (2004).
231. N. Othman, H. Ismail, and M. Jaafar, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 43, 713 (2004).
232. A.A. Abd El-Hakim, A.S. Badran, and H.A. Essawy, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 43, 555 (2004).
233. H. Ismail and R. Nordin, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 43, 285 (2004).
234. H. Li and M.M. Sain, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 42, 853 (2003).
235. F. Petraru, M. Popa, and R. Tudose, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 42, 555 (2003).
236. J.K. Sameni, S.H. Ahmad, and S. Zakaria, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 42, 345 (2003).
237. A.P. Gupta, U.K. Saroop, G.S. Jha, and M. Verma, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 42, 297 (2003).
238. F. Petraru, M. Popa, and R. Tudose, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 41, 877 (2002).
239. H. Ismail, R. Nordin, and A.Md. Noor, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 41, 847 (2002).
240. S.N. Maiti, B.H. Lopez, and M.N. Ibrahim, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 41, 663 (2002).
241. S. Siriwardena, H. Ismail, and U.S. Ishiaku, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 41, 419 (2002).
242. Q. Wang, H. Chen, and Y. Liu, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 41, 215 (2002).
243. F. Petraru, R. Tudose, and M. Popa, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 40, 653 (2001).
244. S. Siriwardena, H. Ismail, and U.S. Ishiaku, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 40, 519 (2001).
245. H. Ismail and L. Mega, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 40, 463 (2001).
246. K. Premphet and P. Horanont, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 40, 235 (2001).
247. F. Petraru, M. Popa, and R. Tudose, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 40, 145 (2001).
248. T.Q. Li and R.K.Y. Li, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 40, 1 (2001).
249. M.B. Andreeva, T.N. Novotortzeva, E.V. Kalugina, V.A. Tochin, L.N. Gurinovich, T.I. Andreeva, I.G. Kalinina, K.Z. Gumargalieva, and G.E. Zaikov, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 39, 513 (2000).
250. F. Petraru, M. Popa, and R. Tudose, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 39, 469 (2000).

251. M.N. Ismail, G.M. Turky, and A.M.A. Nada, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 39, 249 (2000).
252. J.B. Naik and S. Mishra, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 44, 687 (2005).
253. S.H. Ismail and A. Abu Bakar, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 44, 863 (2005).
254. M.A. Hassan, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 43, 1487 (2004).
255. S. Morlat-Therias, B. Mailhot, J.-L. Gardette, C. Da Silva, B. Haidar, and A. Vidal, *Polym. Degrad. Stabil.*, 90, 78 (2005).
256. F.G. Ramos Filho, T.J.A. Mélo, M.S. Rabello, and S.M.L. Silva, *Polym. Degrad. Stabil.*, 89, 383 (2005).
257. L. Yu, W. Wang, and W. Xiao, *Polym. Degrad. Stabil.*, 86, 69 (2004).
258. N.S. Allen, J.M. Pena, M. Edge, and C.M. Liauw, *Polym. Degrad. Stabil.*, 67, 563 (2000).
259. N.M. Stark and L.M. Matuana, *Polym. Degrad. Stabil.*, 86, 1 (2004).
260. H. Qin, S. Zhang, C. Zhao, M. Feng, M. Yang, Z. Shu, and S. Yang, *Polym. Degrad. Stabil.*, 85, 807 (2004).
261. M. Zanetti, P. Bracco, and L. Costa, *Polym. Degrad. Stabil.*, 85, 657 (2004).
262. A.B. Shehata, *Polym. Degrad. Stabil.*, 85, 577 (2004).
263. S. Su, D.D. Jiang, and C.A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stabil.*, 84, 279 (2004).
264. Y.W. Leong, M.B. Abu Bakar, Z.A. Mohd Ishak, and A. Ariffin, *Polym. Degrad. Stabil.*, 83, 411 (2004).
265. M. Sain, S.H. Park, F. Suhara, and S. Law, *Polym. Degrad. Stabil.*, 83, 363 (2004).
266. S. Su, D.D. Jiang, and C.A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stabil.*, 83, 321 (2004).
267. B. Li and J. He, *Polym. Degrad. Stabil.*, 83, 241 (2004).
268. F. Delor-Jestin, J. Lacoste, N. Barrois-Oudin, C. Cardinet, and J. Lemaire, *Polym. Degrad. Stabil.*, 67, 469 (2000).
269. B. Mailhot, S. Morlat, J.-L. Gardette, S. Boucard, J. Duchet, and J.-F. Ge' rard, *Polym. Degrad. Stabil.*, 82, 163 (2003).
270. A. Tidjani, O. Wald, M.-M. Pohl, M.P. Hentschel, and B. Schartel, *Polym. Degrad. Stabil.*, 82, 133 (2003).
271. Y. Tang, Y. Hu, L. Song, R. Zong, Z. Gui, Z. Chen, and W. Fan, *Polym. Degrad. Stabil.*, 82, 127 (2003).
272. H. Qin, C. Zhao, S. Zhang, G. Chen, and M. Yang, *Polym. Degrad. Stabil.*, 81, 497 (2003).
273. D. Wang and C.A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stabil.*, 80, 171 (2003).
274. J. Zhang and C.A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stabil.*, 80, 163 (2003).
275. R.S. Rajeev, S.K. De, A.K. Bhowmick, and B. John, *Polym. Degrad. Stabil.*, 79, 449 (2003).
276. M. MirafTab, A.R. Horrocks, and J. Mwila, *Polym. Degrad. Stabil.*, 78, 225 (2002).
277. J.-P. Gibert, J.-M. Lopez Cuesta, A. Bergeret, and A. Crespy, *Polym. Degrad. Stabil.*, 67, 437 (2000).
278. Z. Wang, G. Wu, Y. Hu, Y. Ding, K. Hu, and W. Fan, *Polym. Degrad. Stabil.*, 77, 427 (2002).
279. M. Liu and A.R. Horrocks, *Polym. Degrad. Stabil.*, 75, 485 (2002).
280. V.S. Vinod, S. Varghese, and B. Kuriakose, *Polym. Degrad. Stabil.*, 75, 405 (2002).
281. L. Ferry, J.M. Lopez Cuesta, C. Chivas, G. Mac Way Hoy, and H. Dvir, *Polym. Degrad. Stabil.*, 74, 449 (2001).
282. V.M. Goldberg, N.N. Kolesnikova, N.G. Paverman, S.M. Kavun, P.E. Stott, and M.E. Gelbin, *Polym. Degrad. Stabil.*, 74, 371 (2001).
283. C.M. Liauw, N.S. Allen, M. Edge, and L. Lucchese, *Polym. Degrad. Stabil.*, 74, 159 (2001).
284. J. González, C. Albano, M. Ichazo, M. Hernández, and R. Sciamanna, *Polym. Degrad. Stabil.*, 73, 211 (2001).
285. C. Albano, J. Reyes, M. Ichazo, J. González, and M.I. Chipara, *Polym. Degrad. Stabil.*, 73, 225 (2001).
286. R. Xie, B. Qu, and K. Hu, *Polym. Degrad. Stabil.*, 313 (2001).
287. C. Albano, J. Reyes, J. González, M. Ichazo, R. Poleo, and E. Davidson, *Polym. Degrad. Stabil.*, 73, 39 (2001).
288. D. Raghavan and A. Emekalam, *Polym. Degrad. Stabil.*, 72, 509 (2001).

289. J.M. Peña, N.S. Allen, M. Edge, C.M. Liauw, I. Roberts, and B. Valange, *Polym. Degrad. Stabil.*, 70, 437 (2000).
290. J.M. Peña, N.S. Allen, M. Edge, C.M. Liauw, and B. Valange, *Polym. Degrad. Stabil.*, 72, 163 (2001).
291. C. Canaud, L.L. Yuan Visconte, M.A. Sens, and R.C.R. Nunes, *Polym. Degrad. Stabil.*, 70, 259 (2000).
292. R. Li, *Polym. Degrad. Stabil.*, 70, 135 (2000).
293. C.S. Reddy, C.K. Das, and M. Narkis, *Polym. Compos.*, 26, 806 (2005).
294. S. Zhang, D. Rodrigue, and B. Riedl, *Polym. Compos.*, 26, 731 (2005).
295. M. Drubetski, A. Siegmann, and M. Narkis, *Polym. Compos.*, 26, 454 (2005).
296. C. Mobuchon, P.J. Carreau, M.-C. Heuzey, M. Sepehr, and G. Ausias, *Polym. Compos.*, 26, 247 (2005).
297. S. Parija, S.K. Nayak, S.K. Verma, and S.S. Tripathy, *Polym. Compos.*, 25, 646 (2004).
298. M.N. Bureau and J. Denault, *Polym. Compos.*, 25, 622 (2004).
299. R. Seldén, B. Nyström, and R. Långström, *Polym. Compos.*, 25, 543 (2004).
300. V.N. Hristov, S.T. Vasileva, M. Krumova, R. Lach, and G.H. Michler, *Polym. Compos.*, 25, 521 (2004).
301. H. Kiratisaevae and W.J. Cantwell, *Polym. Compos.*, 25, 499 (2004).
302. Y. Wang and W.-C. Lee, *Polym. Compos.*, 25, 451 (2004).
303. J. Biagiotti, S. Fiori, L. Torre, M.A. López-Manchado, and J.M. Kenny, *Polym. Compos.*, 25, 26 (2004).
304. D. Trudel-Boucher, M.N. Bureau, J. Denault, and B. Fisa, *Polym. Compos.*, 24, 499 (2003).
305. A.R. Martin, F.S. Denes, R.M. Rowell, and L.H.C. Mattoso, *Polym. Compos.*, 24, 464 (2003).
306. S.C. Tjong, S.-A. Xu, and Y.W. Mai, *Polym. Compos.*, 24, 437 (2003).
307. S. Ratner, A. Weinberg, and G. Marom, *Polym. Compos.*, 24, 422 (2003).
308. L. Jian, C. Zhou, W. Gang, Y. Wei, T. Ying, and L. Qing, *Polym. Compos.*, 24, 323 (2003).
309. A. Somnuk, N. Yanumet, J.W. Ellis, B.P. Grady, and E.A. O'Rear, *Polym. Compos.*, 24, 171 (2003).
310. S.A.R. Hashmi, T. Kitano, and N. Chand, *Polym. Compos.*, 24, 149 (2003).
311. Y. Wang and W.-C. Lee, *Polym. Compos.*, 24, 119 (2003).
312. K.W. Kwok, Z.M. Gao, C.L. Choy, and X.G. Zhu, *Polym. Compos.*, 24, 53 (2003).
313. G. Toriz, F. Denes, and R.A. Young, *Polym. Compos.*, 23, 806 (2002).
314. M.A. López-Manchado, J. Biagiotti, and J.M. Kenny, *Polym. Compos.*, 23, 779 (2002).
315. R.S. Rajeev, A.K. Bhowmick, S.K. De, G.J.P. Kao, and S. Bandyopadhyay, *Polym. Compos.*, 23, 574 (2002).
316. S.E. Gwailly, M. Madani, and H.H. Hassan, *Polym. Compos.*, 23, 495 (2002).
317. S.A.R. Hashmi, T. Kitano, and N. Chand, *Polym. Compos.*, 23, 500 (2002).
318. X.L. Xie, R.K.Y. Li, S.C. Tjong, and Y.-W. Mai, *Polym. Compos.*, 23, 319 (2002).
319. C. Wang and C.-C. Chen, *Polym. Compos.*, 23, 104 (2002).
320. S.S. Tripathy, G. Levita, and L. Di Landro, *Polym. Compos.*, 22, 815 (2001).
321. T. Aurich and G. Mennig, *Polym. Compos.*, 22, 680 (2001).
322. R.J. Kuriger and M. Khairul Alam, *Polym. Compos.*, 22, 604 (2001).
323. D. Feng, D.F. Caulfield, and A.R. Sanadi, *Polym. Compos.*, 22, 506 (2001).
324. C. Saujanya and S. Radhakrishnan, *Polym. Compos.*, 22, 232 (2001).
325. C. Saujanya, S. Sainkar, and S. Radhakrishnan, *Polym. Compos.*, 22, 221 (2001).
326. S.A.R. Hashmi, T. Kitano, and N. Chand, *Polym. Compos.*, 22, 213 (2001).
327. K.B. Cheng, S. Ramakrishna, and K.C. Lee, *Polym. Compos.*, 22, 185 (2001).
328. S.-J. Liu, I.-T. Chang, and S.-W. Hung, *Polym. Compos.*, 22, 132 (2001).
329. Q. Wang, J. Gao, R. Wang, and Z. Hua, *Polym. Compos.*, 22, 97 (2001).
330. P. Panchaipetch, N.A. D'Souza, W. Brostow, A.E. Akinay, and J. Reed, *Polym. Compos.*, 22, 32 (2001).
331. R. Taipalus, T. Harmia, and K. Friedrich, *Polym. Compos.*, 21, 396 (2000).

332. E. Mäder and E. Pisanova, *Polym. Compos.*, 21, 361 (2000).
333. S.E. Barbosa, N.J. Capiati, and J.M. Kenny, *Polym. Compos.*, 21, 377 (2000).
334. F. Rahma and S. Fellahi, *Polym. Compos.*, 21, 175 (2000).
335. Y.J. Maeng, B.S. Yoon, M.H. Suh, W.B. Im, and S.H. Lee, *Polym. Compos.*, 21, 41 (2001).
336. Y. Wang and M.-J. Yu, *Polym. Compos.*, 21, 1 (2000).
337. S.H. Ryu and Y.-W. Chang, *Polym. Bull.*, 55, 385 (2005).
338. C. Albano, J. González, M. Ichazo, N. Velasco, J. Guevara, and F. La Mantia, *Polym. Bull.*, 51, 245 (2003).
339. F. Hernández-Sánchez and P.J. Herrera-Franco, *Polym. Bull.*, 45, 509 (2001).
340. J.W. Lee, Y.T. Lim, and O.O. Park, *Polym. Bull.*, 45, 191 (2000).
341. H. Lu, Y. Hu, Q. Kong, Z. Chen, and W. Fan, *Polym. Adv. Technol.*, 16, 688 (2005).
342. Z. Mlynářčiková, D. Kaempfer, R. Thomann, R. Mülhaupt, E. Borsig, and A. Marcinčin, *Polym. Adv. Technol.*, 16, 362 (2005).
343. N. Xu, W. Zhou, and W. Shi, *Polym. Adv. Technol.*, 15, 654 (2004).
344. H. Lu, Y. Hu, Q. Kong, Y. Cai, Z. Chen, and W. Fan, *Polym. Adv. Technol.*, 15, 601 (2004).
345. W. Wang, M. Fu, and B. Qu, *Polym. Adv. Technol.*, 15, 467 (2004).
346. Q. Yuan, W. Jiang, L. An, and R.K.Y. Li, *Polym. Adv. Technol.*, 15, 409 (2004).
347. Y. Tang, Y. Hu, S. Wang, Z. Gui, Z. Chen, and W. Fan, *Polym. Adv. Technol.*, 14, 733 (2003).
348. D.M. Rein, L. Vaykhansky, and Y. Chen, *Polym. Adv. Technol.*, 13, 428 (2002).
349. J. Chen and N. Tsubokawa, *Polym. Adv. Technol.*, 11, 101 (2000).
350. G. Chen, J. Lu, W. Lu, D. Wu, and C. Wu, *Polym. Int.*, 54, 1689 (2005).
351. E. Passaglia, R. Sulcis, F. Ciardelli, M. Malvaldi, and P. Narducci, *Polym. Int.*, 54, 1549 (2005).
352. S.M. Lomakin, I.L. Dubnikova, S.M. Berezina, and G.E. Zaikov, *Polym. Int.*, 54, 999 (2005).
353. P. Toro, R. Quijada, O. Murillo, and M. Yazdani-Pedram, *Polym. Int.*, 54, 730 (2005).
354. A.R.R. Menon, C.K.S. Pillai, W.S. Jin, and C. Nah, *Polym. Int.*, 54, 629 (2005).
355. W. Shao, Q. Wang, and H. Ma, *Polym. Int.*, 54, 336 (2005).
356. S. Jia, Z. Zhang, Z. Wang, X. Zhang, and Z. Du, *Polym. Int.*, 54, 320 (2005).
357. K.G. Gatos, R. Thomann, and J. Karger-Kocsis, *Polym. Int.*, 53, 1191 (2004).
358. M.A. López-Manchado, B. Herrero, and M. Arroyo, *Polym. Int.*, 53, 1766 (2004).
359. G. Kalaprasad, B. Francis, S. Thomas, C.R. Kumar, C. Pavithran, G. Groeninckx, and S. Thomas, *Polym. Int.*, 53, 1624 (2004).
360. M. Feng, F. Gong, C. Zhao, G. Chen, S. Zhang, and M. Yang, *Polym. Int.*, 53, 1529 (2004).
361. Y. Song and Q. Zheng, *Polym. Int.*, 53, 1517 (2004).
362. G. Wu, B. Wen, and S. Hou, *Polym. Int.*, 53, 749 (2004).
363. M.Z. Rong, M.Q. Zhang, S.L. Pan, B. Lehmann, and K. Friedrich, *Polym. Int.*, 53, 176 (2004).
364. S.D. Wanjale and J.P. Jog, *Polym. Int.*, 53, 101 (2004).
365. D. Martin, P. Halley, R. Truss, M. Murphy, O. Jackson, and O.-Y. Kwon, *Polym. Int.*, 52, 1774 (2003).
366. B. Qu and R. Xie, *Polym. Int.*, 52, 1415 (2003).
367. Y. Tang, Y. Hu, S. Wang, Z. Gui, Z. Chen, and W. Fan, *Polym. Int.*, 52, 1396 (2003).
368. S.-S. Choi, C. Nah, and B.-W. Jo, *Polym. Int.*, 52, 1382 (2003).
369. J. Kim, T. Oh, and D. Lee, *Polym. Int.*, 52, 1203 (2003).
370. S.Y. Yeo, S.H. Jeong, *Polym. Int.*, 52, 1053 (2003).
371. N. Kao, A. Chandra, and S. Bhattacharya, *Polym. Int.*, 51, 1385 (2002).
372. A.M.Y. El Lawindy, K.M. Abd El-Kade, W.E. Mahmoud, and H.H. Hassan, *Polym. Int.*, 51, 601 (2002).
373. Y.-W. Chang, Y. Yang, S. Ryu, and C. Nah, *Polym. Int.*, 51, 319 (2002).
374. N.C. Das, T.K. Chaki, and D. Khastgir, *Polym. Int.*, 51, 156 (2002).

375. S. Siriwardena, H. Ismail, and U.S. Ishiaku, *Polym. Int.*, 50, 707 (2001).
376. H. Ismail, Z. Ahmad, and Z.A. Mohd. Ishak, *Polym. Int.*, 50, 612 (2001).
377. R. Mansencal, B. Haidar, A. Vidal, L. Delmotte, and J.-M. Chezeau, *Polym. Int.*, 50, 387 (2001).
378. Q. Zhang, Q. Fu, L. Jiang, and Y. Lei, *Polym. Int.*, 49, 1561 (2000).
379. M.N. Ichazo, C. Albano, and J. Gonza'lez, *Polym. Int.*, 49, 1409 (2000).
380. D. Lu and R. Guan, *Polym. Int.*, 49, 1389 (2000).
381. H. Ismail, R.M. Jaffri, and H.D. Rozman, *Polym. Int.*, 49, 618 (2000).
382. F. Rahma and S. Fellahi, *Polym. Int.*, 49, 519 (2000).
383. J.Z. Liang and R.K. Y. Li, *Polym. Int.*, 49, 170 (2000).
384. J.K. Sameni, S.H. Ahmad, and S. Zakaria, *Adv. Polym. Technol.*, 23, 18 (2004).
385. M. Avella, S. Cosco, G.D. Volpe, and M.E. Errico, *Adv. Polym. Technol.*, 24, 132 (2004).
386. H. Zhang, G.M. Rizvi, and C.B. Park, *Adv. Polym. Technol.*, 23, 263 (2004).
387. P.P. Kundu, J. Biswas, H. Kim, S.E. Shim, S. Choe, and D.S. Lee, *Adv. Polym. Technol.*, 23, 230 (2004).
388. N.C. Das, T.K. Chaki, D. Khastgir, and A. Chakraborty, *Adv. Polym. Technol.*, 20, 226 (2001).
389. G. Guerrica-Echevarría, J.I. Eguiazábal, and J. Nazábal, *J. Macromol. Sci. B Phys.*, 39, 441 (2000).
390. V.P. Privalko, R.V. Dinzhos, E.G. Privalko, and A.A. Usenko, *J. Macromol. Sci. B Phys.*, 43, 859 (2004).
391. L. Wang, J. Sheng, and S. Wu, *J. Macromol. Sci. B Phys.*, 43, 935 (2004).
392. Š. Chmela, A. Kleinová, A. Fiedlerová, E. Borsig, D. Kaempfer, R. Thomann, and R. Mülhaupt, *J. Macromol. Sci. A Pure Appl. Chem.*, 42, 821 (2005).
393. M.A. Sharaf, A. Kloczkowski, and J.E. Mark, *Comput. Theor. Polym. Sci.*, 11, 251 (2001).
394. A.L. Kelly, M. Woodhead, P.D. Coates, D. Barnwell, and K. Martin, *Int. Polym. Process.*, 15, 361 (2000).
395. Y. Wang, H.-C. Chan, S.-M. Lai, and H.-F. Shen, *Int. Polym. Process.*, 16, 100 (2001).
396. D. Merinska, M. Chmielová, A. Kalendova, Z. Weiss, P. Capkova, and J. Šimoník, *Int. Polym. Process.*, 18, 133 (2003).

Часть II

ПОЛИОЛЕФИНОВЫЕ МИКРОКОМПОЗИТЫ

Глава 2. КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА, НАПОЛНЕННЫЕ НАТУРАЛЬНЫМИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Роберт А. Шэнкс (*Корпоративный исследовательский центр полимерных материалов, Королевский Мельбурнский Технологический Институт, Мельбурн, Австралия*)

2.1. Введение

Полипропилен (ПП) принадлежит к группе широко используемых полимеров, однако при необходимости получения изделий с высокими эксплуатационными характеристиками свойства этого полимерного материала могут быть существенно изменены. ПП — универсальный полимер, он может использоваться в любой из областей, где необходимо применять полимеры со специальными свойствами: при формовании различных изделий, изготовлении изделий методом экструзии, при получении листовых материалов, пленок, в том числе плоскощелевым или рукавным методом, термоформовании контейнеров, а также при получении вспененных материалов и волокон. ПП обладает более высокими прочностными характеристиками по сравнению с другими полиолефинами, более низкой плотностью и достаточной устойчивостью к действию повышенных температур (термостойкость), при этом учеными синтезированы марки ПП, характеризующиеся различными значениями молекулярной массы. Кроме того, на основании различных марок ПП могут быть получены разнообразные типы сополимеров с разным распределением элементарных звеньев. Однако использование этого типа полимера ограничивается двумя факторами: ПП при низких температурах — ломкий и хрупкий материал, со средними по величине прочностными свойствами и склонностью к ползучести. Для повышения конкурентоспособности ПП по сравнению с обычными полимерами, изделия из которых обладают высокими эксплуатационными характеристиками, его свойства могут быть в некоторой степени улучшены. Такое улучшение может включать увеличение прочности и сопротивления ползучести ПП за счет введения наполнителей и повышения ударной вязкости за счет введения резиновых частиц [1]. Для получения из ПП экокомпозитов или зеленых композитов

в этот полимер вводятся натуральные волокна, которые иногда используются в сочетании со вторичным ПЭ [2].

При изготовлении композитов на основе ПП могут использоваться разнообразные наполнители [3]. К традиционным минеральным наполнителям относят тальк, карбонат кальция, сульфат бария, силикат кальция (воластонит) и каолин. Для получения изделий с высокими эксплуатационными характеристиками в полимерный материал, как правило, вводятся стеклянные волокна. В настоящее время существенно увеличивается интерес к использованию натуральных волокон, что объясняется высокими значениями модуля упругости композитов на их основе, а также возможностью использования таких полипропиленовых композитов при изготовлении разнообразных изделий в том случае, если невозможно использоваться полиамиды, поликарбонаты и сложные полиэфиры, наполненные стеклянными или углеродными волокнами. Удельные значения модуля и предела прочности представляют собой отношения соответствующих абсолютных значений параметров к плотности материала и отражают значения модуля упругости и прочности материалов в зависимости от их молекулярной массы и структуры. Натуральные волокна в большинстве случаев представляют собой материалы на основе целлюлозы. Некоторыми примерами целлюлозных волокон, которые рассматриваются в настоящей главе, являются древесная мука, древесные волокна, лубяные волокна — льняные, конопляные, джутовые, рами и кенафа, рисовая и пшеничная шелуха и солома, хлопок, багасса, сизаль, отходы бумаги и многие другие волокнистые материалы — побочные продукты и отходы переработки зерновых культур (табл. 2.1). За исключением древесных волокон, все остальные натуральные волокна представляют собой продукты (или отходы) переработки быстрорастущих зерновых культур. Высокие эксплуатационные характеристики изделий, изготовленных из композиционных материалов с различной полимерной матрицей, наполненных микрокристаллами или нитевидными кристаллами целлюлозы, могут объясняться эффектом инфильтрации волокон [4]. Целлюлоза может использоваться в форме микроволокнистой массы с целью получения структурированного материала без использования дополнительных связующих агентов и добавок [5].

Таблица 2.1. Сравнение механических характеристик и стоимости различных волокон

Натуральные волокна	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Стоимость, \$/кг
Хлопок	287–597	5,5–12,6	3,5–4
Стекло	2000–3500	70	7
Лен	345–1035	27,6	1–2
Рами (китайская крапива)	400–938	61–128	0,7
Джут	393–773	26,5	0,6
Конопля	690	—	1–2
Кенаф	11 900	60	—
Багасса	170–290	15–29	—
Сизаль	511–635	9,4–22	0,9

Относительная простота получения, перерабатываемость или возможность вторичной переработки, а также эксплуатационные характеристики получаемых изделий позволяют использовать композиты на основе ПП и натуральных волокон в качестве структурированных материалов и материалов покрытий (облицовочных материалов). В настоящей главе подчеркиваются текущие и перспективные области использования композиционных материалов на основе ПП и натуральных волокон. При этом методы получения таких композитов достаточно разнообразны по сравнению с методами получения стандартных композиционных материалов на основе термопластов, что объясняется доступностью натуральных волокон и относительной простотой введения их в ПП. ПП — гидрофобный материал, а натуральные волокна обладают гидрофильными свойствами, поэтому для получения композитов на основе ПП и натуральных волокон, как правило, в материал необходимо дополнительно вводить добавки, улучшающие совместимость компонентов, либо необходима модификация поверхности раздела фаз двух материалов. Волокна содержат фрагменты растительного материала, которые могут удаляться для улучшения характеристик и устойчивости получаемых композитов. Волокна и ПП оказывают влияние на морфологические свойства композитов, что в особенности обусловлено кристалличностью ПП. Основным требованием, предъявляемым к композитам, является возможность достижения высоких механических характеристик, следовательно, этому вопросу ниже будет уделено достаточное внимание. Поскольку каждое изделие из композиционных материалов должно обладать определенными свойствами, особенности использования добавок и свойства соответствующих композитов рассмотрены на примерах конкретных полимерных материалов.

2.2. Области применения полипропиленовых композитов

Полипропилен представляет собой термопластичный материал с достаточно высокими механическими характеристиками, однако при его переработке создавать каких-либо особых условий не нужно. Материал характеризуется достаточно высоким значением температуры плавления ($T_{пл} = 162–165\text{ }^{\circ}\text{C}$) по сравнению с температурой кипения воды, однако и не слишком высоким, что позволяет довольно легко изготавливать методом термоформования изделия из листов ПП. Разработаны различные марки ПП, предназначенные для изготовления пленок методом экструзии, получения листовых изделий и профилей, а также изготовления изделий методом литья под давлением и термоформования. ПП является неполярным полимером, а поэтому между полипропиленовой матрицей и волокнами целлюлозы плохое межфазное взаимодействие. Однако в последнее время разработаны и представлены на рынке марки ПП с привитыми полярными группами, которые лишены этих недостатков. Кроме того, в ПП могут также вводиться добавки, улучшающие совместимость компонентов композиции. Самой большой областью применения натуральных композиционных материалов на основе ПП и натуральных волокон и древесной муки является изготовление облицовочных панелей автомобилей. Подобные композиты могут использоваться и при изготовлении строительных панелей,

звукоизоляционных материалов, элементов мебели, биоразлагаемых контейнеров, промышленных котлов и емкостей, а также в сфере производства геотекстильных материалов. Водостойкие строительные материалы, изготовленные из композиционных материалов на основе ПП и натуральных волокон, могут эксплуатироваться на открытом воздухе. По внешнему виду композиционные материалы на основе ПП и натуральных волокон могут напоминать натуральную древесину. Кроме того, такие материалы, как натуральные пиломатериалы, могут распиливаться и крепиться при помощи гвоздей. Ученые разработали композиционный материал на основе полиэтилена высокой плотности и рисовой шелухи, который можно использовать при изготовлении облицовочных досок, эксплуатирующихся в условиях переменной влажности и температуры. Введение рисовой шелухи в композит препятствует набуханию изделий в таких условиях. Свойства подобного материала практически соответствуют свойствам композитов на основе ПП [6].

Рассмотрена возможность использования биоволокон в автомобилестроении. Композиционные материалы (в основном на основе ПП) используются при изготовлении изделий внешней и внутренней отделки автомобиля. К областям использования таких композитов относятся производство дверных панелей, спинок автомобильных кресел, отделений для мелких вещей в приборном щитке, приборных панелей и обшивки багажных отделений. К традиционным натуральным волокнам, используемым для получения композитов на основе ПП, относятся джутовое, лубяное кенаф, льняное и конопляное, а также древесное волокно. Важное достоинство таких композитов — возможность уменьшения веса изготавливаемых из них изделий. Автомобиль, содержащий детали из таких материалов, был назван *EcoCar*. Панели автомобиля *EcoCar* изготавливаются из композиционного материала на основе натуральных волокон [7].

2.3. Способы получения полипропиленовых композитов

Волокна и ПП должны равномерно смешиваться друг с другом с целью получения легко перерабатываемого материала, нетканого волокнистого мата, материала с вкраплениями порошка, слоистого пленочного материала и смеси с древесной мукой для экструзии. Наиболее простым методом получения композитов является экструзия, при которой ПП, древесная мука или измельченные волокна, а также добавки, улучшающие совместимость, а также любые другие добавки непосредственно смешиваются между собой, как правило, в двухшнековом экструдере. Экструдат может использоваться в виде стренг либо разрезаться на гранулы, применяемые при изготовлении изделий литьем под давлением или экструзией. Например, ПП и ПП, модифицированный малеиновым ангидридом, могут смешиваться в расплаве с волокнами целлюлозы, а далее смесь при повышенной температуре спрессовывается с получением листового композиционного материала. В рассмотренном примере используется целлюлоза из стебля банана сорта *Dwarf Cavendish*, очищенная методом механической изоляции, измельченная до размера частиц 60–140 меш, с последующей экстракцией комплексным растворителем [8].

Особенности реологического поведения суспензии целлюлозы в расплаве ПП оказывают существенное влияние на процесс переработки материала. Результаты проведенных исследований динамической реологии суспензии древесной муки в расплаве ПП были распространены и на наполнители другого типа с получением обобщенной кривой. Данные для других типов наполнителей были смоделированы с помощью нескольких функций, которые описывают зависимость вязкости материала от объемной доли наполнителя: уравнения Послински, модели Корро–Ясуда и обобщенной модели Максвелла [9]. В другом исследовании для описания реологических характеристик расплава полимера, содержащего натуральные волокна, использовалось уравнение Дулитла, при этом исследования проводились с использованием полиэтилена низкой плотности и полистирола, в которые вводились волокна льна, конопли и хлопка [10].

Волокна ПП могут соединяться с натуральными волокнами иглопробивным методом, что позволяет получить войлочные маты. В этом случае в качестве натуральных волокон, как правило, используются длинные волокна, например конопли или льна (рис. 2.1). Затем полученные маты подвергают горячему прессованию с целью расплавления ПП волокон и получения композита (рис. 2.2). Однако в этом случае в материале остаются поры, вследствие чего полученные готовые композиционные материалы (в виде досок) обладают низким объемным весом (плотностью) (рис. 2.3). Плавление волокон ПП, как правило, осуществляется не в полной степени, что объясняется низкой теплопроводностью матов, необходимостью ограничения воздействия повышенных температур до значений, не превышающих 200 °С, а также небольшой продолжительностью нагревания материала, составляющей примерно 1–2 мин. Такие особенности нагревания материала позволяют предотвратить увеличение хрупкости целлюлозы, вызванное ее дегидратацией или деструкцией. После этого композиционные дощатые материалы обрезаются и подвергаются термоформованию для получения изделий необходимой формы, например панелей для внутренней отделки салона автомобиля и багажного отделения, на которые наносится обивка и обшивка. Волокна ПП и кенаф распределяются слоями с попеременным чередованием слоев, а затем подвергаются горячему прессованию для получения досок из композиционного материала. Учеными было определено влияние количества слоев кенафа, длительности нагревания и объемной доли кенафа в составе композита на значения модуля упругости получаемых композитов [11].

Кроме того, из натуральных волокон предварительно могут быть сотканы или получены иглопробивным методом маты, на поверхность которых впоследствии наносится порошок полимера, а маты при этом подвергаются интенсивной вибрации. Далее под действием горячих валков или горячего пресса слой порошкообразного полимера расплавляется с получением листового композита в виде досок, наподобие композиционных материалов, описанных выше (полученных за счет смешивания волокон). Альтернативным способом получения композита является изготовление слоистого материала, представляющего собой мат из спрессованных волокон, ламинированный полимерной пленкой, с последующим плавлением пленки и проникновением расплава полимера сквозь волокна за счет горячего прессования или при прокате между горячими валками.

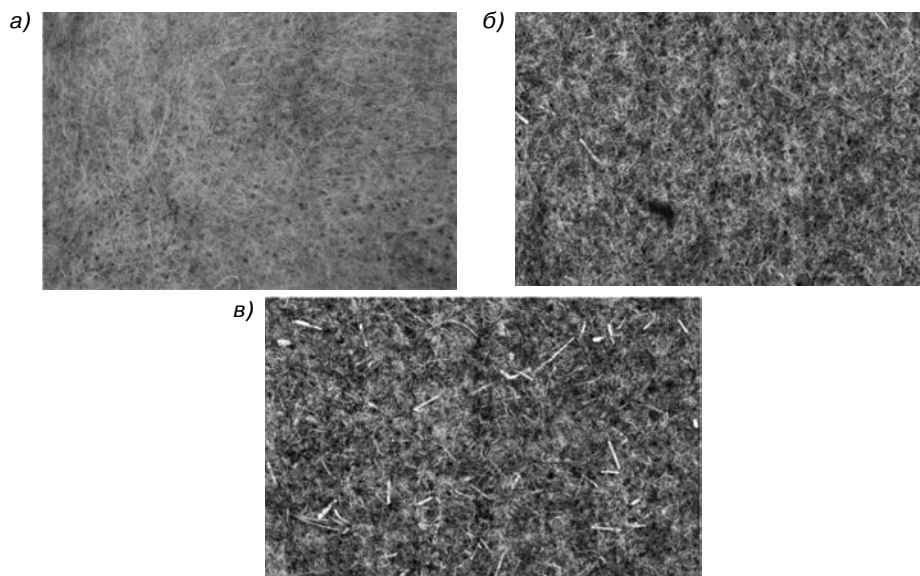


Рис. 2.1. Нетканые маты из волокон черного полипропилена и льна: а — готовые смешанные волокна; б — стандартные волокна льна, используемые при получении композитов; в — низкоккачественные волокна льна, содержащие цветоножки

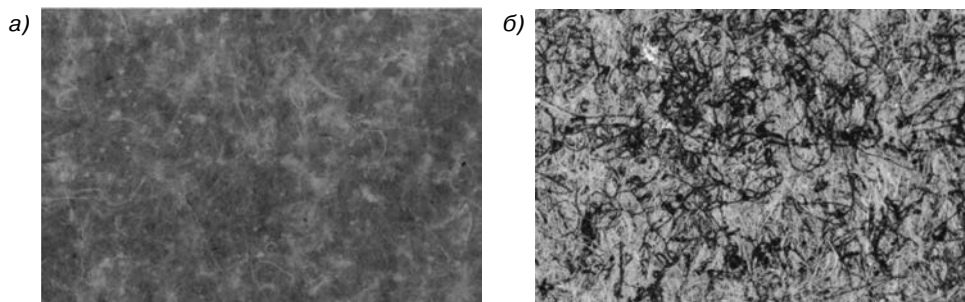


Рис. 2.2. Композиты, полученные за счет прессования нетканых волокнистых матов, представленных: а — на рис. 2.3; б — на рис. 2.4, а

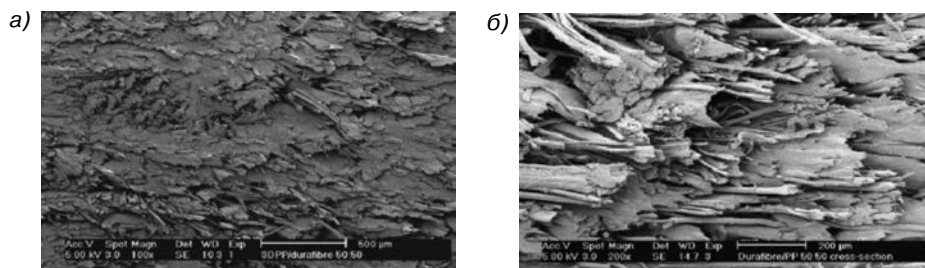


Рис. 2.3. Композит на основе полипропилена и льна, подвергшийся горячему прессованию при повышенном давлении для получения материала с плотной структурой (а), а также композит, подвергшийся горячему прессованию при относительно низком давлении с целью получения структуры материала с низкой плотностью, содержащей поры и пустоты (б)

ПП может использоваться при получении композитов любым из описанных выше способов, поскольку на рынке этот материал реализуется в форме гранул, порошка, волокон или пленок. Для получения композитов с использованием коротких волокон рекомендуется использовать гранулированный ПП и метод экструзии. При этом при получении композитов на основе длинных волокон рекомендуется применять другие методы, например смешение за счет расплавления полимера, либо методы получения тканых материалов. Последние из перечисленных методов позволяют получать композиционные материалы с высокими значениями предела прочности при растяжении. Сжимающие и растягивающие напряжения на верхней и нижней поверхности материала оказывают наибольшее влияние на значения прочности при изгибе под действием нагрузок. Наибольшее сцепление поверхностей наблюдается при формовании под давлением, при этом максимальную прочность материал имеет на поверхности, а в середине массы его объемный вес минимальный, что позволяет добиться низкой плотности всего композита.

Нанокompозиты на основе ПП и нитевидных кристаллов целлюлозы (монокристаллов целлюлозы) могут получаться из раствора ПП в толуоле. В качестве диспергирующей добавки необходимо использовать поверхностно-активное вещество неионного происхождения (полиоксиэтилен-9-нонилфениловый эфир). В качестве добавки, улучшающей совместимость, и добавки, улучшающей диспергируемость в условиях действия больших сдвиговых напряжений, для предотвращения флокуляции может использоваться ПП, модифицированный малеиновым ангидридом [12].

2.4. Способы модификации поверхности волокон и ПП

Для улучшения адгезии между ПП и волокнами целлюлозы могут использоваться три способа: модификация ПП, модификация волокон или введение добавок, улучшающих совместимость (компатибилизаторов). Среди перечисленных способов улучшения адгезии между ПП и волокнами целлюлозы наиболее распространенным методом является модификация ПП за счет прививки на его полимерные цепочки малеинового ангидрида (МА). Предполагается, что функциональные группы МА образуют связи с молекулами целлюлозы за счет образования сложноэфирных группировок, либо за счет образования межмолекулярных водородных связей. Помимо МА на поверхность ПП может прививаться глицидил метакрилат, однако в этом случае может протекать и процесс самополимеризации. Свойства модифицированного ПП (с привитыми группами) существенно отличаются от свойств исходного ПП, что объясняется разницей строения полимерных цепочек и различной степенью кристаллизации полимеров. Для изготовления изделий с определенными свойствами модифицированный ПП может вводиться в состав обычного ПП [13]. Воскообразный ПП, модифицированный МА, довольно широко доступен на рынке. Кроме того, подобный материал может также использоваться и в качестве добавки, улучшающей совместимость компонентов композиции. Такая модификация полимера не может применяться при получении композита на основе ПП и волокон методом смешения волокон, поскольку волокна малеинизированного ПП в свободной продаже отсутствуют, а реализуемый ПП с привитым МА не пригоден для получения волокон.

При получении композитов на основе ПП и джута в качестве добавки, улучшающей совместимость, может использоваться ПП, модифицированный малеиновым ангидридом, имеющий нормальную молекулярную массу ($M_w = 52\,000$ г/моль), или воскоподобный материал ($M_w = 9100$ г/моль). Используемый при получении композитов джут представляет собой двумерную ткань. Композиты получаются в этом случае методом ламинирования пленки с использованием пленок на основе полипропилена, смешанного с ПП, привитым МА [14].

Волокна целлюлозы обладают слишком гидрофильными свойствами и характеризуются плохой адгезией с ПП, при этом величина их влагопоглощения составляет приблизительно 10%, что в условиях повышенной влажности может привести к существенному изменению свойств композита. Волокна целлюлозы содержат примеси, в частности, содержат различное количество гемицеллюлозы, лигнина, пектинов и восков. Натуральная целлюлоза может находиться только в I кристаллической форме, а волокна целлюлозы в этом случае группируются в виде сосудистых пучков [15]. Для извлечения целлюлозы из растения используются различные методы экстракции, например, биологическая деструкция других растительных материалов, так называемое вымачивание, а также механическое разрушение растения. На первой стадии волокна могут промываться или экстрагироваться водой. Для удаления из смеси гемицеллюлозы, лигнина и пектинов используется процесс экстракции раствором гидроксида натрия (20%-ный водный раствор), мерсеризация (рис. 2.4). Кроме того, в результате обработки щелочью происходит разрушение межмолекулярных водородных связей в молекулах целлюлозы, что приводит к набуханию целлюлозы и изменению кристаллической структуры (переход «кристалл–кристалл», т. е. фазовый переход, сопровождающийся изменением кристаллической структуры) с образованием целлюлозы с кристаллической решеткой II типа. Целлюлоза с решеткой II типа обладает другими механическими свойствами и характеризуется совершенно другим водопоглощением. Следующим этапом очистки является экстракция восков ацетоном. Было установлено, что в условиях получения волокнистой целлюлозы изменяется кристаллическая структура хлопкового линтера. Для получения целлюлозных волокон высокого качества из кукурузы может использоваться метод обработки щелочью и экстракции кукурузных стеблей [17]. Лигнин отделяется от жмыха тростникового сахара с использованием метода обработки ультразвуком [18]. Метод биопромывки (биоочистки) может применяться для удаления пектинов из конопляных волокон. Кроме того, такой метод может использоваться и для очистки других натуральных волокон с использованием пектин-лиазы (*Scourzyme L*) [19].

Очищенная целлюлоза все еще является высокополярным соединением, а поэтому хорошая адгезия таких волокон с ПП пока еще не может быть достигнута. Однако такую целлюлозу уже можно обработать для снижения гидрофильности введением добавок, либо за счет химической обработки. Стандартные методы химической обработки предполагают использование жирных кислот, например, стеариновой кислоты. Кроме того, химическая обработка может представлять собой силанизацию целлюлозы, при которой триметилсилан, винилтриметилосилан (ВТМО) или метакрилированные силаны образуют связи с гидроксильными группами целлюлозы [20]. Для снижения степени изменения размеров и регулирования процесса влагопоглощения очищенные и высушенные конопляные волокна могут обрабатываться акрилонитрилом

(акрилонитрил адсорбируется в порах волокон), который в процессе полимеризации будет прививаться к цепочкам полимера [21]. Другим примером связующего, используемого для улучшения адгезии между волокнами целлюлозы и ПП, являются дикарбоксилаты диалкилтитаната. На волокна целлюлозы могут прививаться акрилатные мономеры, акрилонитрил и стирол, а сам привитый полимер может удерживаться в порах и/или на поверхности обрабатываемых волокон [22]. На поверхность ПП может прививаться глицидил метакрилат (ГМА), а получаемый в результате этого модифицированный полимер используется для получения композитов с конопляными волокнами в смесителе периодического действия. В частности, волокна конопли взаимодействуют с ГМА, после чего смесь конопли и ГМА смешивается с ПП в присутствии радикального инициатора с целью прививания образованного соединения к цепочкам полимера [23].

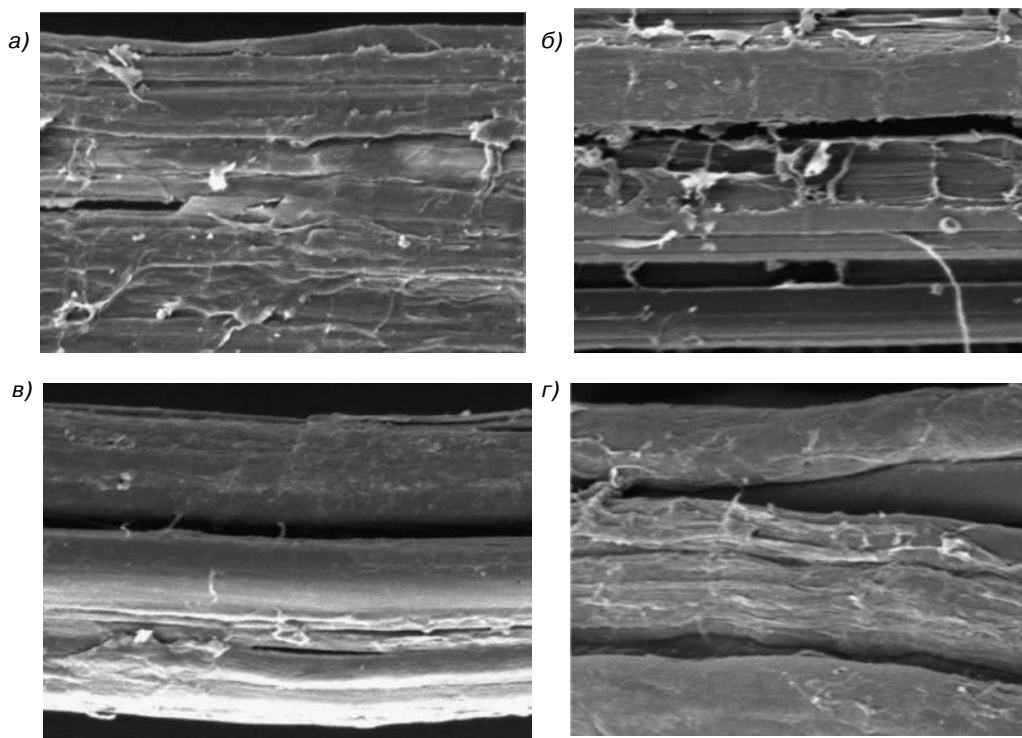


Рис. 2.4. Конопляные волокна, обработанные различным образом: необработанные волокна (а), волокна после экстракции ацетоном (б) и растворами гидроксида натрия с концентрацией 8% (в) и 20% (г)

Композиты на основе ПП и коротких льняных волокон могут получаться за счет модификации ПП прививкой МА, и модификации льняных волокон с использованием ВТМО. Гигроскопичность льняных волокон, обработанных ВТМО, уменьшается приблизительно на 8–40%, при этом такие волокна более устойчивые к действию повышенных температур [24]. Для получения композиционного

материала на основе полиэтилена низкой плотности и коротких лубяных волокон сизаля в композит могут вводиться углеводородные кристаллические воски, при этом процесс прививания функциональных групп инициируется радикальным способом [25]. Учеными были проведены исследования влагопоглощения и свойств переноса композитов на основе ПП и древесной муки с использованием двухуровневого полного факторного эксперимента. Переменными величинами в этом эксперименте являлись природа связующего (ПП, привитый малеиновым ангидридом), содержание древесной муки, размер частиц древесной муки, а также степень обработки поверхности материалов. Наиболее важной переменной в эксперименте является содержание в материале древесной муки, однако было также выявлено значительное взаимодействие таких переменных, как содержание древесной муки и степень обработки поверхности материалов [26].

В следующем эксперименте ученые ввели в материал специальные добавки, улучшающие совместимость компонентов полимерной композиции. Выбор природы смешиваемых полимеров обуславливается тем, что такие материалы должны содержать одновременно и гидрофобные, и гидрофильные компоненты. Некоторыми примерами таких материалов являются: сополимер этилена и винилацетата (СЭВА), сополимер этилена и винилового спирта (СЭВС), сополимер этилена и метилметакрилата (СЭММА), сополимер этилена и метилметакриловой кислоты (СЭММАК) и их иономерные аддукты. В таких случаях используются в основном сополимеры этилена, а не пропилена, поскольку полярные сополимеры пропилена получить очень трудно, а иногда и вовсе невозможно.

2.5. Формование изделий из полипропиленовых композитов

Композиционные материалы получают в виде гранул или листов. Если композиционный материал поставляется в форме гранул, то готовое изделие может получаться экструзией или другими методами формования изделий из термопластов. Листовой композиционный материал можно разрезать ножами или струей воды, подаваемой под большим напором. Композит в таком случае будет представлять собой листовой материал с необходимой текстурой поверхности, например, виниловый лист с текстурированной поверхностью, ткань или мат. Древесный шпон, алюминиевая фольга, различные марки картона или ламината с меламиноформальдегидными и фенолоформальдегидными смолами украшают поверхность и улучшают ее защитные свойства. После этого слоистые листовые композиционные материалы можно перерабатывать термоформованием и получать изделия с довольно изогнутыми поверхностями. Слоистые композиционные листовые материалы могут использоваться в строительстве для различных целей, при этом их можно распиливать, закреплять при помощи винтов или гвоздей, как и обычные пиломатериалы.

Возможность вторичной переработки композитов на основе ПП и льняных волокон ученые оценивали, осуществляя многократные циклы экструзии изделий из такого композита. В процессе многократной переработки наблюдалось существенное

разрушение ПП, тем не менее, композиционный материал даже после нескольких циклов переработки обладал довольно высокими механическими характеристиками. Значения модуля упругости и ударной вязкости композитов позволяют получать из них изделия с хорошими эксплуатационными характеристиками, которые, отчасти, могут быть обусловлены более рациональным распределением волокон в массе полимерного материала [27].

Переработка композитов на основе ПП и древесины осуществляется методом литья под давлением. В подобных композитах используются мягкие древесные волокна и эндотермические вспенивающие добавки, что позволяет получать композиционный материал с микроячеистой, вспененной (пористой) структурой. При температуре переработки 160 °С композиты имеют микроячеистую структуру с более мелкими порами. Изделия с микроячеистой структурой, такие как ящики или панели автомобиля, изготовленные литьем под давлением, обладают достаточно высокими значениями предела прочности при растяжении и изгибе, а также характеризуются довольно низкой плотностью. При использовании подобных материалов удается уменьшать вес компонентов и деталей автомобилей [28].

2.6. Морфология композитов и кристаллизация полипропилена

Содержание волокон в составе композиционного материала оказывает существенное влияние на его свойства. Типичный композит может содержать до 50% волокон. Введение волокон свыше указанного количества не позволяет добиться достаточного смачивания волокон полимером и образования прочной связи между полимером и волокном. После формования полипропиленовая матрица должна кристаллизоваться. Степень кристалличности, размер кристаллов и ориентация кристаллов ПП оказывают существенное влияние на свойства композиционного материала. Помимо ПП, матрица композита достаточно часто содержит поры, что приводит к уменьшению плотности материала, однако при этом наблюдается и ухудшение некоторых свойств композитов. Введение ПП, привитого малеиновым ангидридом, в состав композита на основе ПП и древесной муки приводит к увеличению степени кристалличности ПП, однако и к уменьшению толщины ламелей. Свойства такого композита зависят от размера частиц древесной муки и содержания в нем ПП, привитого МА [29].

Было установлено, что ПП образует так называемые «зародыши» на поверхности волокон целлюлозы, которые далее эпитаксиально разрастаются, что приводит к образованию транскристалличного (перекристаллизованного) материала. Влияние процесса перекристаллизации композита на его свойства довольно спорно, поскольку в результате одних исследований было выявлено ухудшение свойств материала вследствие его перекристаллизации, в то время как в ходе других исследований было установлено улучшение адгезии между волокнами и полимером и, как следствие, улучшение эксплуатационных характеристик материала.

Наибольшее значение при этом имеет полное проплавление материала и однородность его поверхностных слоев. Качество поверхности материала оказывает

несоразмерное влияние на значения предела прочности при растяжении и предела прочности при изгибе этого материала. Морфология поверхностных слоев большинства отформованных изделий отличается от морфологии остальной части композита, поскольку поверхность материала первой контактирует с литейной формой или с калибрующим устройством, или с контактными охлаждающими валками. Такое явление характерно для композитов на основе ПП и волокон целлюлозы.

Морфология и свойства композитов на основе ПП и древесной муки могут улучшаться за счет использования специальных β -нуклеирующих добавок на основе *N,N'*-дициклогексилнафтален-2,6-дикарбоксамида и добавок, улучшающих совместимость компонентов, в качестве которой может использоваться ПП, модифицированный МА. Наличие кристаллов β -ПП в матрице композита приводит к улучшению его пластичности, однако к уменьшению предела текучести и разрушающего напряжения (предела прочности) при растяжении [30]. Введение ПП, привитого МА, приводит к улучшению свойств композита за счет увеличения межфазной адгезии.

2.7. Механические свойства

К наиболее важным механическим свойствам композитов на основе ПП и волокон целлюлозы относятся значения их пределов прочности при растяжении и изгибе, а также ударной вязкости материала. Прочностные характеристики композитов при растяжении определяются прочностными свойствами волокон и силами адгезии между волокнами и полимерной матрицей. Длинные волокна увеличивают значения модуля упругости и предела прочности при растяжении композита, однако при этом несколько снижают значение разрушающего напряжения (предела прочности при растяжении). Композиты на основе войлочных или тканых матов обладают более высокими прочностными характеристиками (при растяжении), поскольку переплетение волокон в этом случае приводит к снижению зависимости прочности композита от сил адгезии волокон с полимерной матрицей. Для описания прочностных свойств композита, включая влияние на них ориентации волокон в матрице композита, разработаны различные теоретические подходы, в которых учитывается типичное содержание волокон в композите. При рассмотрении всех механических свойств композитов на основе разных натуральных волокон было установлено, что при введении лубяных волокон в состав композитов удается получить более высокие механические свойства по сравнению со свойствами композитов на основе коротких волокон и особенно на основе древесной муки.

Результаты испытания на прочность под действием циклически повторяющихся растягивающих нагрузок указывают на то, что в восстановленных волокнах целлюлозы (вискозные волокна и лиоцеллы) наблюдается явление деформационного упрочнения. Протекание процесса деформационного упрочнения, которое в большей степени характерно для лиоцелл, обуславливается ориентацией кристаллической целлюлозы [31].

Зачастую более важными свойствами композитов являются его механические свойства при изгибе, поскольку изделия из композиционных материалов должны сохранять свою первоначальную форму и текстуру поверхности. Изделия должны

выдерживать воздействие внешних нагрузок (сопротивление сдавливанию), которые могут прилагаться к различным сторонам изделия. Волокна целлюлозы — относительно жесткие, что в большей степени проявляется в войлочных или тканых материалах. Таким образом, использование таких волокон в составе композитов на основе ПП позволяет придавать изделиям из композитов почти такую же гибкость, как и в случае типичных полипропиленовых изделий. Уплотнение поверхности и наличие волокон в поверхностных слоях композита представляют собой важные факторы сохранения свойств материала, поскольку при изгибе различные поверхности изделия подвергаются действию сжимающих и растягивающих напряжений.

Любые слоистые листовые материалы должны обладать достаточной величиной ударной вязкости. Композиционные материалы предназначены для защиты деталей автомобиля или людей при пользовании автомобилем. Кроме того, композиты, используемые в строительстве, практически не должны разрушаться, либо разрушаться лишь в очень незначительной степени. ПП обладает недостаточной ударопрочностью в условиях пониженных температур, а при наличии пор в структуре композиционного материала на основе пропилен и волокон характерное для него значение ударной вязкости может уменьшаться еще больше.

Было выявлено, что при использовании привитого МА полипропилена в качестве добавки, улучшающей совместимость компонентов, для модификации свойств ПП или волокон, наблюдается улучшение прочностных характеристик при растяжении и изгибе, а также ударной вязкости композита. Волокна в составе композиционного материала увеличивают влагопоглощение композита, однако при введении в материал ПП, привитого МА, величина влагопоглощения композита в некоторой степени снижается. Такое улучшение свойств обуславливается увеличением сил адгезии между льняными волокнами и ПП. Эффективность улучшения совместимости (адгезии между волокнами и полимером) определяется степенью прививки и молекулярной массой полимера [32].

Динамические механические свойства композиционного материала на основе ПП и древесной муки, рисовой шелухи, кенафа и отходов газетной бумаги по сравнению с чистым ПП характеризуются более высоким значением истинного и мнимого модуля упругости Юнга (модуль упругости и модуль потерь). Значение температуры стеклования композита смещается в сторону более низких температур, при этом композит характеризуется более высоким значением температуры α -перехода, что предполагает увеличение количества дефектов в кристаллических областях полимера при введении в композиционный материал волокон [33].

Свойства композита на основе ПП и джутовых и конопляных волокон изучены с использованием микромеханического анализа и неразрушающего анализа с использованием акустического излучения. При проведении исследований переменными параметрами являлись наличие в композиции ПП, привитого МА, а также степень обработки волокон гидроксидом натрия, температура и степень использования силанового связующего (гидрохлорид винилбензил(триметилсилил)пропилэтандиамина) [34]. Для сравнения степени обработки волокон была проведена оценка смачиваемости поверхности волокон и измерение их поверхностной энергии. Межфазный предел прочности при сдвиге (МППС) оценивался при проведении микромеханического испытания путем извлечения отдельных волокон. Полученные результаты были пояснены

с помощью неразрушающего метода с использованием акустического излучения. Полученные данные были проанализированы с использованием унимодального и бимодального статистического распределения Вейбулла на основании наличия дефектов в структуре материала.

2.8. Добавки и дополнительные структуры

Адсорбция-десорбция влаги — основная проблема при использовании гидрофобных волокон целлюлозы [35]. Наличие влаги может стимулировать рост количества микроорганизмов (грибков) на поверхности волокон, что может вызвать изменение окраски материала, появление неприятного запаха и ухудшение механических свойств композита. Для предотвращения таких изменений используются эмульсии и растворы фунгицидов (добавок, препятствующих росту грибковых микроорганизмов). Добавки могут наноситься на поверхность волокон путем распыления, либо могут адсорбироваться волокнами из раствора в процессе обработки этих волокон. Кроме того, необходимо рассмотреть возможность ограничения степени адсорбции влаги на волокнах за счет их обработки добавками, например, стеаратами, восками или пластификаторами, которые покрывают волокна целлюлозы или препятствуют поглощению влаги порами, имеющимися в волокнах. Диспергирование волокон в ПП само по себе приводит к снижению поглощения влаги волокнами целлюлозы, поскольку в этом случае целлюлоза напрямую не контактирует с окружающей средой, а следовательно, и влагой. Такая обработка и введение добавок приводит к снижению степени биодеструкции композита; подобное изменение свойств необходимо при получении долговечных конструкционных материалов. Тем не менее, целлюлоза все же может подвергаться биодеструкции, однако в результате этого образуются вещества, не наносящие вреда окружающей среде. Для сравнения степени влагопоглощения стекловолокна, джутового и промытого джутового волокна учеными использовались методы гравиметрического и диэлектрического анализа. Было выявлено, что результаты анализа могут описываться с помощью модели Фикиана [36]. Диффузионные свойства композита на основе ПП и древесной муки были соотнесены с параметрами материала с использованием плана факторного эксперимента. Было установлено, что наибольшее влияние на степень влагопоглощения композита оказывает содержание в нем древесной муки, однако выявлено и то, что в большинстве случаев наибольшее воздействие на степень влагопоглощения композита оказывает степень обработки поверхности волокон [37].

Все полимерные композиты, а в особенности композиционные материалы на основе термопластов, относятся к группе горючих материалов. Композиты, содержащие органические волокна, более огнеопасны по сравнению с композитами, содержащими стекловолокно или другие минеральные наполнители. Антипирены относятся к добавкам, которые должны обязательно использоваться при изготовлении деталей автомобилей и строительных материалов. Галогенсодержащие антипирены, например, смесь декабромдифенилового эфира (*Decabrom*) и оксида сурьмы (Sb_2O_3), являются наиболее подходящими соединениями, однако они не могут использоваться

в сочетании с некоторыми биоразлагаемыми натуральными материалами. Поэтому в композитах могут использоваться фосфатные эфиры, в том числе в виде водных эмульсий, которые могут непосредственно вводиться в волокна, а также в форме чистого материала, который может распределяться в полипропиленовой матрице. При получении композиционных материалов, содержащих большое количество волокон, зачастую невозможно использовать не содержащие галогенов замедлители горения (антипирены), поскольку пришлось бы вводить эти добавки в композицию в очень больших концентрациях.

Полифосфат аммония (АПФ) используется в качестве антипирена при получении композиционных материалов на основе линейного ПЭНП и древесной муки. Количество вводимой древесной муки в состав композиционного материала не должно превышать 30 *pphr* (частей на 100 частей полимерного материала), при этом количество используемого АПФ составляет обычно 22–40 *pphr*. Можно получать композиты с использованием и других антипиренов, в частности смеси *Decabrom*– Sb_2O_3 и фосфата меланина (МФ), при этом в качестве соединения, обладающего синергетическим действием по отношению с АПФ, может использоваться пентаэритол (ПЭР) [38]. Огнестойкость смеси ПП и льняных волокон может быть увеличена за счет использования смеси АПФ с различными материалами, обладающими синергетическим действием по отношению к АПФ, и вспениваемого графита (ВГ). К настоящему времени получены и используются композиционные материалы, содержащие 30% льняных волокон и 25% АПФ или 15–25% ВГ, свойства которых исследованы с помощью термогравиметрического метода анализа, а также проверены на коническом калориметре [39].

Кроме того, в состав композитов зачастую вводятся и другие наполнители. Например, для получения нанокомпозитов на основе древесной муки используют сополимер этилена и октена, при этом в качестве наноразмерных волокон зачастую используется монтмориллонитовая глина. Для получения такого композита полимер прививают МА и смешивают с добавками в расплаве. Композиционные материалы, содержащие до 50% древесной муки, обладают более высокими механическими свойствами в случае наличия в них монтмориллонита [40].

Внешний вид композиционных материалов не позволяет использовать их в качестве облицовочных материалов. На поверхность изделий из композитов могут наноситься пленки других материалов, в результате чего получаются композиты с определенной текстурой поверхности или с защитным поверхностным слоем. Примерами таких слоев являются деревянный шпон (фанера), гибкие виниловые листы с рифленным рисунком, металлическая фольга (например, алюминиевая), ткань или маты, которые могут быть ткаными или войлочными (сваленными).

Поверхностные слои приводят к неравномерности прочностных свойств по толщине материала (при растяжении и изгибе), поэтому для улучшения механических свойств в композит могут вводиться дополнительные армирующие слои. Для ламинирования поверхности композиционного материала могут использоваться полиэфирные или полиамидные пленки или тканые маты. Прессование, как правило, позволяет обеспечить достаточное скрепление матрицы и волокон в поверхностном слое композита и добиться увеличения прочности поверхностных слоев композита, при этом внутренняя часть композита может иметь более низкую плотность.

2.9. Выводы

Композиционные материалы на основе термопластов приобретают все большее значение, при этом основным полимером, используемым в качестве матрицы для композитов, является ПП. Как правило, такие композиты представляют собой материалы на основе термопластов и натуральных волокон. Натуральные волокна могут получаться из отходов различных производств. Введение очищенных волокон целлюлозы позволяет придать композиционному материалу новые свойства, в частности увеличить прочностные характеристики материала. Композиционный материал на основе ПП и натуральных волокон может получаться несколькими способами: экструзией с использованием коротких волокон; смешением порошка полимера с волокнами и последующим расплавлением полученной смеси; получением войлочного материала из волокон полимера и натуральных волокон с последующим их сплавлением; ламинированием пленок с использованием волокон и их сплавления, а также литьем под давлением и специальной экструзии материалов с получением изделия с текстурированной поверхностью. После этого полученные композиты могут использоваться при формовании изделий или при получении изделий методом термоформования, либо в некоторых случаях могут вторично перерабатываться (рециклинг) в течение процесса производства. Разработано большое количество композитов на основе различных натуральных волокон и других типов полимеров, которые не были рассмотрены в настоящей главе. Композиционные материалы на основе термореактивных полимеров представляют собой отдельный класс композитов на основе ненасыщенных полиэфирных смол, эпоксидных смол, феноло- и карбамидоформальдегидных смол.

Для улучшения адгезии между волокнами и полимерной матрицей обычно осуществляется модификация волокон или прививка функциональных групп на поверхность (к цепочкам) ПП. Как правило, в таких целях используют МА. Кроме того, композиты могут также содержать антипирены, фунгициды, антиоксиданты и добавки, снижающие степень влагопоглощения материала. Прочностные свойства композитов могут увеличиваться за счет введения в них измельченных эластомеров. Натуральные волокна при введении в полипропиленовую матрицу проявляют нуклеирующие свойства, что позволяет добиться перекристаллизации композита или уменьшения размеров образующихся кристаллов. В структуре композита зачастую образуются поры, в результате чего может снижаться плотность материала, что особенно актуально при необходимости получения легких изделий. Композиционные материалы обладают более высокими значениями модуля упругости, предела прочности при изгибе и растяжении; кроме того, подобные материалы обладают достаточно высокой ударной вязкостью, жесткостью и термостойкостью, а поэтому композиты могут использоваться при изготовлении самых разнообразных изделий. К примерам таких изделий можно отнести автомобильные и строительные панели. Кроме того, композиты могут использоваться в качестве альтернативы натуральной древесины.

Разработка новых материалов приводит к расширению областей использования композитов. Натуральные волокна, которые могут использоваться для получения композитов, становятся все более доступными, при этом разрабатываются также и новые технологии обработки, производства и распределения волокон в массе композита. Использование композитов, содержащих натуральные волокна, является

целесообразным, а степень применения подобных материалов постоянно увеличивается, поскольку определенные композиционные материалы удовлетворяют особым требованиям, а также строительным нормам, правилам и нормативам.

Перечень условных обозначений

АПФ	Полифосфат аммония
<i>Decabrom</i>	Декабромдифениловый эфир
ВГ	Вспениваемый графит
ГМА	Глицедил метакрилат
МППС	Межфазный предел прочности при сдвиге
МА	Малеиновый ангидрид
МФ	Фосфат меламина
ПЭР	Пентаэритритол
ПП	Полипропилен
Sb_2O_3	Оксид сурьмы
ВТМО	Винилтриметоксисилан

Литература

1. J. Karger-Kocsis (ed.), Polypropylene Structure, Blends and Composites, Vol 3: Composites, Chapman and Hall, London, 1995, Chapters 1–10.
2. F.P. La Mantia and M. Morreale, Polym. Eng. Sci., 46, 1131 (2006).
3. S.C. Tjong, Mater. Sci. Eng. Rep., 53, 73 (2006).
4. M.M. De Souza Lima and R. Borsali, Macromol. Rapid Commun., 25, 771 (2004).
5. H. Dopfner, M. Ernegg, and R. Bramsteidl, US Patent 6,379,594 B1 (2002).
6. W. Wang, M. Sain, and P.A. Cooper, Polym. Degrad. Stabil., 90, 540 (2005).
7. A.K. Bledzki, O. Faruk, and V.E. Sperber, Macromol. Mater. Eng., 291, 449 (2006).
8. H. Faria, N. Condeiro, M.N. Belgacem, and A. Dufresne, Macromol. Mater. Eng., 291, 16 (2006).
9. N.E. Marcovich, M.M. Reboredo, J. Kenny, and M.I. Arauguren, Rheol. Acta, 43, 293 (2004).
10. R.T. Steller, J. Appl. Polym. Sci., 97, 1401 (2005).
11. S. Shinichi, Y. Cao, and I. Fukumoto, Polym. Test., 25, 142 (2006).
12. N. Ljungberg, J.Y. Cavaille, and L. Heux, Polymer, 47, 6285 (2006).
13. W. Qiu, T. Endo, and T. Hirotzu, Eur. Polym. J., 42, 1059 (2006).
14. B.A. Acha, M. Reboredo, and N.E. Marcovich, Polym. Int., 55, 1104 (2006).
15. H. Yu, R. Liu, D. Shen, Y. Jiang, and Y. Huang, Polymer, 46, 5689 (2005).
16. E. Gumuskaya, M. Usta, and H. Kirci, Polym. Degrad. Stabil., 81, 559 (2003).
17. N. Reddy and Y. Yang, Polymer, 46, 5494 (2005).
18. J.X. Sun, F. Xu, X.F. Sun, R.C. Sun, and S.B. Wu, Polym. Int., 53, 1711 (2004).
19. S. Ouajai and R.A. Shanks, Macromol. Biosci., 5, 124 (2005).
20. A. Hodzic, R.A. Shanks, and M. Leorke, Polym. Polym. Compos., 10, 281 (2002).

21. S. Ouajai, A. Hodzic, and R.A. Shanks, *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 2456 (2004).
22. R.A. Shanks, A. Hodzic, and D. Ridderhof, 2006, *J. Appl. Polym. Sci.*, 99, 2305 (2006).
23. M. Pracella, D. Chionna, I. Anguillesi, Z. Kulinski, and E. Piorkowska, *Compos. Sci. Technol.*, 66, 2218 (2006).
24. A. Arbelaiz, B. Fernandez, J.A. Ramos, and I. Mondragon, *Thermochim. Acta*, 440, 111 (2006).
25. A.S. Luyt and M.E. Malunka, *Thermochim. Acta*, 426, 101 (2005).
26. V. Steckel, C.M. Clemons, and H. Thoemen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 103, 752 (2006).
27. J. Moran, V. Alvarez, R. Petrucci, J. Kenny, and A. Vazquez, *J. Appl. Polym. Sci.*, 103, 228 (2007).
28. A.K. Bledzki and O. Faruk, *Macromol. Mater. Eng.*, 291, 1226 (2006).
29. M.G. Salemane and A.S. Luyt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 100, 4173 (2006).
30. J. Kotek, I. Kelnar, H. Synkova, Z. Stary, and J. Baldrian, *J. Appl. Polym. Sci.*, 103, 506 (2007).
31. W. Gindl and J. Keckes, *Compos. Sci. Technol.*, 66, 2049 (2006).
32. A. Arbelaiz, B. Fernandez, J.A. Ramos, A. Retegi, R. Llano-Ponte, and I. Mondragon, *Compos. Sci. Technol.*, 65, 1582 (2005).
33. T. Mehdi, R.H. Falk, and J.C. Hermanson, *J. Appl. Polym. Sci.*, 101, 4341 (2006).
34. J.M. Park, S.T. Quang, B.S. Hwang, and K.L. DeVries, *Compos. Sci. Technol.*, 66, 2686 (2006).
35. S. Okubayashi, U.J. Griesser, and T. Bechtold, *J. Appl. Polym. Sci.*, 97, 1621 (2005).
36. A.N. Fraga, E. Frulloni, O. de la Osa, J.M. Kenny, and A. Vazquez, *Polym. Test.*, 25, 181 (2006).
37. V. Steckel, C.M. Clemons, and H. Thoemen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 103, 752 (2007).
38. B. Li and J. He, *Polym. Degrad. Stabil.*, 83, 241 (2004).
39. B. Schartel, U. Braun, U. Schwarz, and S. Reinemann, *Polymer*, 44, 6241 (2003).
40. H.T. Liao and C.S. Wu, *Macromol. Mater. Eng.*, 290, 695 (2005).

Глава 3. КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И НАТУРАЛЬНЫХ ВОЛОКОН

Лэйли А. Потан (*Колледж Бишопа Мура, Керала, Индия*), Адриан С. Лайт (*Университет свободного государства, Футадитхаба, ЮАР*) и Сабу Томас (*Университет им. Махатмы Ганди, Керала, Индия*)

3.1. Введение

За долгие годы существования человечество пришло к выводу, что целлюлоза является одним из самых функциональных материалов, который благодаря своей природе может использоваться для удовлетворения бытовых потребностей человека и облегчения его существования, не нанося при этом ущерба окружающей среде. Поэтому исследования целлюлозных волокон в качестве наполнителей композиционных материалов проводятся множеством ученых. Использование таких волокон для изготовления композитов за прошедшие несколько лет увеличилось, что объясняется их относительно низкой стоимостью по сравнению с традиционными материалами, например, стекловолокном или арамидными волокнами. Другое преимущество целлюлозных волокон — возможность их повторного использования. Такие волокна обладают хорошей удельной прочностью, т. е. отношением прочности к единице веса материала [1]. Все натуральные волокна разделяют в зависимости от источника их получения: растительного, животного и минерального происхождения. Как правило, растительные волокна используются для увеличения прочностных свойств пластмасс при производстве композиционных материалов. Существует большое количество типов растительных волокон, в том числе пух (хлопок или капок), пучки волокон двудольных растений или пучки сосудов однодольных растений (например, льна, конопли, джута и рами), твердые волокна (волокно сизаль, генекен и кокосовое волокно), не считая большого количества волокон, полученных из древесины. Безусловно, наибольшее распространение получили волокна древесины (табл. 3.1). Другие типы волокон также нашли довольно широкое применение.

Мир биоволокон изобилует множеством примеров, когда клетки или группы клеток выполняют функцию армирующих элементов, т. е. элементов, увеличивающих прочность и жесткость материала. Бережливое отношение к ресурсам привело

к оптимизации функций таких клеток. Целлюлоза — природный полимер, обладающий высокими значениями удельной прочности и жесткости, а поэтому подобный материал является строительным элементом клеток длинных волокон. Такие клетки можно обнаружить в стеблях, листьях и семенах растений. Как правило, волокно представляет собой древесное ядро, окруженное стеблем. В стебле растения содержится большое количество пучков волокон, состоящих из отдельных клеток волокон или нитей. Нити волокон состоят из целлюлозы и гемицеллюлозы, объединенных в одну матрицу, которой чаще всего является лигнин или пектин. Пектин обволакивает пучки волокон и таким образом удерживает их в стебле [2].

Таблица 3.1. Коммерчески значимые источники природных волокон

Источник волокон	Вид	Общемировой объем производства (10^3 т)	Источник
Древесина	Более 10 000 видов	1 750 000	Ствол
Бамбук	Более 1250 видов	10 000	Ствол
Хлопковое волокно	<i>Gossypium sp.</i>	18 450	Плод
Джут	<i>Corchorus</i>	2300	Стебель
Кенаф	<i>Hibiscus cannabinus</i>	970	Стебель
Лен	<i>Linum usitatissimum</i>	830	Стебель
Лубяное волокно сизаль	<i>Agave sisilana</i>	378	Листва
Кислица ямайская (розель)	<i>Hibiscus sabdariffa</i>	250	Стебель
Конопля	<i>Cannabis sativa</i>	214	Стебель
Кокосовые волокна	<i>Cocos nucifera</i>	100	Плод
Рами (китайская крапива)	<i>Boehmeria nivea</i>	100	Стебель
Абака (манильская пенька)	<i>Musa textiles</i>	70	Листва
Кроталария ситниковая	<i>Crotalaria juncea</i>	70	Стебель

Таблица заимствована из источника [4].

Ограниченность объема сырьевых материалов, которая является особой проблемой обрабатывающей промышленности, а также давление на промышленность со стороны общественности, направленное на все большее использование «зеленых» технологий, повысили международный интерес к использованию растительных волокон. Основные причины такого интереса к натуральным материалам — экологическая безопасность, легкость переработки и уникальность свойств. Относительно низкая плотность растительных волокон и хорошая их перерабатываемость — важные факторы, благодаря которым такие материалы могут использоваться для увеличения прочностных характеристик различных полимерных матриц. По сравнению с традиционными синтетическими наполнителями натуральные волокна обладают более низкой плотностью, меньшей абразивностью, более низкой стоимостью. Кроме того, подобные материалы представляют собой возобновляемые ресурсы, а также разлагаются микроорганизмами (т. е. подвержены биодеструкции). Помимо этого, механические характеристики натуральных волокон сопоставимы со свойствами синтетических волокон, используемых в настоящее время в промышленности. Также натуральные волокна обладают

хорошими теплофизическими характеристиками [3]. То обстоятельство, что наполнители такого типа представляют собой волокна естественного происхождения, делает их еще более привлекательными с точки зрения экологической безопасности. Растительные волокна, полученные из различных частей растения, в том числе стебля, дуба и семени, используются при производстве различных композиционных материалов. Учеными были получены и исследованы композиционные материалы на основе термопластов, реактопластов и резин, армированных волокнами растений семейства банановых, волокнами сизаля, льна, конопли, листы ананаса, семян масличной пальмы и кокосовой скорлупы.

Полиолефины представляют собой материалы, нашедшие широкое применение в различных областях народного хозяйства и жизнедеятельности человека. Полиолефиновые полимеры, например, ПЭ и ПП, широко используются в автомобильной промышленности, а также при изготовлении товаров народного потребления, т. е. в областях, в которых требуется сочетание низкой стоимости и пластичности материалов. Учеными были проведены научные исследования как в лабораторных условиях, так и в промышленном масштабе, при этом в работах использовались самые разные термопласты, в том числе ПЭ, ПП и поливинилхлорид (ПВХ). Кроме того, в настоящее время минеральные наполнители и волокна широко используются в промышленности переработки пластмасс с целью получения материалов с желаемыми свойствами, либо для снижения стоимости готового пластмассового изделия. По сравнению с термореактивными полимерами, полиолефиновые материалы обладают дополнительным преимуществом, которое заключается в возможности их повторной переработки.

В настоящей главе приведен краткий обзор растительных волокон и методов их модификации, наиболее часто применяемых при использовании таких волокон, выступающих в качестве армирующих агентов для полимерной матрицы. В настоящей главе представлена характеристика физических и химических методов модификации растительных волокон, а также приводятся наиболее важные результаты работ некоторых научных исследователей, в том числе механизмы модификации волокон для получения конкретных композитов. Модификация волокон, как правило, осуществляется только с целью обработки поверхностных гидроксильных групп волокон, сохраняя при этом целостность волокон и их механическую прочность. Кроме того, приводится подробный обзор литературы, посвященной полиолефиновым композитам на основе различных натуральных волокон, а также рассматриваются области применения таких композитов.

3.2. Структура и свойства растительных волокон

За исключением синтетических полимеров большинство экономически значимых продуктов и материалов, в том числе бумага, канатно-веревочные изделия (тросы, корд и канаты), а также текстиль, изготавливаются с применением растительных волокон. Волокна представляют собой удлинённые клетки с коническими концами с очень толстыми лигнифицированными клеточными стенками. Полости или впадины во внутренней части созревших и высохших волокон имеют очень малые размеры в поперечном сечении.

Растительные волокна различаются между собой по своему химическому составу, структуре, размерам и природе происхождения (т. е. получены из различных частей растений). В зависимости от того, из какой части растений их получают, все растительные волокна разделяют на волокна из семян (хлопок и рами), лубяные волокна (джут, банановое дерево и лен) и волокна из листьев (сизаль и абака). На рис. 3.1 представлено продольное и поперечное сечение клетки волокна. В табл. 3.1 приведены значения общемирового объема производства определенных коммерчески значимых источников волокон.

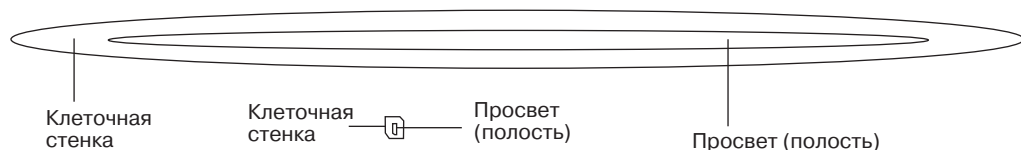


Рис. 3.1. Продольное и поперечное сечение клетки волокна

Лубяные волокна или некоторые «тяжелые» листовые волокна получают из стеблей растений (или листьев) после так называемого процесса «замочки» [4].

В процессе замочки анаэробные бактерии, в частности *Clostridium*, осуществляют постепенное разложение пектинового вещества, образующего средний слой клеточной стенки, в результате чего волокна отделяются от соседних тканей. Оболочка отделяется от вымоченных стеблей и подвергается трепанию до тех пор, пока волокна не будут отделены от флоэмы, коры и эпидермических тканей [5].

3.2.1. Химическая структура и области использования

Важным компонентом всех растительных волокон является целлюлоза. Термин «целлюлоза» впервые был использован Пайеном [6] в 1838 г. С тех пор общепринято использовать этот термин для обозначения линейного конденсационного полимера, состоящего из единиц *D*-ангидроглюкопиранозы, соединенных β -1-4-гликозидными связями. Пространственная модель молекулы целлюлозы, предложенная Хоуорсом, представлена на рис. 3.2. С другой стороны, целлюлозу можно рассматривать в качестве синдиотактического полиацетата глюкозы. Концевые гидроксильные группы присутствуют на обоих концах молекулярной цепи целлюлозы. Однако такие группы имеют различную природу. Гидроксильная группа у первого атома углерода C(1) представляет собой альдегидгидратную группу, которая обладает восстановительной активностью и образуется при формировании пиранозного кольца, протекающего за счет внутримолекулярной реакции с участием полуацеталей. Гидроксильная группа у четвертого атома углерода C(4) на другом конце цепи представляет собой гидроксильную группу спирта, а поэтому не проявляет восстановительных свойств.

Химический характер молекулы целлюлозы определяется чувствительностью гликозидных мостиков между повторяющимися молекулами глюкозы к гидролизу, а также обусловлен наличием трех реакционных гидроксильных групп (одной первичной и двух вторичных групп, расположенных на каждой структурной единице молекулы целлюлозы). Такие реакционные гидроксильные группы могут вступать в реакции

этерификации и эстерификации, т. е. могут образовывать простые и сложные эфиры. Основной причиной относительно высокого значения прочности и жесткости молекулы целлюлозы является наличие внутримолекулярных водородных связей, что проявляется в виде высокого значения вязкости раствора целлюлозы, ее склонности к кристаллизации, а также способности образовывать фибриллярные нити. Наличие гликозидных связей также приводит к упрочнению молекулы.

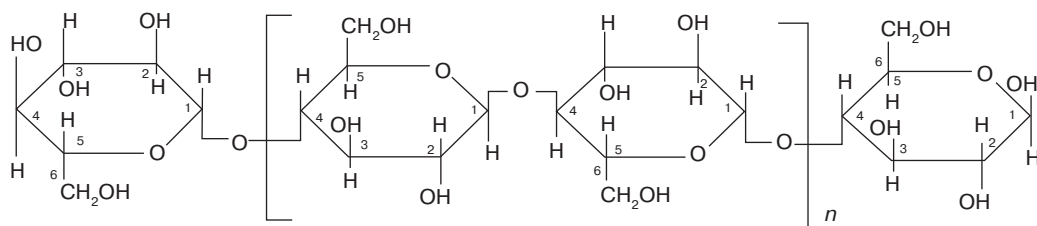


Рис. 3.2. Пространственная модель молекулы Хоурса для целлюлозы

Молекулярная структура целлюлозы отвечает за ее надмолекулярную структуру, которая определяет ее физические и химические свойства. Средние плоскости в полностью развернутой молекуле расположены друг к другу под углом в 180° и имеют определенную ориентацию по отношению к соседним элементам цепи. Механические свойства натуральных волокон также зависят от типа целлюлозы, поскольку каждый ее тип характеризуется особенной геометрией клетки, значительно влияющей на величину ее механических характеристик. Кристаллическая структура натуральной и восстановленной целлюлозы обозначается цифрами I и II соответственно. Цепочки в целлюлозе с кристаллической структурой I находятся в параллельной конфигурации [7], а в целлюлозе с кристаллической структурой II — в антипараллельной конфигурации по отношению друг к другу [8]. Помимо целлюлозы, натуральные волокна также содержат гемицеллюлозу — группу полисахаридов, которые остаются связанными с молекулой целлюлозы после удаления лигнина. Молекулы гемицеллюлозы отличаются от молекул целлюлозы тем, что первые содержат несколько структурных единиц в виде сахаров, при этом целлюлоза содержит только глюкопиранозные звенья. Для гемицеллюлозы также характерно значительное разветвление цепи, а молекула целлюлозы характеризуется линейным строением. Кроме того, значение степени полимеризации натуральной (природной) целлюлозы в 10–100 раз превышает значение степени полимеризации гемицеллюлозы. В отличие от целлюлозы, компоненты гемицеллюлозы в различных растениях могут существенно отличаться [9]. Лигнины, сложные углеводороды с алифатическими и ароматическими компонентами также являются компонентами растительных волокон. Лигнин представляет собой до конца неизученный углеводородный полимер с очень сложной структурой, представленной алифатическими и ароматическими элементами [10], которые образуют матрицу вокруг волокон, удерживающую структуру растения (например, дерева).

Лигнин — ароматический биополимер, составной компонент (клетка) всех сосудистых растений, в том числе и растений вида травянистых. Он образуется за счет окислительного соединения трех основных C_6-C_3 элементов (фенилпропаноидов),

в частности сирингилового, гваяцилового и *пара*-кумарилового спиртов, которые образуют в клеточной стенке случайную структуру в виде трехмерной сетки [11]. Основной связью между структурными единицами молекулы является арил-арилэфирная связь. Помимо двадцати различных типов связей, присутствующих в молекуле лигнина, последняя образует сильную связь с полисахаридами гемицеллюлозы [12]. Основными мономерами лигнина являются различные фенилпропаны, замещенные в кольце и соединенные между собой, при этом тип такой связи до настоящего времени не изучен полностью. Лигнин образует матрицу для волокон, которая обеспечивает поддержание натуральной структуры растения. Однако лигнин характеризуется значительно более низкими механическими характеристиками по сравнению с целлюлозой [13]. В состав волокон также входят пектин и воски [14]. Пектинами называют группу гетерополисахаридов, содержащих связанные между собой β -1,4-галактуроновую кислоту, различные молекулы сахаров и их соответствующие метиловые эфиры [15]. В заключение следует отметить, что воски содержат различные спирты и составляют лишь малую долю волокна. Было установлено, что целлюлоза является кристаллическим полимером.

3.2.2. Микрофибриллы целлюлозы

По всей структуре волокон распределены упорядоченные области скопления молекул — кристаллиты. Нитевидное образование при линейном соединении таких компонентов называется микрофибриллой. Она является основной структурной единицей клеточной стенки растения. Ширина микрофибрилл меньше толщины и составляет 10–30 нм, при этом микрофибриллы имеют различную длину, соответствующую 20 000–30 000 молекулам целлюлозы в поперечном сечении. Их структура представлена, главным образом, центральной частью (ядром) кристаллической целлюлозы. Такое ядро покрыто оболочкой из паракристаллического полиглюкозанового материала, окруженного гемицеллюлозой [16]. В большинстве натуральных волокон микрофибриллы ориентируются под определенным углом к оси волокна, который называется углом микрофибрилл.

Было установлено, что конечные механические свойства натуральных волокон зависят от величины этого угла. Целлюлоза присутствует в клеточной стенке растения в форме тонких нитей различной длины. Такие нити представляют собой микрофибриллы целлюлозы и играют важную роль в формировании химических, физических и механических свойств волокон растений и древесины. Результаты микроскопических и кристаллографических исследований указывают на то, что подходящим материалом для исследования ультраструктуры микрофибрилл целлюлозы [17] являются зеленые водоросли *Valonia*. Несоответствие размеров кристаллических областей, полученных по результатам электронной микроскопии и рентгеновского дифракционного анализа, привело к разработке различных подходов к интерпретации молекулярной организации микрофибрилл. Фрей-Висслинг [18] рассматривает микрофибриллу как образование, состоящее из большого количества кристаллитов, разделенных между собой паракристаллической областью. Подобное образование позднее было названо «элементарной фибриллой». Поэтому термин «элементарная фибрилла» применяется для обозначения мельчайших нитей целлюлозы.

В литературе представлены данные о характеристике и составе элементарных фибрилл, а также их скоплениях, образующих структуру волокон, которую часто называют фибриллярной структурой или структурой бахромчатых фибрилл [19]. Согласно этой концепции элементарная фибрилла образуется при скоплении большого количества молекул целлюлозы, которые объединены в повторяющиеся участки (молекулы целлюлозы располагаются параллельно по отношению друг к другу). Таким образом, нить элементарных кристаллитов представляет собой фрагменты длинных молекул, которые простираются от одного кристаллита к последующему через менее упорядоченные участки. Также возможен молекулярный переход из одной нити кристаллитов в соседнюю. Установлено, что в натуральных волокнах такой процесс протекает в ограниченном масштабе, при этом в искусственных волокнах целлюлозы подобные молекулярные переходы происходят достаточно часто.

Внутренняя когезия молекул в каждой элементарной фибрилле устанавливается за счет перехода молекул с длинными целлюлозными цепочками от кристаллита к кристаллиту. Сцепление волокон в их вторичном объединении устанавливается либо за счет водородных связей в закрытых точках соприкосновения, либо за счет разветвления молекул. Такие структуры обладают достаточно большими полостями, образованными вследствие несовершенства ориентации фибриллярных скоплений, наличия наноразмерных промежутков между фибриллами в фибриллярных скоплениях, а также ввиду наличия областей с менее упорядоченными связями между кристаллитами в одной элементарной фибрилле.

Дюфресне [20] опубликовал данные о получении нитевидных кристаллов, образованных из различных природных источников. Эмульсия микрофибрилл целлюлозы и нитевидных кристаллов целлюлозы была получена из корня сахарной свеклы и туницина. Типичная электронная микрофотография результата анализа разбавленной суспензии сахарной свеклы представлена на рис. 3.3. Толщина отдельных микрофибрилл составляет почти 5 нм, при этом их длина является значительно большей, что приводит к получению практически бесконечного соотношения геометрических параметров в таких волокнах. Подобные материалы могут использоваться в качестве армирующих элементов в полимерной матрице.



Рис. 3.3. Трансмиссионная электронная микрофотография разбавленной суспензии целлюлозы сахарной свеклы (заимствовано из литературы [20])

3.3. Модификация поверхности растительных волокон

Несмотря на то что многие исследователи, предприниматели и специалисты по охране окружающей среды подтвердили возможность использования целлюлозных волокон в качестве армирующих элементов в полимерной матрице, все же эти волокна обладают определенными недостатками. Основной недостаток — высокая полярность, вследствие чего волокна несовместимы с неполярными полимерами, например с полиолефинами. Для модификации поверхности натуральных волокон используется несколько методов, позволяющих снизить их гидрофильность и минимизировать величину энергии на границе раздела волокно–неполярная полиолефиновая матрица.

Внешняя поверхность растительных волокон покрыта воскоподобными веществами. Значение поверхностного натяжения на поверхности такого типа, как правило, довольно низкое, что и препятствует образованию прочной связи между волокном и полимерной матрицей. Прочность связи может быть существенно увеличена за счет проведения одной или нескольких операций, включающих в себя:

- очистку поверхности путем растворения воскового слоя и кутикулы;
- взаимодействие волокон с химическими реактивами для придания им гидрофобных свойств; и
- прививку на поверхность волокон определенных функциональных групп за счет использования подходящих реагентов.

Белгакем и Гандини осуществили детальный обзор различных методов модификации волокон целлюлозы для использования их в качестве армирующих элементов в композиционных материалах [21]. Они классифицировали все основные методы обработки волокон:

- 1) методы физической обработки, например, экстракцию растворителем;
- 2) методы физико-химической обработки, например, использование коронного разряда и плазменного разряда или лазера, воздействие рентгеновского и ультрафиолетового излучения;
- 3) методы химической модификации, включающие в себя прямую конденсацию связующей добавки на поверхности целлюлозы, а также различные методы прививки, в том числе реакции поликонденсации и полимеризации по свободно радикальному или ионному механизму.

3.3.1. Механическая (физическая) обработка

К физическим или механическим методам модификации поверхности относятся такие методы, как растяжение [22], каландрование [23], термическая обработка [24] и получение гибридных нитей [25]. Эти методы не оказывают влияния на химический состав волокон, однако они позволяют изменить структуру и свойства поверхности волокон и вследствие этого влияют на образование механической связи волокон с полимерами. Так, некоторые исследователи в таких целях осуществляли простую обработку лигноцеллюлозы растворителем [26, 27].

Целлюлозные волокна, полученные из различных растений, подвергались экстракции растворителем (в большинстве случаев экстракции Сокслета), при этом в качестве растворителей использовали ацетон, смесь этанола и толуола, диэтиловый эфир,

а также горячую и холодную воду. Результаты сопоставления данных о характеристиках поверхности волокон после экстракции растворителем указывают на то, что, по меньшей мере, часть алифатических и ароматических примесей, присутствующих на поверхности целлюлозы, может довольно легко удаляться за счет такой обработки. Поверхностная энергия волокон, определенная с помощью обращенной газовой хроматографии (ОГХ), увеличилась с 32 до 47 МДж/м², что обусловлено удалением небольших молекул с низкой поверхностной энергией [28]. Также было установлено, что обработанные волокна обладают более выраженными кислотно-основными характеристиками.

Боуфи и Гандини [29] предложили новый метод обработки целлюлозных волокон путем нанесения на них оболочки из тонкого слоя полимера без протекания какого-либо химического взаимодействия между ними. Учеными были разработаны катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ), адсорбируемые поверхностью взвешенных в воде волокон, с целью получения адмицеллярного состава с последующим присоединением на поверхности волокон водонерастворимых мономеров, например, стирола и акрилатов. Свободно-радикальная полимеризация адсорбированных мономеров приводит к образованию тонкого слоя полимера на поверхности волокон, вследствие чего происходит снижение свободной поверхностной энергии волокон, а также их гидрофильности. Предполагается, что этот метод может использоваться для получения волокон с определенной полярностью поверхности, что позволяет добиться хорошей совместимости обработанных волокон и выбранного типа полимера.

3.3.2. Физико-химическая обработка

К методам физико-химической модификации волокон относятся такие методы, как обработка коронным разрядом, фибрилляция поверхности, обработка γ -излучением, ультрафиолетовым излучением и т. д. Эти методы основаны на очистке, окислении и последующей активации поверхности растительных волокон. Такие методы физико-химической обработки приводят к изменению структуры и свойств поверхности волокон и вследствие этого оказывают влияние на образование механической связи с полимерами.

3.3.2.1. Обработка коронным разрядом

Саката и его сотрудники [30] провели окисление гидрофильной составляющей поверхности различных типов древесины за счет обработки поверхности материала коронным разрядом. В случае древесных волокон активация поверхности приводит к увеличению количества альдегидных групп. Гассан и Гутовски [31] осуществили обработку волокна джута коронным разрядом и УФ-излучением для улучшения свойств эпоксидных композитов на основе натуральных волокон. Волокна, обработанные коронным разрядом, обладают значительно более высокой величиной свободной поверхностной энергии полярных компонентов, при этом при увеличении энергии обработки повышается и доля подобных компонентов. Было установлено, что при оптимальных условиях обработки достигается увеличение предела прочности при изгибе композитов более чем на 30%. Гассан и его сотрудники [32] изучили характеристики поверхности джутовых волокон, обработанных коронным разрядом,

измеряя динамический угол смачивания. По результатам исследований было установлено, что в результате обработки волокон наблюдается увеличение полярности их поверхности. Степень изменения поверхности волокна зависит от значения энергии применяемого коронного разряда.

3.3.2.2. Обработка плазмой

Обработка плазмой представляет собой новый метод модификации поверхности натуральных волокон. Метод холодной плазмы является сухим и чистым процессом, не наносящим ущерба окружающей среде [33]. Под плазмой понимают частично ионизированные газы, демонстрирующие коллективное поведение. Одно из основных преимуществ настоящего метода заключается в том, что модифицируется только поверхность материалов, а влияния на их объемные свойства не оказывается. Все виды частиц, участвующие в таком виде разряда, — электроны, ионы, свободные радикалы и фотоны — обладают достаточной энергией для изменения всех химических связей в поверхностных слоях натурального полимерного субстрата. Надлежащий выбор исходного состава и внешних параметров плазмы (например, мощности, давления и длительности обработки) позволяет придавать поверхности лигноцеллюлозного субстрата необходимые характеристики. При использовании метода обработки холодной плазмой, в зависимости от типа и природы используемых газов, могут осуществляться различные модификации поверхности. Поверхностная энергия может быть увеличена или уменьшена, могут быть образованы поперечные связи и реакционноспособные свободные радикалы и группы. Было установлено, что при активации поверхности древесины с применением такого метода наблюдается увеличение количества альдегидных групп [34].

Юань и его сотрудники [35] установили, что в результате воздействия аргона и плазмы на поверхность древесных волокон происходит улучшение совместимости волокон и ПП. Результаты исследования поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) указывают на то, что увеличение соотношения содержания кислорода и углерода в древесных волокнах после химической модификации композита предотвращает возможность расслаивания композита. Такая обработка плазмой осуществлялась для получения достаточной адгезии вдоль поверхности раздела фаз между матрицей и волокнами на определенных участках композита за счет более полного смачивания волокон полимером и образования химических связей между матрицей и волокнами.

Юань и его сотрудники выявили также определенное воздействие обработки плазмой на внешний вид древесных волокон [35]. На рис. 3.4, *а* представлен снимок необработанной поверхности древесных волокон, полученный методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Морфология поверхности образца свидетельствует о том, что поверхность необработанных древесных волокон является относительно гладкой, однако после обработки аргоновой плазмой она становится более шероховатой (рис. 3.4, *б*). Также стоит отметить, что углубления и поры на поверхности необработанных волокон — закрытые, либо лишь частично открытые (рис. 3.4, *а*).

Однако такие углубления на поверхности древесных волокон, обработанных аргоновой плазмой, — практически полностью открытые, что, вероятнее всего, обусловлено травлением поверхности волокна под действием плазмы. Обработка

низкотемпературной плазмой в большинстве случаев вызывает прививку химических групп, травление поверхности, полимеризацию, образование свободных радикалов и кристаллизацию, тогда как травление напылением вызывает, как правило, только физические изменения, например, получение шероховатости поверхности, что улучшает взаимодействие между матрицей и волокном [36]. Низкотемпературная плазма может получаться при атмосферном давлении в присутствии гелия. Действие таких типов плазмы основано на удалении протонов и создании нестабильных радикалов, которые вызывают преобразование функциональных групп, например, спиртов, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот.

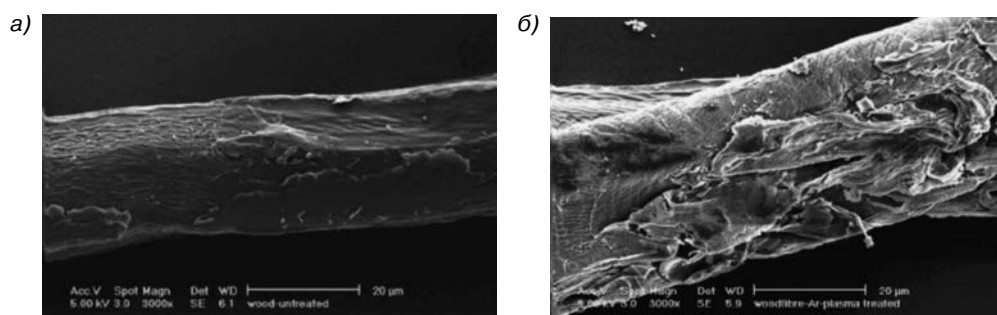


Рис. 3.4. Снимки поверхности необработанных древесных волокон (а) и снимок поверхности древесных волокон, обработанных аргоновой плазмой (б). Снимки получены методом СЭМ (заимствовано из литературы [35])

3.3.2.3. γ -Излучение

Хан и его сотрудники [37] исследовали воздействие гамма- и ультрафиолетового (УФ) излучения на механические свойства композитов, наполненных джутовыми волокнами. Джутовые нити обрабатывались раствором метилметакрилата (ММА) и метанола (MeOH), после чего подвергались воздействию излучения. После обработки γ -излучением наблюдалось существенное увеличение количество остатков ММА на поверхности джутового волокна. Тем не менее, при введении в материал свыше 15% полимера наблюдается существенное снижение прочности композита. Было установлено, что значение предела прочности композита на основе джутовых нитей, обработанных УФ-излучением, возрастает с увеличением количества образовавшихся привитых групп, что отличается от изменения свойств при обработке γ -излучением образца композита на основе джутовых нитей.

В работе [21] упоминается, что обработка полимерных материалов высокоэнергетическим γ -излучением не целесообразна, поскольку оно вызывает разрушение и деструкцию волокон; в работе [38] исследовано влияние γ -излучения на волокна масличной пальмы. Было установлено, что композиты на основе обработанных волокон имеют худшие характеристики по сравнению со свойствами композитов на основе необработанных волокон, однако обладают чуть большей водостойкостью. В обзорной статье [39] приводятся результаты обработки натуральных волокон лазером и УФ-излучением.

3.3.3. Химическая модификация растительных волокон

Химическая модификация растительных волокон включает в себя:

- химическую обработку;
- химическую сшивку;
- прямую активацию поверхности.

3.3.3.1. Химическая обработка

При химической обработке происходит удаление примесей с поверхности волокон, что улучшает адгезионные характеристики поверхности. Самым старым методом, используемым для модификации поверхности натуральных волокон, является их обработка щелочью. При обработке волокон щелочью с их поверхности удаляются природные и искусственные примеси, что приводит к улучшению поверхностного натяжения и смачиваемости волокон, а следовательно, и к усилению адгезии между полимерной матрицей и волокном. Обработка щелочью оказывает различное влияние на разные типы волокон. В настоящей главе приводятся наиболее важные особенности процесса обработки натуральных волокон щелочью.

Мартинс и его сотрудники [40] с целью модификации волокон сизаля обрабатывали их щелочью. По результатам проведенных исследований ими было выявлено влияние концентрации щелочи на свойства поверхности волокон при различной продолжительности процесса обработки. Как правило, влияние мерсеризации (обработки волокон щелочью) на свойства натуральных волокон зависит от типа и концентрации раствора щелочи, а также от температуры и длительности обработки [41]. Было установлено, что при щелочной обработке происходит удаление и вымывание из воскового слоя оболочки волокон жирных кислот и их конденсированных продуктов [42]. В ходе исследований волокон сизаля, подвергнутых обработке щелочью, методом сканирующей электронной микроскопии были получены весьма интересные результаты. Было установлено, что паренхима клеток удаляется лишь частично, при этом изменение морфологии волокон зависит от условий их обработки [43]. Свойства волокон, обработка которых проводилась в более мягких условиях, изменились значительно сильнее, чем свойства волокон, подвергнутых обработке в более жестких условиях. Такая особенность была выявлена для всех типов исследованных волокон при различных условиях мерсеризации, что указывает на возможность использования менее интенсивных и менее затратных режимов обработки волокон. Результаты гравиметрического анализа, проведенного после мерсеризации волокон, указывают на то, что потеря массы в большей степени зависит от температуры, чем от продолжительности обработки.

Рэй и его сотрудники [44] исследовали влияние обработки щелочью на свойства джутовых волокон. Результаты исследований указывают на то, что обработка джутовых волокон 5%-ным раствором NaOH (при различной продолжительности обработки) приводит к улучшению свойств волокон и композитов на основе таких обработанных волокон. Рэй и Саркар [45] также проводили исследования, направленные на изучение изменений поверхности обработанных джутовых волокон после их обработки щелочью различной концентрации. Было установлено, что при обработке волокон раствором щелочи значения сопротивления разрыву и модуля упругости волокон увеличиваются на 45 и 79% соответственно. Улучшение механических свойств ученые

объясняли снижением линейной плотности волокон после их обработки. Кроме того, после обработки волокон в течение 2 ч потеря массы волокон составила 9,63%, при этом содержание гемицеллюлозы в волокнах уменьшилось с 22 до 12,9%. Результаты рентгеновского дифрактометрического анализа указывают на то, что при обработке волокон в течение 6 ч наблюдается увеличение степени их кристалличности.

Оволаби и его сотрудники [46] исследовали влияние предварительной обработки излучением и щелочной обработки на свойства кокосовых волокон. Как правило, такая обработка приводит к снижению количества вяжущего материала в волокнах, что объясняется выделением летучих соединений с разрывом связей. Оптимальные условия мерсеризации позволяют добиться улучшения прочностных свойств волокон. Предполагается, что увеличение степени (индекса) кристалличности, измеренной методом широкоугольного рассеяния рентгеновского излучения (ШРРИ), фактически обусловлено увеличением упорядоченности упаковки кристаллитов, а не увеличением степени кристалличности, присущей материалу. Таким образом, в настоящее время разрабатываются методы модификации целлюлозных волокон, направленные на изменение их морфологии и увеличение количества гидроксильных групп. Такие изменения приведут к существенному увеличению поверхностного натяжения, смачиваемости, набухания, адгезии и совместимости волокон с полимерными материалами [47].

Особенности структуры и морфология излома необработанных и химически обработанных волокон, полученных из листьев ананаса (ВЛАН), были изучены Саха и его сотрудниками [48] с использованием метода сканирующей электронной микроскопии. При обработке таких волокон щелочью существенно изменяется морфология их поверхности и наблюдается постепенное удаление нецеллюлозных компонентов, в том числе лигнина и гемицеллюлозы. Результаты исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии указывают на то, что из волокон бананового дерева, подвергнутых обработке раствором щелочи NaOH [49], выводятся алюмосиликаты и магний. В случае алюмосиликатов, содержащих магний, обработка раствором NaOH приводит к разрушению кристаллической решетки силиката и удалению образовавшихся ионов алюминия и кремния, однако при этом магний, как правило, остается на поверхности образца. Уменьшение соотношения содержания атомов N и C свидетельствует о том, что под действием сильнощелочной среды происходит изменение органической матрицы поверхности волокон. Небольшое уменьшение соотношения содержания атомов O и C может объясняться тем, что при щелочной обработке происходит разрушение гемицеллюлозы и лигнина. Растворение лигнинового компонента, характеризующегося высоким значением соотношения содержания атомов O и C, приводит к общему снижению соотношения этих элементов в волокне.

3.3.3.2. Химическая сшивка

Все реакции, используемые для прививки химических соединений с целью модификации поверхности целлюлозы, могут быть разделены на: 1 — реакции этерификации (образование простых эфиров); 2 — реакции эстерификации (образование сложных эфиров); 3 — реакции образования уретанов; 4 — реакции образования силоксанов. Все эти методы основываются на использовании молекул, имеющих одну или несколько функциональных групп, вступающих в химическое взаимодействие с гидроксильными (ОН) группами на поверхности целлюлозы, что позволяет привить на поверхность

целлюлозы длинные гидрофобные цепи. Они выполняют двойную функцию, а именно защищают поверхность волокна от действия воды, а также значительно повышают совместимость целлюлозы с неполярной матрицей, например, с полиолефинами. Помимо упомянутых выше методов также используется метод прививки на поверхности волокон определенных функциональных групп. Реакции прививки включают прикрепление на поверхности волокон функциональных групп, которые могут подвергаться полимеризации совместно с матрицей, что позволяет получить непрерывную цепочку ковалентных связей между волокнами целлюлозы и макромолекулами матрицы и добиться оптимальной межфазной адгезии.

Этерификация (образование простого эфира)

Задорецки и Роннхульт [50] синтезировали молекулу *C18-T* (2,4-дихлоро-6-*n*-октадецилокси-*s*-триазин), которую далее использовали для прививки на волокна целлюлозы. Для обработки растительных волокон разных типов использовались различные производные хлортриазина [51]. Потан и его сотрудники [51] осуществили обработку волокон бананового дерева *C18-T* и оценили сольватохромизм полученных соединений, а также измерили электрохимический потенциал (ЭХП) поверхности полученных материалов. Результаты таких исследований указывают на то, что поверхность волокон имеет кислотную природу. Механизм такой реакции представлен на рис. 3.5.

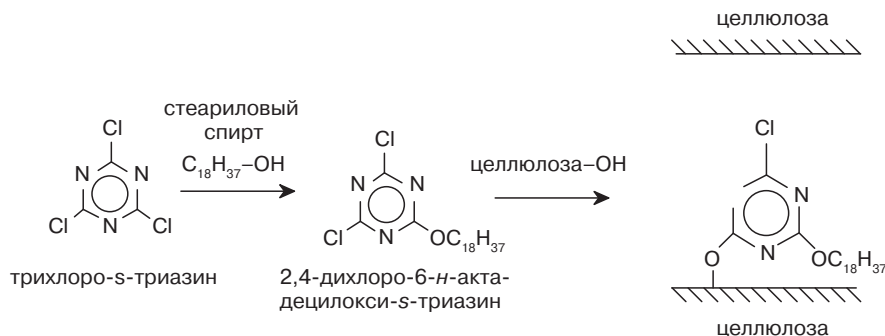


Рис. 3.5. Механизм реакции волокон бананового дерева и трихлор-*s*-триазина (заимствовано из литературы [50])

Целлюлозные волокна были получены из льна, далее подвергались очистке обработкой паром и йодистым этилом для осуществления реакции этерификации [53]. Свойства волокон впоследствии исследовались методами инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (ИКСФП), ШРПИ и времяпролетной вторичной масс-спектрометрии (ВПВМС). Снижение степени водопоглощения волокнами целлюлозы, обработанными производными триазина, а также композитами на их основе обусловлено снижением количества гидроксильных групп целлюлозы, которые могут подвергаться воздействию воды, а снижение степени набухания волокон обуславливается поперечной сшивкой полимера и волокон за счет образования ковалентных связей [54].

Эстерификация (образование сложного эфира)

Ацетат целлюлозы является первым соединением, полученным за счет осуществления реакции эстерификации целлюлозы. При реакции ацетилирования чаще всего используется уксусный ангидрид, димер алкилкетена, алкенил-янтарный ангидрид и различные жирные кислоты (с различным числом атомов углерода в цепи от 6 до 22) или их хлориды. Ацетилирование С–ОН-групп целлюлозы не только предотвращает образование внутри- и межмолекулярных водородных связей, но также позволяет снизить полярность волокон, что приводит к улучшению их совместимости с полиолефиновой матрицей.

Для улучшения влагостойкости волокон сизаля Чанд и его сотрудники [55] осуществили их ацетилирование и исследовали прочностные характеристики обработанных волокон. Результаты исследований указывают на то, что ацетилирование волокон позволяет снизить содержание влаги в материале с 11 до 5,45%. Однако при этом следует отметить, что предел прочности при растяжении волокон сизаль после обработки снижается с 445 до 320 МПа, что объясняется выделением гемицеллюлозы из волокон в процессе ацетилирования. В различных источниках указывается, что ацетилирование является эффективным методом модификации натуральных волокон [56, 57].

Целлюлозные волокна, полученные из льна и очищенные путем обработки паром, были подвергнуты гетерогенной эстерификации с использованием уксусного ангидрида, а также с применением серной кислоты в качестве катализатора. После модификации было проведено восстановление волокон, включающее в себя фильтрацию, промывание водой и высушивание при температуре 50 °C [58]. Свойства волокон были оценены с помощью методов инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием, сканирующей электронной микроскопии и ШПРИ. Было установлено, что после обработки практически не изменилась структура волокон и склонность их к разложению под действием микроорганизмов.

Албано и его сотрудники [59] исследовали влияние ацетилированных и неацетилированных волокон сизаля на характер термической деструкции смесей на основе ПП и других полиолефинов. Было выявлено некоторое улучшение термостойкости ацетилированных волокон. Зафейропулус и его сотрудники [60] исследовали влияние ацетилирования и обработки стеариновой кислотой на характеристики волокна льна. Учеными было изучено влияние этих двух методов обработки поверхности (ацетилирования и обработки стеариновой кислотой) на значения предела прочности при растяжении волокон льна. Полученные результаты были интерпретированы с использованием статистики Гаусса. Было установлено, что такая обработка не вызывает существенного изменения значений предела прочности при растяжении волокон льна. Кроме того, результаты исследований поверхности излома методом сканирующей электронной микроскопии указывают на то, что характер разрушения ацетилированных волокон отличается от характера разрушения других волокон тем, что при обработке происходит изменение не только поверхностных, но и объемных свойств волокон.

В недавнем времени было установлено, что для осуществления эстерификации целлюлозы в качестве реагента может использоваться трифторуксусный ангидрид (как в газообразном, так и жидком состоянии). Было установлено, что группы CF_3 проявляют гидрофобные свойства, но не подвергаются гидролизу [61]. Джозеф и его сотрудники [62] осуществили обработку волокна сизаля ПП с привитым малеиновым

ангидридом (МАПП) для улучшения межфазной адгезии между волокнами и полипропиленовой матрицей в композите на основе волокон сизаля и ПП. Влияние малеинизированного ПП на прочностные характеристики композитов на основе волокон сизаля/ПП обусловлено протеканием реакции эстерификации между гидроксильными группами целлюлозных волокон и функциональными ангидридными группами МАПП. Механизм реакции можно разделить на две основные стадии (рис. 3.6 и 3.7).

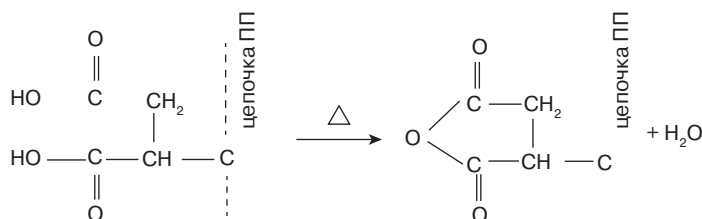


Рис. 3.6. Активация сополимера при нагревании (заимствовано из литературы [62])

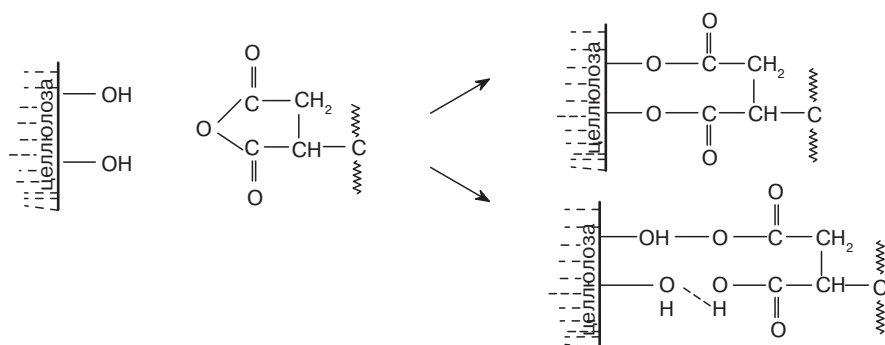


Рис. 3.7. Эстерификация целлюлозы (заимствовано из литературы [62])

В одном из последних исследований, проведенных Чжэн и его сотрудниками [63], волокна из жмыха (ВЖ) были подвергнуты обработке бензойной кислотой. Смесь ПВХ, БФ, бензойной кислоты и других технологических добавок была подвергнута сухому измельчению с использованием двухвалковой мельницы с последующим получением изделий методом прессования. Результаты исследований указывают на то, что соотношение ПВХ/БФ, содержание бензойной кислоты, а также температура процесса переработки оказывают существенное влияние на механические свойства композита. Использование модификатора поверхности волокон приводит к существенному улучшению значения предела прочности при растяжении композита и не оказывает существенного влияния на величину его ударной вязкости.

Образование уретана

Механические свойства композитов на основе ПВХ или ПС, армированных древесными волокнами, могут существенно улучшаться за счет обработки целлюлозных

волокон или полимерной матрицы изоцианатами [64]. В качестве реагента может использоваться полиметилден-полифенил-изоцианат (ПМПФИЦ) как в чистом виде, так и в форме раствора в пластификаторе. ПМПФИЦ химически связывается с целлюлозной матрицей за счет образования ковалентных химических связей [65]. ПМПФИЦ и ПС содержат бензольные кольца, делокализованные π -электроны которых ответственны за сильное взаимодействие между молекулами ПМПФИЦ и ПС, что позволяет обеспечить высокую прочность адгезионных связей между этими материалами. Подобные результаты получены при использовании ПМПФИЦ для модификации волокон или полимерной матрицы.

Мишра [66] исследовал процесс цианэтилирования натуральных волокон для модификации их поверхности. Методом ИКСФП химически модифицированных волокон было выявлено наличие в материале различных функциональных групп, в том числе $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $>\text{CO}$, $-\text{CN}$, а также ароматических компонентов (в цианэтилированных волокнах).

В исследованиях Джозефа и его сотрудников [67] волокна сизаля обрабатывались уретановыми производными толуолдиизоцианата/полипропиленгликоля (ТДИ/ППГ) и ПМПФИЦ с целью улучшения динамических механических свойств композита на основе волокон сизаля и ПП. Улучшение характеристик композита объясняется образованием уретановых мостиков между $-\text{OH}$ группами волокон и $-\text{NCO}$ группами ПМПФИЦ или ТДИППГ (рис. 3.8).

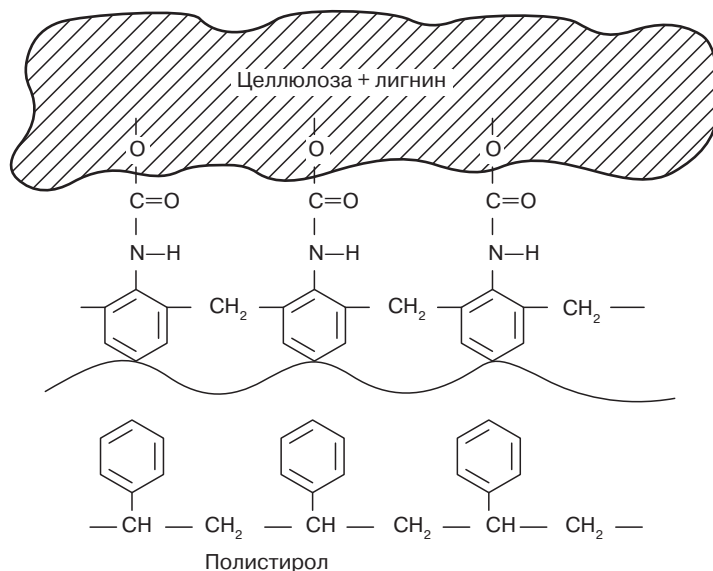


Рис. 3.8. Гипотетическая химическая структура поверхности раздела ПМПФИЦ-ПС (заимствовано из литературы [67])

В интересных исследованиях, проведенных Карамакаром и его сотрудниками [68], использовалась новая добавка, улучшающая совместимость компонентов композиции

(*m*-ИДИПП), содержащая изоцианатные функциональные группы. Для этого была проведена прививка *m*-изопрофенил-*a,a*-диметилбензил изоцианата (*m*-ИДИ) на изотактический полипропилен с использованием двухшнекового экструдера. Предложенный механизм взаимодействия *m*-ИДИПП и древесных волокон представлен на рис. 3.9.

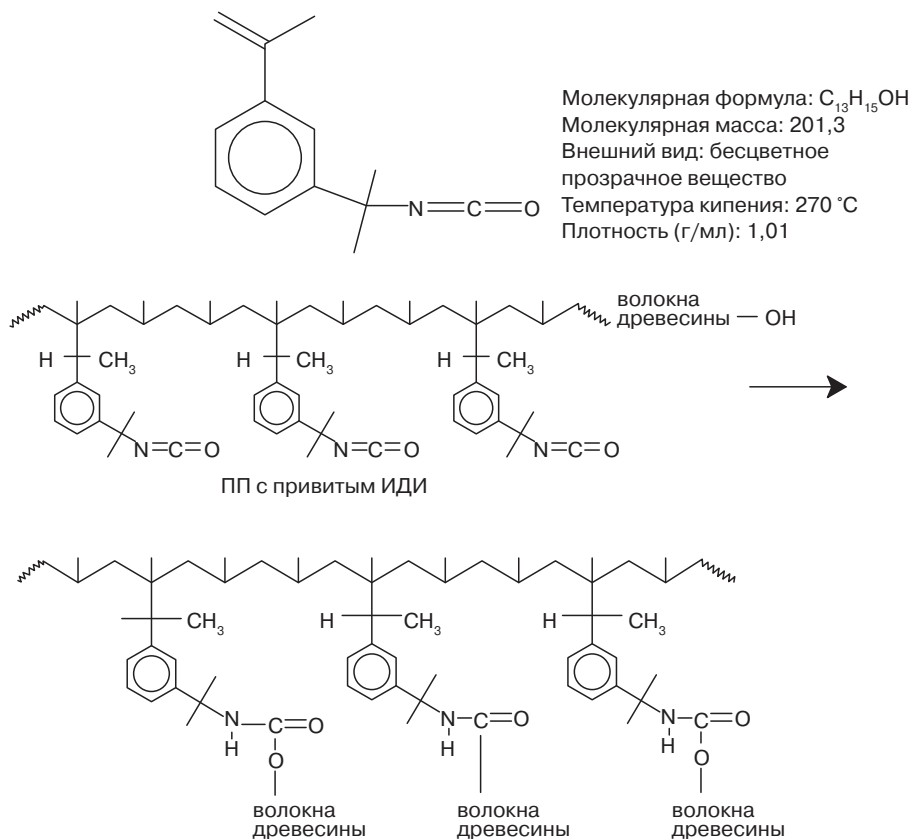


Рис. 3.9. Структура и физические свойства *m*-ИДИ (а); предложенный механизм взаимодействия *m*-ИДИПП и древесных волокон (б). (Заимствовано из литературы [68])

Было исследовано влияние концентрации наполнителя на механические свойства композитов на основе древесных волокон, для обработки которых в качестве добавки, улучшающей совместимость, использовался ПП с привитым *m*-ИДИ. За счет введения добавки, улучшающей совместимость, удалось повысить степень армирования композита, что доказывается улучшением его механических (прочностных) характеристик. Значение предела прочности при растяжении композитов, обработанных таким способом, увеличивается почти на 45%, при этом механические характеристики при изгибе композитов улучшались более чем на 85%.

Образование силоксанов

Было установлено, что силаны — эффективные связующие агенты для стекловолна, также могут успешно использоваться для обработки натуральных волокон. Учеными были проведены исследования, направленные на изучение особенностей процесса прививки этой группы соединений на различные субстраты на основе лигноцеллюлозы при различных условиях. В присутствии воды наблюдается соединение силанола и лигноцеллюлозы, которое указывает на то, что химическая модификация целлюлозных волокон силоксанами может осуществляться при предварительной их обработке водой (неполный гидролиз). Однако даже при таких условиях модификация будет протекать в существенной степени только в том случае, если процесс будет проводиться при повышенных температурах.

Различные авторы приводят данные о влиянии и механизме обработки материалов силанами. Общий механизм такой обработки представлен на рис. 3.10 [69].

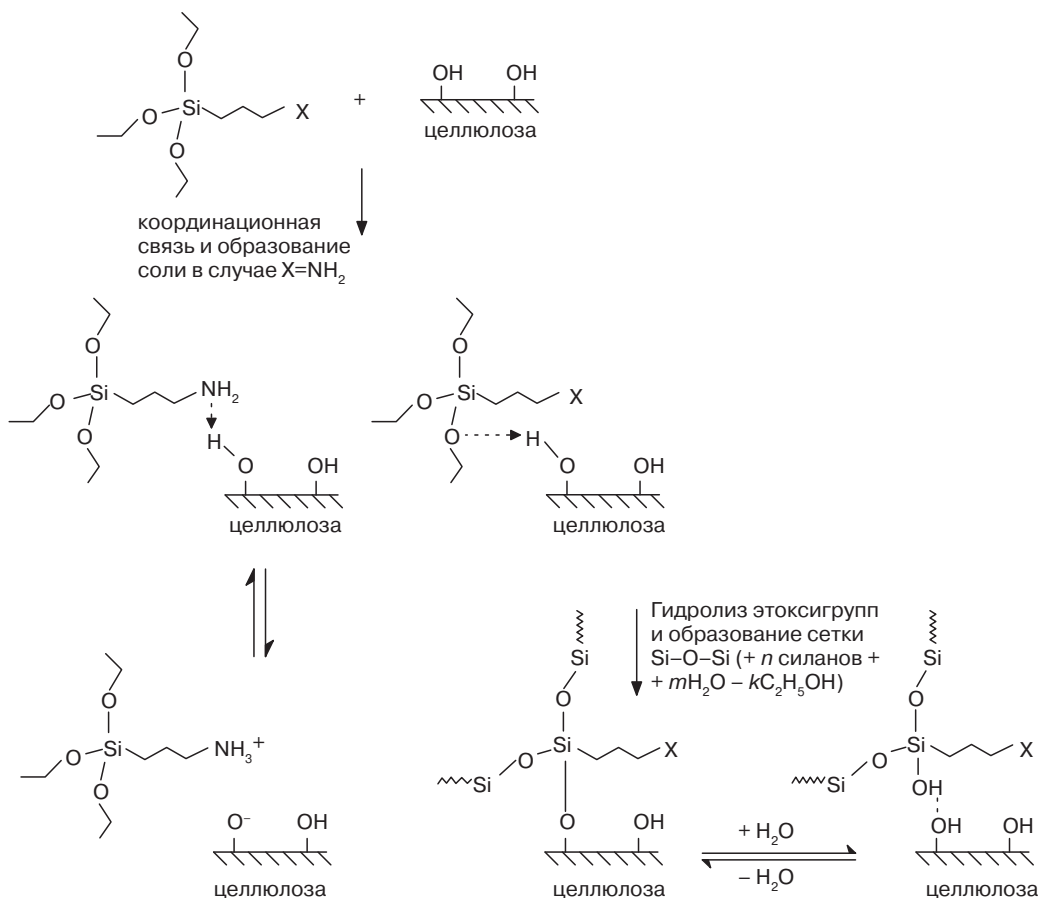


Рис. 3.10. Механизм взаимодействия силана и целлюлозы (заимствовано из литературы [69])

Взаимодействие гидролизированных соединений с целлюлозой подтверждается результатами исследований методом ИКСФП. Наблюдаемые на ИК-спектрах полосы поглощения при волновых числах 1134 и 1038 см^{-1} принадлежат группе Si–O–C. Другие характеристические полосы для силоксанов регистрируются при 1712 и 1637 см^{-1} , что соответствует колебаниям связей в группах C=O и C=C [70].

Син и его сотрудники [71] использовали метод ИКСФП для исследования состава волокон сизаля, обработанных различными связующими добавками. При этом в качестве связующих добавок использовали *g*-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174), неопентил(диаллил)окситри(диоктил)пирофосфатотитанат (LICA-38), неопентил(диаллил)окситриакрилцирконат (NZ-39) и *N*-замещенный метакриламид (QB-012). Наличие на поверхности материала осажденных олигомеров подтверждается обнаружением карбонильных групп, соединенных водородными связями, и наличием ненасыщенных связей.

По результатам испытаний также выявлена беспорядочная физическая/химическая адсорбция связующих агентов, их проникновение сквозь поверхность и уменьшение гидрофильности волокон. Полученные результаты согласуются с результатами определения динамического угла смачивания и сканирующей электронной микроскопии. Было установлено, что метод ИКСФП в режиме отражения является более эффективным способом определения химической природы и структуры адсорбированных слоев на поверхности волокон сизаля по сравнению с динамическим методом мгновенного прогнозирования надежности и спектроскопией пропускания. Различие свойств необработанных и химически обработанных волокон также подтверждено и для полимерных композитов.

Влияние различных связующих добавок на основе силанов на свойства композита, армированного короткими натуральными волокнами, на основе ПЭ и натурального каучука изучено Абдельмулахом и его сотрудниками [72]. При этом при исследованиях в качестве матрицы использовался ПЭНП и натуральный каучук. В работе целлюлозные волокна обрабатывались тремя различными силанами. Было установлено, что с увеличением длины волокон и степени химической модификации волокон механические свойства композитов в некоторой степени увеличиваются. По мнению авторов, такое улучшение свойств имеет следующие причины: метакрилоксипропилтриметоксисилан (МПС), и меркаптопропилтриметоксисилан (МРПС) содержат функциональные группы, которые могут вступать во взаимодействие с химическими радикалами с образованием ковалентных связей либо за счет реакций присоединения с π -связями (для МПС), либо за счет реакции роста цепи с участием меркаптокомпонента. Химические радикалы могут образовываться в результате разложения пероксида в процессе его термического окисления, которое, вероятно, происходит при переработке композита. Протекающая реакция приводит к образованию химической связи между волокнами и матрицей полимера, что приводит к улучшению межфазной адгезии. Возможные взаимодействия между привитыми цепочками МПС и ПЭНП-матрицей при образовании химических радикалов вследствие термической деструкции в процессе смешения и прессования представлены на рис. 3.11.

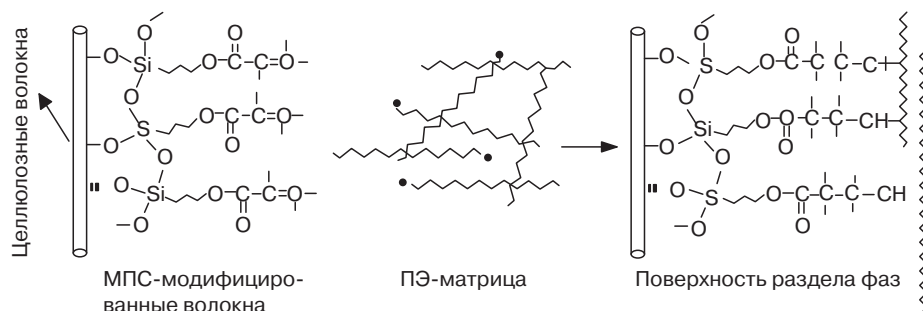


Рис. 3.11. Схематическое изображение области поверхности раздела фаз композита на основе ПЭНП, наполненного целлюлозными волокнами, модифицированными МПС (относительные размеры волокон и химических частиц не учитываются) (заимствовано из литературы [72])

3.3.3.3. Образование привитых сополимеров

Образование привитых сополимеров (привитая сополимеризация) мономеров представляет собой один из универсальных, эффективных и доступных методов химической модификации высокомолекулярных соединений, в особенности натуральных, природных полимеров [73]. Исследование воздействия прививки функциональных групп на характеристики композитов является перспективной областью исследований, в которой в настоящее время задействовано большое количество научных работников. Особенности привитой сополимеризации акрилонитрила (АН) на химически модифицированные волокна листьев ананаса изучены Моханти и его сотрудниками [74] с использованием в качестве инициаторов сополимеризации Ce (IV) и *N*-ацетилглицина (*N*-АГ) при температуре 40–60 °С. Трипати и его сотрудники [75] исследовали особенности привитой сополимеризации ММА, инициированной Cu(II)-IO_4 , на обезжиренные волокна листьев ананаса. Также было изучено влияние различной продолжительности обработки, температуры, концентрации Cu(II) , KIO_4 и ММА, количества волокон листьев ананаса, а также воздействия некоторых неорганических растворителей на процентное содержание в получаемом материале привитых групп. На основе таких экспериментальных результатов ученые предложили механизм реакции (рис. 3.12). Было установлено, что в результате образования привитых связей происходит улучшение термостойкости и теплостойкости волокон листьев ананаса. Самал и Буян [76] изучили влияние привитой сополимеризации АН и ММА на волокна листьев ананаса с использованием в качестве инициатора иона церия при различных концентрациях мономера, инициатора и минеральных кислот при разных температурах и продолжительности обработки.

Мишра [77] использовал метод привитой сополимеризации АН на химически модифицированные волокна сизаля для улучшения их поверхности, а также общих механических характеристик, что позволило использовать подобные волокна в качестве армирующих добавок в полимерных композитах. По результатам исследований было установлено, что существует оптимальное значение концентрации волокон и агентов прививки функциональных групп, при использовании которых удается добиться наилучших результатов. Наилучшее водопоглощение и прочностные свойства достигаются

при низком содержании в материале волокон с привитыми группами (5%). Предполагается, что волокна сизаля с привитым АН выполняют функцию армирующих волокон, совместимых с различными системами гидрофобных полимеров, в том числе термопластичными и термореактивными материалами, что позволяет получать композиты на их основе с высокими эксплуатационными характеристиками.

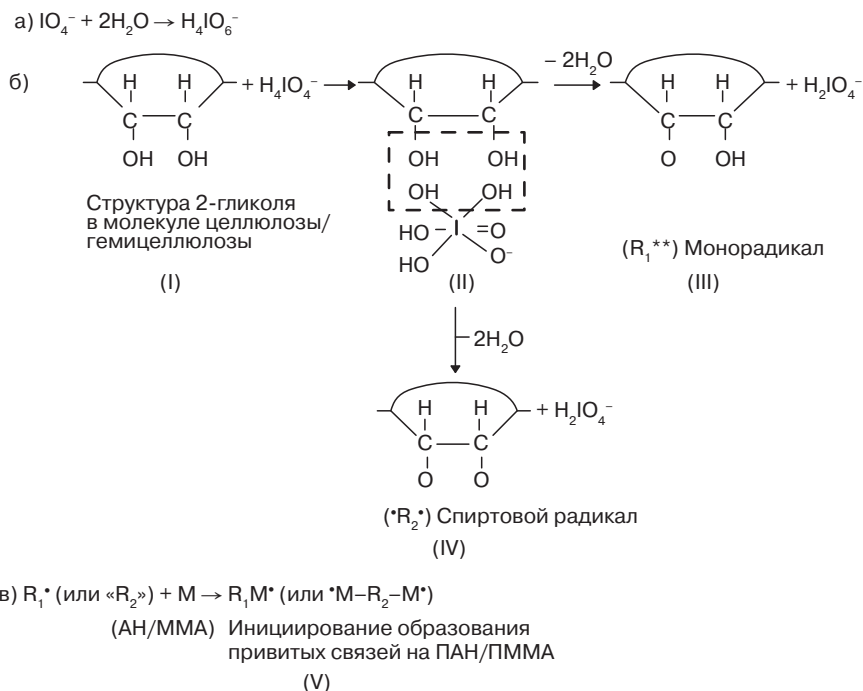


Рис. 3.12. Механизм реакции образования привитых связей (заимствовано из литературы [77])

Один из самых простых методов прививки виниловых мономеров на молекулы целлюлозы — инициирование процесса прививки химическими радикалами [78]. Такие свободные радикалы образуются в результате реакции цепи целлюлозы в окислительно-восстановительной системе. В процессе этой реакции происходит окисление ангидроглюкозных единиц вдоль цепей целлюлозы, при этом на поверхности волокон образуются радикалы макроцеллюлозы. Вследствие протекания таких реакций происходит изменение свойств целлюлозных волокон, одной из функций которых в составе композиционных материалов является улучшение прочностных характеристик и жесткости полимерной матрицы. Было установлено, что цианоэтилирование, протекающее при прививке АН и ММА на поверхность волокон, приводит к существенному снижению равновесного влагосодержания (т. е. приводит к увеличению гидрофобности) волокон листьев ананаса. Способность поглощения красящих веществ волокнами из листьев ананаса в процессе цианоэтилирования прогрессивно возрастает. Прививка функциональных групп на древесную муку или мелкие фрагменты *Pinus*

syvestris в исследовании осуществлялась с использованием пропионового, кротонового и метакрилового ангидридов, при этом в качестве катализатора и реакционной среды использовался пиридин при температуре 60 °С при продолжительности обработки в течение 2, 4 и 6 ч [79].

3.4. Полиолефиновые композиты

3.4.1. Процесс производства композитов на основе полиолефинов/натуральных волокон

Процесс производства композитов на основе термопластов и натуральных волокон, как правило, включает в себя стадии смешения в растворе или в расплаве полимера с последующим формованием композитов (либо изделий) методом экструзии, прессования и/или литья под давлением. При смешении в расплаве волокна вводятся в расплав термопласта. Далее осуществляется смешение компонентов с использованием специального смесителя при определенной температуре смешения и скорости вращения элементов смесителя. Затем смесь извлекается из смесителя, после чего горячий материал подвергается формованию с использованием литьевой машины, управляемой вручную, с получением длинных толстых прутков. При смешении в растворе волокна вводятся в специальный резервуар из нержавеющей стали, оснащенный мешалкой из нержавеющей стали и заполненный вязким раствором термопласта в растворителе. Смесь перемешивается при определенной температуре в течение заданного промежутка времени, а затем переносится на плоский поддон и помещается в вакуум-сушильный шкаф для удаления растворителя. В процессе смешения в растворе не происходит повреждения волокон, что обычно наблюдается при смешении волокон и термопласта в расплаве [80]. Джозеф и его сотрудники [81] использовали смешение в растворе с последующим формованием образцов методом прессования для получения композита на основе ПЭНП и коротких волокон сизаля. При этом короткие волокна вводились в вязкий жидкий раствор ПЭНП и толуола, после чего толуол удалялся высушиванием. На следующем этапе осуществлялось формование образцов литьем под давлением или прессованием. В статьях, посвященных некоторым композитам на основе полиолефинов и натуральных волокон, упоминается этот метод получения композита [82, 91]. Учеными были проведены исследования некоторых композиционных материалов на основе полиолефинов и натуральных волокон, полученных с использованием метода смешения полимера и коротких волокон в расплаве [35, 89, 92–97].

Бледски и Гассан [98] обобщили описанные выше результаты работ, посвященных методам получения композитов на основе термопластов и древесных волокон. Согласно данным, представленным в их работе, основной трудностью при переработке композитов на основе термопластов и древесных волокон является склонность необработанных древесных волокон к образованию крупных скоплений, что обусловлено высоким межмолекулярным взаимодействием волокон между собой. Поэтому волокна довольно плохо распределяются в полимерной матрице, что приводит и к значительному снижению армирующего действия волокон. Чем лучше будет степень распределения волокон

в полимерной матрице, тем более однородным будет по своим характеристикам получаемый композит. Длительность смешения при этом может в некоторой степени сокращаться, поскольку в процессе механического смешения компонентов происходит повреждение (разлом) волокон (под действием сдвиговой деформации) [99–104]. Распределение древесных волокон может улучшаться за счет их предварительной обработки смазками (лубрикантами) или термопластичными полимерами. Пропитывание или инкапсуляция частиц древесины химическими веществами, совместимыми с полимерной матрицей [105, 106], позволяет получить на поверхности частиц изоляционную полимерную гидрофобную пленку, что предотвращает скопление частиц и в некоторых случаях приводит к повышению степени термопластичности древесины.

Другая трудность получения композитов на основе натуральных волокон заключается в том, что доля лигноцеллюлозы, подвергаемой деструкции под действием повышенных температур, экспоненциально возрастает при увеличении температуры. При нормальных температурах процесса переработки (180–200 °С) достигаются критические значения степени разложения [104]. Разложение компонентов целлюлозы вызывает образование полостей в структуре композита, что приводит к ухудшению его механических свойств. Таким образом, требуется оптимизация значений температуры и продолжительности процесса. Рекомендуемая температура смешения и формования композита на основе ПЭВП и древесных частиц составляет 170 °С [107].

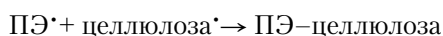
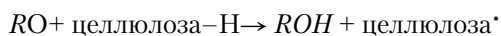
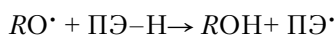
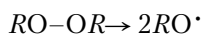
Бледски и Гассан [98] также упоминают о так называемом «экспресс» методе получения композитов. Учеными исследовательского центра *Daimler Benz* (Ульм, Германия) был разработан метод переработки с использованием экструзионного пресса (экспресс-метод), который может использоваться при производстве ПП, армированного волокнами льна [108]. При подобном процессе натуральные волокна нетканых материалов и пленка расплава термопласта сплавляются по другому механизму и формуются в нестационарной (сменной) форме. Пленка расплава термопласта подается с помощью мобильного экструдера. Если этот процесс имеет оптимальные параметры, то достаточно лишь одного цикла обработки в экструдере. Структура полученного композита имеет три слоя: два слоя нетканого материала в нижней части и один сверху, между которыми располагается пленка расплава. Синлетон и его сотрудники [109] также использовали такое наложение пленки и последующее прессование материалов для получения вторичных композитов на основе ПЭВП и волокон льна. Торрес и Кубильяс [109] получили композиты на основе длинных волокон сизаля и ПЭ методом прессования.

3.4.2. Механические свойства композитов на основе полиолефинов и натуральных волокон

Как правило, натуральные волокна не совместимы с полиолефинами, что объясняется их гидрофильными свойствами, в то время как полиолефины являются гидрофобными материалами. В связи с этим большинство более ранних исследований были направлены на изучение влияния различных методов обработки волокон на механические свойства композитов. При этом в этих исследованиях в большинстве случаев использовались волокна, обработка которых осуществлялась до получения композита [81–91, 96, 97], однако в некоторых исследованиях, в которых для обработки волокон использовали

пероксиды, их вводили непосредственно в смесь расплава полимера и волокон [94, 95]. Было установлено, что при использовании обработанных волокон при получении композитов на основе ПЭНП и волокон сизаля удастся увеличить значения предела прочности при растяжении и модуля упругости композита, но при некотором снижении величины относительного удлинения при разрыве [81]. Композиты на основе волокон, подвергшихся щелочной обработке, обладают более высокими прочностными характеристиками по сравнению с композитами, содержащими необработанные волокна, что объясняется более шероховатым рельефом поверхности и увеличением соотношения размеров волокон. Однако такое улучшение свойств носило предельный характер. Например, наличие в ПЭНП 30% волокон сизаль (длиной 5,8 мм) приводит к увеличению значения предела прочности при растяжении до 34,3 МПа для композитов на основе волокон, обработанных щелочью, и 31,1 МПа для композитов на основе необработанных волокон. Для сравнения, значение предела прочности при растяжении чистого ПЭНП составляет 9,2 МПа. Было установлено, что значения предела прочности при растяжении и модуля упругости Юнга возрастают с увеличением концентрации гидроксида натрия [82]. Максимальные значения предела прочности при растяжении и модуля упругости наблюдаются при использовании NaOH с концентрацией 5%, что может объяснить увеличением шероховатости поверхности волокон сизаль вследствие выщелачивания щелочерастворимых компонентов, например, лигнина, восков и жирных кислот. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к снижению значений предела прочности при растяжении, что объясняется интенсивным выщелачиванием лигнина, который образует структуру волокон сизаль.

Методы обработки волокон, описанные далее, позволяют увеличить значение предела прочности при растяжении композитов до 40 МПа. Было установлено, что в результате обработки композитов на основе ПЭНП изоцианатом происходит существенное улучшение их механических свойств, что, по всей вероятности, обуславливается наличием функциональной группы $-N=C-O$, которая является очень реакционноспособной по отношению к $-OH$ группам целлюлозы и лигнина. Эти особенности лежат в основе разработки уретановых соединений. При этом учеными было установлено, что наилучшие механические свойства достигаются при использовании карданол-производных диизоцианата толуола (КТДИЦ). Это может быть обусловлено тем, что длинноцепочечная структура КТДИЦ, связанная с волокнами целлюлозы, придает им гидрофобные свойства, улучшает их совместимость и улучшает качество распределения их в ПЭ матрице. Композиты, обработанные пероксидом, характеризуются более высокими значениями предела прочности при растяжении вследствие образования привитых связей под действием пероксида. Предложенный механизм образования привитых связей имеет следующий вид:



Несмотря на то что приведенный механизм признавался верным на протяжении долгих лет, только недавно было подтверждено образование привитых связей между полимерной матрицей и целлюлозой волокон сизаля.

Малунка и его сотрудники [95] по результатам определения содержания гель-фракции, определения пористости, по результатам сканирующей электронной микроскопии и ИКФП выявили образование привитых связей между цепочками сополимера этилена и винилацетата (СЭВА) и волокнами сизаля. Результаты определения содержания в материале гель-фракции указывают на то, что в присутствии дикумилового пероксида (ДКП) при увеличении количества волокон существенно возрастает содержание гель-фракции, несмотря на то что в отсутствие волокон при тех же условия в структуре полимера практически не образуется поперечных связей. В результате определения пористости методом ртутной порометрии была выявлена следующая последовательность уменьшения объема пор: волокна сизаль > композит на основе волокон и СЭВА > композит на основе волокон и СЭВА, обработанный ДКП. Это свидетельствует об очень сильном взаимодействии между СЭВА и волокнами сизаля. Результаты ИКФП указывают на уменьшение размеров пиков связей групп $-C=O$ и $-OH$, располагающихся на поверхности раздела фаз СЭВА–волокна сизаля, при этом результаты сканирующей электронной микроскопии позволили установить расслоение волокон вдоль поверхности разрушения композитов на основе СЭВА и волокон сизаля, обработанных ДКП [84, 94].

Результаты исследований свойств композита на основе ЛПЭНП и волокон сизаля [94], в которых ДКП вводился в их смесь в процессе смешения в расплаве, указывают на то, что композиты, полученные в присутствии ДКП, характеризуются более высокими значениями предела прочности при растяжении для рассматриваемого типа композитов на основе ПЭ и волокон сизаля. Возможно, это обусловлено тем, что ДКП стимулирует образование привитых связей между ПЭ и волокнами сизаль. Композиты, обработанные 3% ДКП, характеризуются более низкими значениями предела прочности при растяжении по сравнению с композитами, обработанными 1% ДКП при одинаковой концентрации волокон сизаля. Прессование расплава в форме листов в присутствии ДКП, содержащегося в высоких концентрациях, также приводит к образованию поперечных связей и вызывает существенную деструкцию полимерной матрицы, что приводит к снижению значения предела прочности при растяжении композита. Образование привитых и поперечных связей приводит к увеличению значения относительного удлинения композита при разрыве. При более низких концентрациях волокон, при которых влияние образования поперечных связей выражено сильнее, относительное удлинение при разрыве имеет значительно более высокое значение по сравнению с обычным композитом. Дальнейшее увеличение содержания волокон сизаля приводит к снижению значения относительного удлинения при разрыве, тем не менее относительное удлинение при разрыве таких композитов все же имеет больше по сравнению с необработанными материалами. Введение высокомодульных волокон сизаль в матрицу ПЭ приводит к увеличению значений модуля упругости получаемых материалов. При введении волокон в количестве до 30% значение модуля упругости при растяжении образцов, обработанных 1% ДКП, практически соответствует значению модуля упругости при растяжении необработанного композита. При введении волокон в большем количестве

(свыше 30%) значение модуля упругости необработанных образцов начинает уменьшаться, что, по всей вероятности, обуславливается плохой смачиваемостью волокон полимерной матрицей. Образцы, полученные методом прессования расплава с 3% ДКП, характеризуются более низкими значениями модуля упругости по сравнению с чистыми (необработанными) образцами и образцами, обработанными 1% ДКП. Возможно, причиной более низких значений модуля упругости таких образцов является уменьшение доли кристаллической фракции, вызванное высокими концентрациями ДКП, в особенности при низкой концентрации волокон.

В начале проведения испытания по определению релаксации напряжений (до 100 с) композиционного материала на основе ЛПЭНП и волокон сизаля [94] наблюдается быстрое снижение напряжений, однако с течением времени спад напряжений постепенно замедляется. Изменение значений модуля упругости при увеличении содержания волокон сизаль также вызывает изменение значений начальных напряжений. Релаксация напряжений в полукристаллическом полимере, например ПЭ, может объясняться использованием двухпроцессной модели.

В этой модели релаксация напряжений в полукристаллических полимерах рассматривается как суперпозиция двух термически активированных процессов, каждый из которых затрагивает одну фазу материала, кристаллическую или аморфную. Предполагается, что в начале релаксации напряжений жесткие развернутые цепочки, на которые, фактически, и приходится приложенная нагрузка, покидают кристаллические ламели, поскольку к ним прикладываются большие по величине локальные напряжения. Жесткие развернутые молекулы на участке, на котором они входят в ламели, фактически представляют собой дефекты в кристаллической структуре композита, поскольку на этом участке концентрируются большие по величине напряжения. Концентрация напряжений вызывает распространение этого эффекта на все ламели, т. е. инициирует так называемое скольжение вдоль оси *C*. Вследствие такого кристаллического процесса среднее расстояние между ламелями увеличивается до тех пор, пока не достигает ненапряженного состояния расплавленных молекул. Поскольку приложенное напряжение при этом перераспределяется по большему количеству связанных цепочек, передача (распространение) напряжения будет частично снижаться, а сам процесс релаксации напряжений — замедляться. Так можно объяснить протекание быстрых и медленных процессов релаксации в этой системе. Рассмотренный выше подход может использоваться и для характеристики полимерных композитов в том случае, если волокна рассматриваются как «кристаллы», помещенные в аморфную матрицу. Однако вместо кристаллического процесса или скольжения вдоль оси *C* следует рассматривать процесс разрушения связей волокон в матрице. Возможно, волокна сизаля в полиэтиленовой матрице выполняют функцию щита, который до определенной степени предотвращает образование дефектов, распространяющихся по ламелям. Поскольку между волокнами и полиэтиленовыми цепочками существует довольно сильное взаимодействие, то в этом случае стабилизируется уменьшение величины напряжений, а сами напряжения начинают постепенно увеличиваться. При более высоком содержании волокон сизаля (40 и 50%) из-за плохой смачиваемости волокон матрицей в процессе релаксации напряжений возможно протекание небольших перегруппировок цепочек ПЭ. Вследствие этого наблюдается более отчетливое уменьшение величины напряжений. Релаксация напряжений композитов, обработанных

ДКП, практически полностью соответствует релаксации напряжений необработанных композитов. Композиты, полученные путем прессования расплава в присутствии 1% ДКП, обладают более высокими значениями нормализованного напряжения по сравнению с необработанными материалами, что объясняется более сильным взаимодействием между фазами. Релаксация напряжений также зависит от коэффициента вязкости материала, который, в свою очередь, зависит от подвижности цепочки. После разрушения связи между волокном и матрицей подвижность цепочек увеличивается, что приводит к снижению вязкости и более интенсивной текучести в условиях пониженных температур. Эффекты разрушения связей в значительной степени снижаются после образования привитых связей между волокнами сизаля и цепочками ПЭ в процессе прессования расплава с 1% ДКП, что увеличивает стабильность материала под действием напряжений.

Композиты, обработанные перманганатом, характеризуются схожим поведением, что объясняется образованием привитых связей под действием перманганата [81]. Среди обработок различных типов, обработка композитов ДКП и КТДИЦ позволяет получить композиты с наилучшими характеристиками. Прочностные свойства также улучшаются при ацетилировании волокон сизаля, при этом наличие $-\text{CH}_3$ групп в ацетилированных волокнах сизаля приводит к улучшению взаимодействия волокон с полиэтиленом. При обработке композитов стеариновой кислотой наблюдается подобное явление, при этом значения предела прочности при растяжении и модуля упругости композита при увеличении концентрации стеариновой кислоты постепенно возрастает. Максимальное значение предела прочности при растяжении достигается при использовании стеариновой кислоты в концентрации 4% [82]. Обработка полиэтилена МА приводит к улучшению прочностных свойств композитов на основе ПЭ и волокон сизаль, что объясняется биполярным взаимодействием между ангидридными группами и $-\text{OH}$ группами целлюлозы. Обработка волокон сизаля силанами также значительно улучшает прочностные свойства композитов. Виниловые группы, содержащиеся в силане, в присутствии ДКП подвергаются полимеризации и образуют длинные гидрофобные полимерные цепочки на поверхности волокон, которые вступают во взаимодействие с полиэтиленовой матрицей за счет сил взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Таким образом, силаны образуют мостики на границе раздела фаз между волокнами сизаля и ПЭ, а поэтому играют роль добавки, улучшающей совместимость, которая связывает два несовместимых полимера. Было установлено, что эффективность различных типов обработки изменяется в следующем порядке: щелочь < ацетилирование < стеариновая кислота < KMnO_4 < обработка полимера малеиновым ангидридом < силаны < дикумиловый пероксид < пероксид дибензоила.

Влияние длины волокна также играет важную роль при определении механических свойств при растяжении композитов на основе полиолефинов и натуральных волокон [82, 84]. В полимерных композитах, армированных короткими волокнами, приложенные напряжения передаются от матрицы на волокна за счет действия усилия сдвига на границе раздела фаз полимер–волокно. Следовательно, значение предела прочности при растяжении таких композитов в значительной степени зависит от величины напряжений сдвига на границе раздела фаз (межповерхностная прочность при сдвиге). Такой межповерхностный сдвиг зависит от критической длины волокон

или от критического соотношения размеров волокон, которое определяется с помощью следующего выражения:

$$L_c = \frac{\sigma_f r}{2\tau}, \quad (3.1)$$

где σ_f — сопротивление излому волокон; r — радиус; τ — сопротивление сдвигу; L_c — критическая длина волокна.

В случае композитов, армированных короткими волокнами, существует критическое соотношение размеров волокон, при котором механические свойства композита являются оптимальными. Однако существуют определенные условия, позволяющие добиться критического соотношения размеров волокон в композите: 1 — волокна должны иметь цилиндрическую форму; 2 — все волокна должны ориентироваться в направлении приложения напряжения (в продольном направлении); 3 — в структуре композитов волокна не должны контактировать между собой. Было выявлено, что для композитов на основе ПЭНП и волокон сизаля значения предела прочности при растяжении увеличиваются при возрастании длины волокон и достигают своего максимума при длине волокон в 6–8 мм. При дальнейшем увеличении длины волокон значение предела прочности при растяжении композита уменьшается. При увеличении длины волокон сизаля возрастает вероятность их скручивания. Вьющаяся природа волокон не позволяет добиться выравнивания волокон в продольном направлении.

Армирующее действие натуральных волокон в значительной степени зависит от пластичности матрицы, т. е. от степени сопротивления распространению трещин. Таким образом, для достижения максимального армирующего действия волокон необходимо в качестве матрицы композита использовать высокопластичные полимеры. Однако большинство коммерческих типов пластмасс не обладают достаточной пластичностью и при введении в них 40–50% волокон становятся хрупкими, а прочностные свойства композиционных материалов значительно ухудшаются. Пластичность ПЭ превышает пластичность термореактивных полимеров, поэтому при использовании ПЭ матрицы можно добиться более выраженного армирующего действия волокон. Помимо этого, соотношение прочности и модуля упругости волокон и матрицы в системе ПЭНП–волокна сизаля значительно превышает соответствующий показатель для систем на основе термореактивного полимера и волокон сизаля. Поэтому при введении волокон сизаля в полиэтиленовую матрицу может быть достигнут существенный армирующий эффект [84].

При сравнении механических свойств при растяжении композитов на основе ПЭНП, армированных короткими волокнами сизаля, с теоретически предсказанными свойствами композитов, свойства которых спрогнозированы с использованием параллельных и последовательных моделей, моделей Хирша, Кокса, Халпин–Цзая, модифицированных моделей Халпин–Цзая, Боуэра и Бадера, было установлено, что модель Хирша (формулы 3.2 и 3.3), а также модифицированные модели Боуэра и Бадера (формулы 3.4 и 3.5) в большей степени соответствуют экспериментальным результатам для продольных и беспорядочно ориентированных волокон [85].

$$M_c = x(M_m V_m + M_f V_f) + (1-x) \left(\frac{M_f M_m}{M_m V_f + M_f V_m} \right) \quad (3.2)$$

$$T_c = x(T_m V_m + T_f V_f) + (1-x) \left(\frac{T_f T_m}{T_m V_f + T_f V_m} \right); \quad (3.3)$$

$$T_c = T_f K_1 K_2 V_f + T_m V_m; \quad (3.4)$$

$$M_c = M_f K_1 K_2 V_f + M_m V_m, \quad (3.5)$$

где M — модуль упругости; T — предел прочности при растяжении; V — объемное содержание частиц; K_1 — коэффициент, учитывающий ориентацию волокон; K_2 — коэффициент, учитывающий длину волокон; индексы f и m используются для обозначения волокон и матрицы.

По результатам исследований на старение с оценкой физических и механических свойств необработанных и обработанных композитов на основе ПЭНП и волокон сизаля [90] было установлено, что поверхность волокон, обработанных КТДИЦ, неровная или шероховатая. Такие особенности поверхности волокон позволяют добиться сильного взаимодействия между волокнами и матрицей. Поэтому, по всей вероятности, обработанные натуральные волокна проявляют более высокое сопротивление выталкиванию из матрицы по сравнению с искусственными волокнами, вследствие чего введение обработанных натуральных волокон позволяет получить композит с более высокими механическими характеристиками. Однако композиты на основе необработанных волокон сизаля обладают более низкими свойствами по сравнению с композитами, армированными искусственными волокнами. Значения предела прочности при растяжении композитов на основе ПЭНП и обработанных КТДИЦ волокон сизаля, а также композитов на основе ПЭНП и необработанных волокон сизаля непрерывно уменьшаются при увеличении длительности обработки композитов в кипящей воде. Зависимость уменьшения значений модуля упругости от длительности обработки в кипящей воде для композитов на основе ПЭНП и волокон сизаля обусловлена водопоглощением композитов, что объясняется размягчением десорбированных зон микрофибрилл целлюлозы. После обработки в кипящей воде в течение 7 ч значения модуля упругости композитов на основе ПЭНП и волокон сизаля, обработанных КТДИЦ, возрастают с увеличением количества введенных волокон, при этом в результате исследований композитов на основе ПЭНП и необработанных волокон сизаля была выявлена обратная тенденция. Объясняется это изменением гидрофильного характера волокон после их обработки. В случае необработанных волокон уменьшение прочностных свойств более выражено, что можно объяснить зависимостью степени диффузии воды в композит от температуры и длительности обработки материала. Ухудшение свойств композита на основе волокон, обработанных КТДИЦ, имеет более важное значение, поскольку обработка волокон КТДИЦ приводит к снижению их водопоглощения. При обработке волокон сизаль КТДИЦ функциональные группы $-N=C=O$ вступают во взаимодействие с $-ОН$ группами целлюлозы, что приводит к снижению гидрофильных свойств целлюлозных волокон. Значения предела прочности при растяжении композитов на основе ПЭНП и необработанных волокон сизаля при обработке в кипящей воде в течение 7 ч не зависят от количества введенных волокон. При любом количестве введенных волокон значения предела прочности при растяжении композитов после обработки в кипящей воде имеют приблизительно равные значения. Однако при обработке композитов на основе волокон,

обработанных КТДИЦ, выявлена обратная тенденция, т. е. с увеличением количества введенных волокон возрастают значения предела прочности при растяжении волокон. При воздействии влаги окружающей среды на композиты на основе волокон и полимерной матрицы древесные волокна склонны к набуханию, что приводит к появлению сдвиговых напряжений на границе раздела фаз волокно–полимер, вызывающих окончательное отделение волокон и расслоение композита.

Несмотря на то что волокна целлюлозы предположительно сохраняют свои свойства приблизительно до температуры 160 °С, все же при длительном нагревании их при температуре 80 °С может быть инициирована медленная реакция разложения волокон. Разложение волокон приводит к образованию полостей на границе раздела фаз, что ухудшает адгезию между волокнами и полимерной матрицей. С увеличением количества вводимых волокон значения модуля упругости монотонно возрастают. Поскольку значение модуля упругости полимерной матрицы постоянное, относительная эффективность упаковки волокон и интенсивность адгезии между матрицей и волокнами являются важными факторами, оказывающими влияние на значение модуля упругости композита. При введении большего количества волокон (свыше 20%) достигаются максимальные значения модуля упругости композитов, обработанных КТДИЦ. Необработанные композиты предположительно обладают наименьшими значениями модуля упругости. Во всех случаях относительное удлинение при растяжении уменьшается с увеличением количества введенных волокон, что объясняется более низкими значениями относительного удлинения волокон при растяжении. Кроме того, введение хрупких волокон придает полимерной матрице большую жесткость за счет снижения гибкости полимерных цепочек.

Использование МАПП в качестве связующей добавки приводит к улучшению механических свойств композита благодаря улучшению адгезии между пучками волокон льна и ПП [92]. Кроме того, обработка поверхности пучков волокон МАПП или модификация матрицы с использованием МАПП оказывают практически одинаковое влияние на механические свойства композита. Важными параметрами, используемыми для оценки эффективности МАПП, являются его кислотное число и молекулярная масса. На основании таких результатов можно предположить, что существует определенное количество добавки, улучшающей совместимость, зависящее от ее состава и молекулярной массы, при котором достигается максимальное взаимодействие между волокнами лигноцеллюлозы и полипропиленовой матрицей. Жесткость немодифицированных и обработанных МАПП композитов возрастает с увеличением содержания пучков волокон, при этом значения модуля упругости композитов, обработанных МАПП, в некоторой степени превышают значения модуля упругости немодифицированных композитов. Однако их прочность на основе волокон льна и ПП уменьшается с увеличением количества пучков волокон, что объясняется плохой адгезией на границе раздела фаз, при этом для композитов, модифицированных МАПП, характерна обратная зависимость. После переработки композитов на основе волокон льна и ПП в литьевой машине их механические свойства несколько изменяются. Таким образом, механический рециклинг композитов на основе волокон льна и ПП представляет собой один из реальных способов повторного использования такого типа материалов.

Было установлено, что композиты на основе волокон льна и ПЭВП (с содержанием волокон 10 %об.) характеризуются меньшими значениями относительного удлинения

при разрыве (около 5%) по сравнению со значениями этого параметра для вторичного ПЭВП (20%) [109]. Стоит отметить, что наблюдается лишь небольшое увеличение значения предела текучести и предела прочности при растяжении, при этом значение модуля упругости возрастает с 1,8 до 8 ГПа. Содержание волокон оказывает значительное влияние на значение предела текучести, модуля упругости и предела прочности при растяжении, при этом значение предела прочности при растяжении изменяется практически на 25%. Увеличение содержания волокон, напротив, приводит к снижению пластичности полимера. Такой эффект обусловливается скоплением волокон льна в матрице полимера и недостаточным покрытием пучков волокон полимером в процессе формования изделий. Полученные результаты исследований хорошо согласуются с теоретически прогнозируемыми результатами, основанными на использовании простого правила смеси и поправочного коэффициента ориентации волокон $3/8$ для учета случайной ориентации волокон в плоскости.

На основании значений модуля упругости волокон, составляющего 60 ГПа, и модуля упругости матрицы, составляющего 1,2 ГПа, учеными было рассчитано значение жесткости случайного композита на основе волокон льна, содержащего различное количество волокон в объемном выражении. Рассчитанные теоретические значения в первом приближении составили 2,7; 4,9 и 7,1 ГПа при содержании волокон в объемном выражении 10, 20 и 30%, соответственно, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Существенное увеличение прочности композита, которое на 50 кДж/м^2 превышает значение прочности вторичного ПЭВП, свидетельствует о том, что волокна льна выполняют важную функцию в увеличении прочностных характеристик материала.

Результаты исследований межповерхностного сдвига в композите на основе ПЭ и волокон сизаль указывают на то, что диаметр волокон сизаль в одной и той же партии может существенно варьироваться [110]. Большие колебания значений предела прочности при растяжении волокон сизаль являются очевидным источником ошибок при расчете величины межповерхностного сдвига. Волокна сизаль, как и большинство других типов натуральных волокон, различаются между собой не только по своим геометрическим размерам, но и по морфологическим свойствам, которые зависят от особенностей организации отдельных фибрилл в структуре волокна. Безусловно, такое колебание параметров волокон оказывает влияние на значения предела прочности при растяжении получаемых композитов. Предварительная обработка волокон стеариновой кислотой приводит к улучшению значений межповерхностного сдвига на 23% по сравнению с использованием необработанных волокон. Такие результаты должны быть подвергнуты тщательному анализу отчасти вследствие того, что адгезия между волокнами и матрицей полимера вдоль поверхности раздела фаз в некоторой степени изменяется. Снижение доли отслоения волокон свидетельствует об увеличении значения межповерхностного сдвига для обработанных волокон.

В случае композитов на основе ПП и древесных волокон предел прочности при растяжении уменьшается при введении 10 %масс. древесных волокон, однако значение этого параметра постепенно увеличивается при введении древесных волокон до 30%, при этом значение модуля упругости монотонно возрастает и достигает своего максимального значения при введении древесных волокон в количестве 30% [35]. Вероятно, что введение древесных волокон в состав композита в количестве до 20 %масс.

является достаточным для получения материала со значительным механическим сцеплением компонентов. В состав композита может вводиться и более 30% древесных волокон, однако инкапсуляция волокон матрицей и удерживание волокон в структуре композита при этом ухудшаются (ниже оптимальных значений). Значение предела прочности при растяжении увеличивается на 20% при обработке композита воздушной плазмой и на 12% при обработке материала аргоновой плазмой. Кроме того, значения пределов прочности при растяжении композитов на основе древесных волокон, обработанных плазмой, соответственно превышают значение предела прочности при растяжении чистого ПЭ, при этом среднее значение предела прочности при растяжении композита, не подвергшегося какой-либо обработке, фактически снижается. Введение древесных волокон (обработанных или необработанных) оказывает существенное влияние на значение модуля упругости (увеличивает значение модуля упругости). Так, модуль упругости композитов, наполненных необработанными волокнами, на 78% превышает значения модуля упругости чистого ПП, при этом обработка аргоновой или воздушной плазмой позволяет улучшить значения модуля упругости композита по сравнению с обычным ПП на 100 и 128% соответственно [35].

Прочность композита на основе древесной массы и ПП, обработанного силаном, практически не изменяется, при этом обработка композита ПМПФИЦ приводит к существенному улучшению его прочности [111–114]. Значения предела прочности при сдвиге и растяжении композитов на основе ПП и волокон льна увеличиваются приблизительно на 100 и 25% соответственно при предварительной обработке волокон льна связующей добавкой (МАПП). Указанные прочностные характеристики композитов зависят от степени прививки и средней молекулярной массы привитого сополимера, а также от условий его применения. Подобное увеличение прочностных характеристик наблюдается и для полипропиленовой матрицы, обработанной МА. Кислотные ангидридные группы связующей добавки на основе МА вызывают образование водородных и химических связей с гидроксильными группами волокон льна, прочно удерживаемых связующей добавкой на поверхности волокон. Длинные полипропиленовые цепочки связующей добавки на основе МАПП способствуют выравниванию значений поверхностной энергии полимерной матрицы и волокон, что повышает смачиваемость волокон вязким полимером и увеличивает прочность сцепления (адгезию) между волокнами и полимером благодаря увеличению работы сил адгезии.

Обработка МАПП также позволяет улучшить смачиваемость фильтровальной бумаги, пшеничной соломы и джутовых волокон [115, 116], что приводит к улучшению адгезии между волокнами и полипропиленовой матрицей по сравнению с интенсивностью адгезии между необработанными волокнами и матрицей полимера. Увеличение прочности композита при увеличении содержания целлюлозы обусловлено образованием ковалентных связей при введении связующей добавки. Образование химических связей между ангидридными и гидроксильными группами улучшает передачу напряжений от матрицы на волокна, что приводит к повышению значения предела прочности при растяжении композиционного материала. Улучшение адгезии между волокнами и матрицей в композитах на основе ПП и джутовых волокон, обусловленное введением связующей добавки, например, МАПП, вызывает значительное увеличение динамической прочности. Значение напряжения при изломе, измеренное с помощью теста

с увеличением нагрузки, для таких композитов увеличивается по сравнению с композитами, наполненными необработанными джутовыми волокнами [115]. Появление дефектов в немодифицированном композите на основе ПП и джутовых волокон практически не зависит от содержания волокон, вследствие чего величина максимального напряжения также не зависит от содержания волокон, что объясняется улучшением адгезии между волокнами и матрицей, вызванным введением связующей добавки (МАПП) и улучшением передачи напряжений. В отличие от необработанных композитов на основе ПП и джутовых волокон, при введении связующей добавки динамическая прочность композита увеличивается на 40% при таком же содержании волокон. Результаты определения ударной вязкости композитов на основе ПП и джутовых волокон указывает на то, что улучшение адгезии между волокнами и матрицей способствует смещению величины ударного воздействия, вызывающего повреждения композита, в сторону больших значений. Это объясняется тем, что в композитах со слабой адгезией между волокнами и матрицей полимера под действием даже небольших ударных воздействий происходит разрушение композита в плоскости, перпендикулярной направлению волокон. В том случае, если в состав композита связующая добавка не вводится, то часть энергии удара теряется на границе раздела фаз между волокнами и матрицей полимера, например, за счет трения и разрушения сцепления между ними.

3.4.3. Динамические механические характеристики композитов на основе полиолефинов и натуральных волокон

Учеными была изучена зависимость динамико-механических свойств композитов на основе ПП, армированного короткими волокнами сизаля, от количества введенных волокон, длины волокон, химической обработки и температуры [96]. Наличие волокон сизаля в чистом ПП вызывает увеличение динамического модуля упругости E' от $2,54 \cdot 10^8$ Па для чистого ПП до $3,13 \cdot 10^8$ Па для композитов, содержащих 20% волокон. Объясняется это армирующим действием волокон, приводящим к передаче напряжений от матрицы на волокна. Значение модуля потерь E'' также возрастает с увеличением количества вводимых волокон. Оптимальная длина волокон, обеспечивающая максимальные значения динамического модуля упругости и модуля потерь, составляет 2 мм. Значения E' и E'' химически обработанных композитов превышают значения E' и E'' , характерные для композитов, не подвергшихся обработке, что объясняется улучшением адгезии между волокнами и матрицей полимера. Для композитов, содержащих 20% волокон, значение E' составило $3,88 \cdot 10^8$ Па при обработке их МА и KMnO_4 . Значения динамического модуля упругости и модуля потерь с увеличением температуры уменьшаются, что обусловлено размягчением матрицы под действием более высоких температур. Значения температуры стеклования и динамического модуля упругости возрастают с увеличением частоты, что объясняется снижением подвижности сегментов.

Значения динамического модуля упругости и модуля потерь композита на основе ПП и древесных волокон превышают значения этих параметров, характерные для чистого ПП, в широком диапазоне температур (от -60 до 160 °C), в особенности при повышенных температурах [35]. Обусловлено это тем, что прочность древесных волокон превышает прочность ПП, однако транскристалличность (процесс

перекристаллизации) и ориентация волокон могут оказывать влияние на прочность композита. Обработка плазмой оказывает более существенное влияние на свойства композита. Значение динамического модуля упругости композитов, наполненных древесными волокнами, обработанных плазмой, превышает соответствующие значения, характерные для композитов, содержащих необработанные волокна. При этом обработка воздушной плазмой сильнее улучшает свойства композита по сравнению с обработкой аргонной плазмой. Учеными не выявлено существенного изменения значений температуры стеклования ($T_{ст}$) при изменении значений динамического модуля упругости и модуля потерь.

3.4.4. Реологические свойства композитов на основе полиолефинов и натуральных волокон

Химическая обработка волокон увеличивает вязкость гибридного композита на основе волокон сизаль/стекловолокна и ПЭНП, что обусловлено увеличением взаимодействия между волокнами и матрицей полимера. С увеличением температуры величина вязкости снижается, за исключением композитов, обработанных пероксидом, вязкость которых при повышении температуры увеличивается, что объясняется образованием привитых связей между волокнами и ПЭНП матрицей, а также поперечной сшивкой цепочек полимерной матрицы [83]. Вязкость композитов на основе ПЭНП, наполненного волокнами из листьев ананаса [86], возрастает с увеличением количества введенных волокон. Увеличение вязкости является более выраженным при низких значениях скорости сдвига, чем при высоких скоростях сдвига. При этом системы, наполненные волокнами, характеризуются более высокой вязкостью по сравнению с чистым полимером при любой скорости сдвига. В системах, содержащих наполнители, волокна нарушают нормальный режим течения полимера и ограничивают подвижность участков цепи в потоке. При более низких значениях скорости сдвига происходит дезориентация волокон. В случае беспорядочно ориентированных волокон существенно увеличивается вероятность соударения волокон. Частота таких соударений возрастает с увеличением количества введенных волокон, а также при увеличении вязкости системы. Однако при увеличении скорости сдвига большая доля сдвиговых усилий волокон смещается в сторону стенки канала, а волокна выравниваются и располагаются вдоль оси потока, т. е. в центре потока расплава. Вследствие этого вероятность соударения волокон существенно снижается. При этом увеличение вязкости системы при возрастании содержания волокон при более высоких значениях сдвиговых усилий является более выраженным. Вязкость системы незначительно возрастает при увеличении длины волокон от 2 до 10 мм. Специалисты не рекомендуют использовать длинные волокна. При их применении существенно затрудняется ориентация волокон в направлении потока из-за того, что при увеличении содержания волокон образуются их скопления. Целесообразнее использовать более короткие волокна, поскольку они намного легче выравниваются в направлении течения расплава. Вязкость композита возрастает при увеличении граничной адгезии, вызванной более сильной межфазной адгезией. Кроме того, вязкость композита увеличивается при его обработке пероксидом или NaOH, что объясняется образованием привитых связей между волокнами и полимерной матрицей, а также протеканием явлений сцепления компонентов.

3.4.5. Термоаналитические свойства композитов на основе полиолефинов и натуральных волокон

Низкая термостойкость натуральных волокон, ограниченная температурой 230 °С, существенно ограничивает количество типов термопластов, которые могут использоваться в качестве матрицы при изготовлении композитов. Поэтому в качестве матрицы для натуральных волокон могут использоваться только те термопласты, температура переработки которых не превышает 230 °С. К таким термопластам, по большей части, относятся полиолефины. Переработку технических термопластов, например полиамидов, полиэфиров и поликарбонатов осуществляют при температурах, превышающих 250 °С, поэтому подобные полимеры не могут использоваться при получении композитов на основе натуральных волокон без разрушения волокон [117].

Результаты термогравиметрического анализа композитов на основе волокон сизаля и ПП указывают на то, что сначала происходит разрушение волокон сизаля, а затем — полипропиленовой матрицы [97]. В случае волокон сизаля большая часть целлюлозы разлагается при температуре 350 °С, при этом разрушение ПП происходит при температуре 398 °С. Термостойкость композита на основе ПП и волокон сизаля превышает термостойкость волокон или ПП в отдельности. Результаты анализа методом дифференциальной сканирующей колориметрии (ДСК) указывают на то, что объединение волокон сизаля и ПП приводит к существенному увеличению значения температуры кристаллизации и доли кристаллической составляющей. При введении волокон морфология полипропиленовой матрицы изменяется. При охлаждении расплава ПП, содержащего волокна сизаля, которые представляют собой центры зародышеобразования кристаллов, близость таких единиц на поверхности расплава ограничивает слоистый рост соответствующих сферолитов. Таким образом, процесс кристаллизации развивается только в одном направлении и только на поверхности волокон. Образование такого слоя называют «транскристаллизацией» или «перекристаллизацией». Направление роста кристаллов сферолитов изменяется от радиального до перпендикулярного по отношению к поверхности волокон, при этом образование центров кристаллизации с достаточно высокой плотностью происходит вдоль поверхности волокон, т. е. наблюдается транскристаллический рост.

Результаты исследования свойств композитов на основе ЛПЭНП и волокон сизаля [94], при котором ДКП вводился в смесь ЛПЭНП и коротких волокон сизаля в процессе смешения в расплаве, указывают на то, что значения температур плавления необработанных композитов возрастает с увеличением содержания волокон, при этом для образцов, содержащих 3% ДКП, была выявлена обратная зависимость. Очевидно, что наличие волокон сизаля в необработанном композите стимулирует ламеллярное утолщение, что, вероятно, объясняется снижением подвижности цепочек ПЭ. Независимо от количества введенных волокон сизаля в состав композита введение ДКП приводит к снижению значения температуры плавления из-за образования поперечных связей в матрице полимера за счет прививки ПЭ цепочек на волокна.

3.4.6. Электрические свойства композитов на основе полиолефинов и натуральных волокон

Результаты исследований обработанных и необработанных композитов на основе ПЭНП и волокон сизаля указывают на то, что необработанные композиты

характеризуются более высокими значениями диэлектрической постоянной при любом содержании волокон по сравнению с чистым ПЭНП или необработанными композитами на его основе [87]. Для волокон, обработанных NaOH, такое явление может объясняться снижением полярности волокон. При ацетилировании или обработке волокон КТДИЦ их гидрофильный характер ослабевает, что приводит к снижению ориентационной поляризации вследствие наличия молекул воды. Целлюлозные волокна, обработанные стеариновой кислотой, обладают гидрофильными цепочками молекул стеариновой кислоты, что придает композиту водостойкость. Вследствие уменьшения количества полярных молекул воды при обработке стеариновой кислотой снижается интенсивность ориентационной поляризации, и значение диэлектрической постоянной уменьшается. При обработке пероксидом снижается гидрофильность волокон, что вызывает снижение количества полярных молекул воды и замедляет процесс ориентационной поляризации волокон и, следовательно, приводит к снижению значения диэлектрической постоянной.

Значение диэлектрической постоянной композита на основе ПЭНП и волокон сизаля, обработанных 1%-ным раствором перманганата, превышает значение диэлектрической постоянной для композита, наполненного необработанными волокнами, при любом значении частоты. Прививка ПЭ на волокна сизаля осуществляется благодаря обработке волокон сизаля перманганатом. При обработке волокон сизаля перманганатом их гидрофильный характер ослабевает, что приводит к снижению интенсивности их водопоглощения. Уменьшение ориентационной поляризации, вызванное снижением количества полярных молекул воды, приводит к снижению значения диэлектрической постоянной композитов на основе ПЭНП и волокон сизаля, обработанных перманганатом. Однако обработка более концентрированным раствором KMnO_4 может вызвать деструкцию целлюлозных волокон, что приведет к образованию полярных групп. Степень ориентационной поляризации возрастает с увеличением концентрации KMnO_4 . Следовательно, значение диэлектрической постоянной возрастает с увеличением концентрации KMnO_4 .

Для композитов на основе ПЭНП и кокосовых волокон значение диэлектрической постоянной повышается с увеличением содержания волокон при любом значении частоты [91]. При этом увеличение значения диэлектрической постоянной является более выраженным при низких значениях частоты, более низким при средних значениях частоты и очень незначительным при высоких значениях частоты. Поскольку ПЭНП является неполярной молекулой, то он может подвергаться только атомной или электронной поляризации, имеющей моментальный характер; т. е. значение диэлектрической постоянной не должно изменяться при любом значении частоты. Значения диэлектрических постоянных для ПЭНП являются практически неизменными во всем диапазоне частот, однако все же несколько различаются для очень низких и очень высоких значений частот. Увеличение значения диэлектрической постоянной с увеличением содержания волокон [91] может объясняться химической природой волокон, а также гетерогенной природой композита.

Значение диэлектрической постоянной полимера зависит от степени поляризации молекул. При более высокой поляризуемости молекул диэлектрическая постоянная материала будет иметь более высокое значение. Полная поляризуемость молекулы представляет собой сумму электронной, атомной и ориентационной поляризации.

При этом атомная и электронная поляризации относятся к числу моментальных типов поляризации, воздействия которых проявляются только при высоких значениях частоты. Дипольная или ориентационная поляризация протекает благодаря наличию полярных групп в волокнах. Деструкция целлюлозы в процессе переработки оказывает влияние на свойства композитов, содержащих целлюлозу. Изменения химической структуры целлюлозы и возможное окисление полиэтиленовой матрицы также оказывают влияние на характеристические свойства композитов. Поскольку композиты — гетерогенные материалы, то протекает также и процесс межфазной поляризации, оказывающей влияние на диэлектрические свойства композитов при низких значениях частоты. Влияние ориентационной и межфазной поляризации также зависит от концентрации наполнителя. Следовательно, значения диэлектрической постоянной увеличиваются с увеличением концентрации волокон при любых значениях частоты, в особенности при низких значениях частоты.

При одинаковом содержании волокон число границ раздела фаз на единицу объема имеет более высокое значение в случае волокон длиной 1 мм. Следовательно, вклад межфазной поляризации является максимальным, поэтому значения диэлектрических постоянных достигают своего максимума при длине волокон 1 мм. Количество границ раздела фаз уменьшается с увеличением длины волокон. Однако при увеличении длины волокон до 6 мм волокна подвергаются изгибу и скручиванию. Это приводит к увеличению числа границ фаз. Следовательно, значения диэлектрической постоянной снова немного снижаются. Было установлено, что в любом полимерном материале ток протекает в основном только через кристаллические участки, при этом через некристаллические зоны ток может проходить только благодаря присутствию поглощенной воды. Поскольку волокна сизаля представляют собой лигноцеллюлозу, они способны поглощать влагу. Наличие влаги и примесей приводит к увеличению проводимости материалов. Волокна, используемые для получения композитов, могут представлять собой центры зародышеобразования кристаллов. Если вдоль поверхности волокон будет образовываться большое количество участков кристаллообразования, рост формирующихся сферолитов будет ограничиваться поперечным направлением, что приведет к образованию колончатого слоя (такое явление называется транскристалличностью), который полностью покрывает поверхность волокна. Такое явление приводит к увеличению электропроводности.

3.4.7. Водопоглощение композитов на основе полиолефинов и натуральных волокон

В случае гидрофильных волокон, таких как волокна целлюлозы, может наблюдаться некоторое увеличение степени водопоглощения [88]. Целлюлозные волокна с трудом растворяются в различных жидкостях благодаря их высокой степени кристалличности. Однако они имеют склонность удерживать жидкость в пространстве между волокнами. Процесс поглощения сначала носит линейный характер, затем постепенно замедляется и в какой-то момент достигает плато, после чего содержание в материале влаги не изменяется. Начальная скорость водопоглощения и время установления равновесия поглощения влаги возрастают с увеличением содержания в материале волокон. Поскольку ПЭ является гидрофобным материалом, а волокна из листьев

ананаса — гидрофильным, то водопоглощение композита на основе таких материалов обуславливается только поглощением воды волокнами из листьев ананаса. При увеличении количества волокон в составе композита возрастает содержание целлюлозы, что приводит к увеличению интенсивности поглощения влаги.

Гидрофильность волокон может снижаться за счет соответствующей химической обработки волокон. У композитов на основе обработанных волокон скорость поглощения влаги имеет значительно более низкое значение по сравнению со скоростью поглощения воды композитами, наполненными необработанными волокнами. Однако степень снижения водопоглощения зависит от типа обработки материала. Это может объясняться увеличением количества связей между волокнами и матрицей полимера в результате химической обработки. В процессе химической обработки гидроксильные группы целлюлозы реагируют с функциональными группами связующей добавки, которая образует химические связи с полимерной матрицей, что приводит к образованию прочной связи между волокнами и матрицей. Поэтому значительно снижается и количество гидроксильных групп, реагирующих или контактирующих с молекулами воды. Обработка щелочью снижает полярность волокон из листьев ананаса. Расположение лигнина, наиболее «непостоянного» компонента, около границ кристаллитов предотвращает проникновение молекул воды. Увеличение степени кристалличности вследствие обработки волокон щелочью приводит к снижению сорбционной способности волокон. Для понимания механизма сорбции, данные о водопоглощении композитов на основе ПЭНП и волокон из листьев ананаса сведены в общее уравнение:

$$\log \left(\frac{Q_t}{Q_\infty} \right) = \log k + n \log t, \quad (3.6)$$

где Q_t — увеличение степени водопоглощения в течение времени t , %мол.; Q_∞ — увеличение степени водопоглощения при установлении равновесия; k — характеристическая постоянная образца, которая показывает интенсивность взаимодействия между образцом и водой.

При использовании модели Фикиана для определения коэффициентов диффузии значение n составляет 0,5. Когда значение n составляет от 0,5 до 1, диффузия признается аномальной. Установление равновесия содержания влаги может описываться классическим процессом Фикиана, при котором диффузия осуществляется только под действием градиента концентраций, либо процесс установления равновесия может протекать по другому механизму. Для композитов на основе ПЭНП и волокон из листьев ананаса значение n приближается к 0,5 с увеличением температуры, при этом значение k соответственно уменьшается для композитов на основе обработанных волокон.

Погружение в воду может привести к быстрому разрушению связей между полимером и волокнами, расслаиванию композита и нарушению структурной целостности. При увеличении продолжительности воздействия влаги значение предела прочности при растяжении уменьшается, что характерно для композитов с любым содержанием волокон. Изменение свойств может вызываться совместным действием пластической деформации и механических повреждений композита вследствие его набухания в среде с повышенной влажностью. Поглощение влаги увеличивает пластические свойства системы, что приводит к снижению прочности композита. Несмотря на то что композиты на основе обработанных волокон обладают более высокой прочностью,

относительная величина снижения прочности композитов на основе обработанных волокон превышает значение соответствующего параметра, характерное для необработанных материалов, при этом величина снижения прочности возрастает с увеличением содержания волокон. Относительно небольшое ухудшение свойств композитов на основе необработанных волокон может объясняться термической усадкой полиэтилена. Термическая усадка полимерной матрицы происходит за счет уменьшения полостей вокруг волокон. Для заполнения такого промежутка волокна могут набухать, что может привести к повышению воздействия давления на структуру композита в радиальном направлении. В композитах на основе обработанных волокон полости вокруг волокон заполняются небольшими частицами связующей добавки и покрытий. Тем не менее, радиальное давление между волокнами и матрицей имеет соответственно более низкое значение. Поглощенная влага приводит к пластификации полимерной матрицы и вызывает уменьшение значений предела прочности при растяжении. С увеличением количества вводимых волокон в некоторой степени возрастают значения модуля упругости композитов. Однако при увеличении продолжительности выдержки композитов в воде значения модуля упругости снижаются, что объясняется эффектом пластификации. Для обработанных композитов свойственна подобная тенденция. Вследствие поглощения воды межфазная адгезия между волокнами и матрицей в некоторой степени снижается.

Композитам на основе ПП и волокон сизаля свойственен такой же характер водопоглощения [89]. При введении волокон сизаля в полипропиленовую матрицу может уменьшаться степень деструкции ПП под действием УФ-излучения. Степень деструкции чистого ПП спустя 3 месяца старения составила 92,6%, при этом степень деструкции полипропиленовых композитов, содержащих 10% волокон, составила 58%; композитов, содержащих 20% волокон, составила 37%, а композитов, содержащих 30% волокон — 23%. С увеличением содержания волокон степень сохранения прочностных характеристик во времени возрастает. При этом значение предела прочности при растяжении композитов, подвергшихся химической обработке, уменьшается с увеличением длительности воздействия УФ-излучения. Несмотря на то что композиты на основе обработанных волокон обладают более высокой прочностью, степень снижения прочности композитов на основе обработанных волокон превышает интенсивность ухудшения прочностных свойств композитов, наполненных необработанными волокнами. У композитов на основе ПП и волокон сизаля, подвергшихся химической обработке, наблюдается сильное повреждение поверхности композита, при этом волокна вблизи поверхности композита могут подвергаться прямому воздействию УФ-излучения. Степень деструкции композитов, обработанных МАПП, спустя 3 месяца старения составила 49,6%; композитов, обработанных уретановыми производными полипропиленового спирта, составила 40%; бензоилированных композитов — 38%, а необработанных композитов — 37%. Более интенсивное ухудшение прочностных свойств характерно для композитов, подвергшихся определенной обработке, а не для необработанных композитов.

Водопоглощение композитов на основе ПП и волокон льна возрастает с увеличением содержания в материале пучков волокон [92]. Композиты на основе МАПП, характеризуются значительно более низкой степенью водопоглощения. Вследствие улучшения межфазных связей между пучками волокон льна и полипропиленовой

матрицей величина равновесного водопоглощения таких материалов в некоторой степени снижается. Несмотря на то что использование МАПП приводит к незначительному снижению сродства композитов к воде, длительное воздействие воды на композиты приводит к ухудшению прочностных свойств волокон, что впоследствии вызывает ухудшение свойств композита. Поэтому композиты на основе ПП и волокон льна не могут использоваться в тех случаях, когда водопоглощение имеет решающее значение.

Результаты исследований композитов на основе ЛПЭНП и волокон сизаля [94] указывают на то, что композиты на основе ПЭ и волокон сизаля, полученные в присутствии ДКП, характеризуются сниженным водопоглощением, несмотря на то что водопоглощение таких композитов, выраженное в %масс., таким же образом зависит от длительности обработки, как и водопоглощение необработанных композитов. Значительно более низкие значения изменений выявлены и для композитов, обработанных ДКП, по сравнению с композитами, не подвергшимися обработке. Вероятно, это обусловлено улучшением межфазных связей. Реакции образования привитых связей приводят к сокращению количества полостей между волокнами сизаля и полиэтиленовой матрицей, что несколько защищает волокна от контакта с водой.

3.4.8. Нанокompозиты

Результаты исследования композитов на основе ПВХ, армированного нитевидными кристаллами туницина, проведенные Чазеу [118], указывают на то, что для получения таких композитов необходимо обеспечить наличие неподвижного слоя полимерной матрицы вокруг волокон. Изменение значений модуля механических потерь при сдвиге, вызванное введением целлюлозных волокон, проанализировано для трехфазной системы с использованием средних значений.

3.5. Характеристика межфазной поверхности полиолефинов и волокон

Учеными были разработаны разнообразные методы для описания границы раздела фаз композитов. Довольно распространенным методом является испытание, при котором одиночные волокна выдергиваются из массы материала. Подобный метод был разработан с целью определения межповерхностной прочности при сдвиге. Ли и Май выполнили испытания выдергиванием одиночного волокна с целью определения прочности на сдвиг по поверхности раздела (межповерхностного сдвига) композита на основе ПЭВП и волокон сизаля [119]. При этом волокна сизаля перед введением их в композит обрабатывались силаном и перманганатом. Улучшение прочности на сдвиг по поверхности раздела в случае γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана объясняется возможным наличием Ван-дер-Ваальсового взаимодействия между матрицей из ПЭВП и силаном. Улучшение свойств при обработке материала KMnO_4 обуславливается травлением поверхности волокон в процессе окисления, что приводит к получению шероховатости поверхности волокон. Учеными было проведено сравнение значений прочности межповерхностного сдвига до и после химической обработки волокон.

По результатам исследований было установлено, что значение межповерхностной прочности при сдвиге может быть значительно улучшено за счет химической модификации поверхности волокон.

Пайва и его сотрудники [120] исследовали морфологические и межповерхностные свойства альфа-волокон, представляющих собой волокнистую массу тунисской однолетней травы альфа (*Alfa tenassissima*), отбеленную углекислым натрием. Величина удельной поверхности подобных волокон (в сухом состоянии) составляет $3 \text{ м}^2/\text{г}$, а средняя длина волокон — около 500 мкм. Поверхность раздела между волокнами и ПП матрицей в работе оценивалась с помощью теста на дробление одноститевого компонента. Испытания проводились как на сухих, так и влажных волокнах. Растяжение образцов осуществлялось на универсальной испытательной машине *Zwick-Roell 2005*, оснащенной датчиком нагрузки в 5 кН, при скорости нагружения 0,5 мм/мин до тех пор, пока матрица полимера не растягивалась до своей максимальной длины, и волокна не подвергались повторному разрушению для полного протекания процесса фрагментации. Образцы устанавливались в металлическую рамку и выдерживались под нагрузкой, при этом длина фрагментов волокон измерялась с помощью трансмиссионной оптической микроскопии. Результаты испытания указывают на то, что фрагменты сухих волокон короче по сравнению с фрагментами влажных волокон. Самые короткие фрагменты соответствуют более высоким значениям межповерхностной прочности при сдвиге, при этом в первом приближении ученые принимали, что значение предела прочности при растяжении волокон практически не зависит от содержания в волокнах влаги. Такие данные о более низком значении предела прочности по поверхности раздела фаз композита, наполненного влажными волокнами, может быть обусловлено образованием полостей и трещин вдоль поверхности сопряжения волокон и матрицы полимера в процессе прессования, которое происходит в результате испарения влаги.

Парк и его сотрудники [121] выполнили оценку поверхности композитов на основе сополимера полипропилена и полипропилена с привитым малеиновым ангидридом (ПП–МАПП), армированных необработанными и обработанными джутовыми и конопляными волокнами, с помощью проведения микромеханических испытаний совместно с акустической эмиссией (АЭ) и измерением динамического угла смачивания. Межповерхностная прочность при сдвиге композитов на основе джутовых и конопляных волокон оценивалась с помощью метода микрокапельного анализа. Для проведения испытаний натуральные волокна закрепляются в стальной раме на равном расстоянии. Микрокапли ПП были получены на каждом натуральном волокне с использованием специального наконечника (иглы). Образец микрокапли закрепляется в зажимном микропатроне с использованием специального микрометра. Для измеренного усилия отрыва было рассчитано значение межповерхностной прочности при сдвиге. На рис. 3.13, А изображены фотографии типичных видов микродефектов систем на основе ПП и джутовых и конопляных волокон до проведения микрокапельного анализа.

Микрокапли образуются на изломе матрицы, что приводит к потере формы композита вследствие уменьшения интенсивности межфазной адгезии. На микрофотографиях материалов видно, что повреждения волокон свидетельствуют об образовании слабых межповерхностных связей, и даже при повреждении волокон матрица полимера не подвергается излому, а слабые межфазовые связи являются следствием разрушения связей между волокнами и матрицей на границе раздела волокон и полимера.

На рис. 3.13, *А* приведены типичные виды микроповреждений композитов на основе натуральных волокон и ПП под действием нагрузки для джутовых и конопляных волокон. Также было установлено, что вид микроповреждений конопляных волокон свидетельствует об окончательном изломе волокон, поскольку образование микроповреждений джутовых волокон происходит вследствие расщепления волокон.

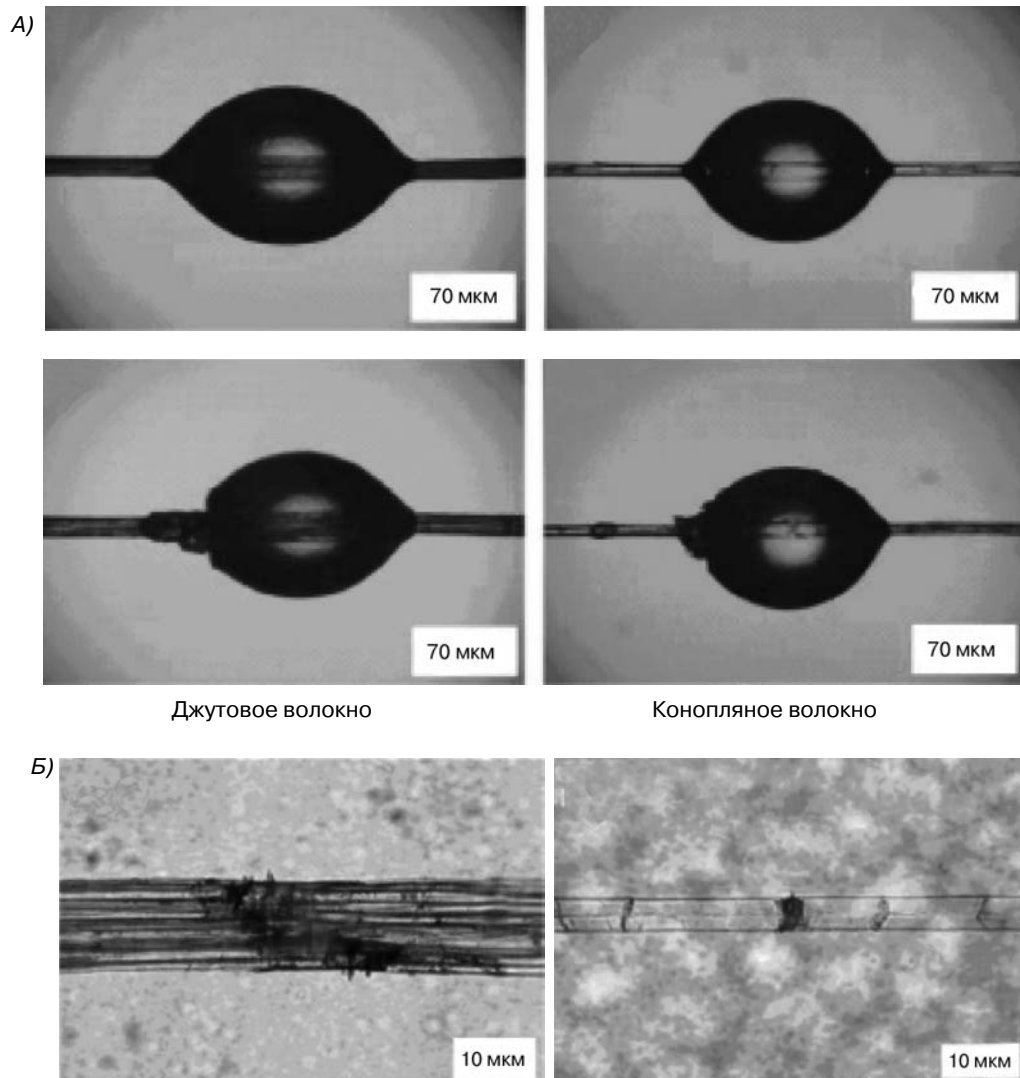


Рис. 3.13. А — виды дефектов систем на основе необработанных натуральных волокон и ПП под действием нагрузки джутовых волокон и конопляных волокон; Б — фотографии типичных видов микродефектов систем на основе ПП и джутовых и конопляных волокон до проведения микрокапельного анализа. (Заимствовано из литературы [121])

Доун и его сотрудники [122] исследовали влияние модификации матрицы на межфазовую адгезию и механические свойства композитов, наполненных джутовыми волокнами. На отдельные джутовые волокна были нанесены капли ПП, смешанные и несмешанные с МАПП. Для каждого волокна была построена кривая сила–смещение и определены значения максимальной силы F_{\max} и длины покрытых волокон. Было установлено, что введение 2% МАПП приводит к существенному увеличению значений предела прочности при растяжении композита. Поверхность излома волокон оценивалась с помощью метода атомно-силовой микроскопии. Различие морфологии поверхности обеспечивает улучшение межфазового взаимодействия композитов на основе обработанных волокон, что представлено на рис. 3.14.

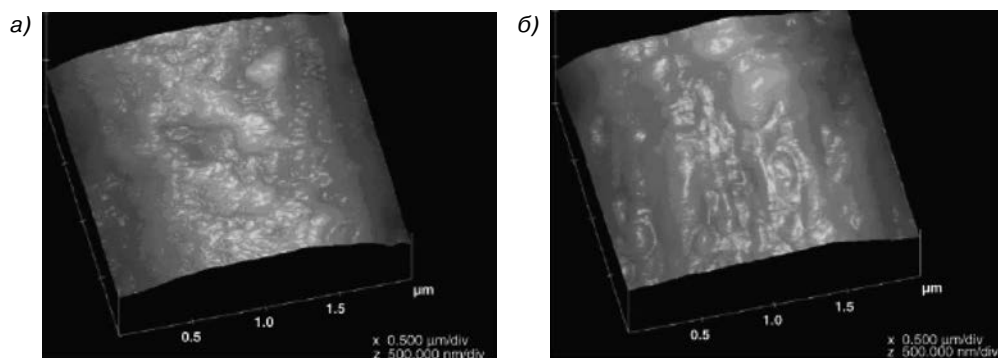


Рис. 3.14. Форма поверхности (а) джутовых волокон при поставке и (б) проступающих вдоль поверхности излома волокон ПП, обработанных 2% МАПП (заимствовано из литературы [122])

3.6. Области применения полипропиленовых композитов

Современные требования в отношении охраны окружающей среды, а также социальные потребности обуславливают необходимость создания менее токсичных материалов, которые могут вторично перерабатываться. Композиты на основе натуральных волокон представляют собой хорошую основу для реализации таких концепций. Композиты на основе натуральных волокон являются достойной альтернативой композитам, армированным синтетическими волокнами, и обладают некоторыми преимуществами по сравнению с традиционными материалами, используемыми в строительстве и в автомобильной промышленности. В автомобилестроении в последние годы для изготовления компонентов внутренней отделки салона автомобиля используются биоволокна; в настоящее время композиты на основе биоволокон также используются при производстве внешних компонентов автомобилей. На рис. 3.15 представлен защитный кожух автомобиля *Mercedes A* класса, изготовленный из композитов, армированных волокнами бананового дерева. Использование композитов на основе биоволокон в автомобильной промышленности приводит к снижению объема отходов материалов, а также повышают эффективность использования топливных ресурсов. За счет замены композитов, армированных стекловолокном,

на композиты на основе натуральных волокон можно добиться снижения веса автомобиля на 10–20 кг. Это позволяет существенно снизить расход топлива, а следовательно, и уменьшить воздействие транспорта на окружающую среду. Несмотря на то что автомобильная промышленность занимает лидирующие позиции в крупномасштабном использовании натуральных волокон, в основном подобные материалы используются при производстве ограниченной номенклатуры изделий, например обивки и внутренней обшивки автомобиля, когда от материала требуются такие свойства, как высокая звуко- и теплоизоляция, низкая стоимость, а также безвредность для окружающей среды.

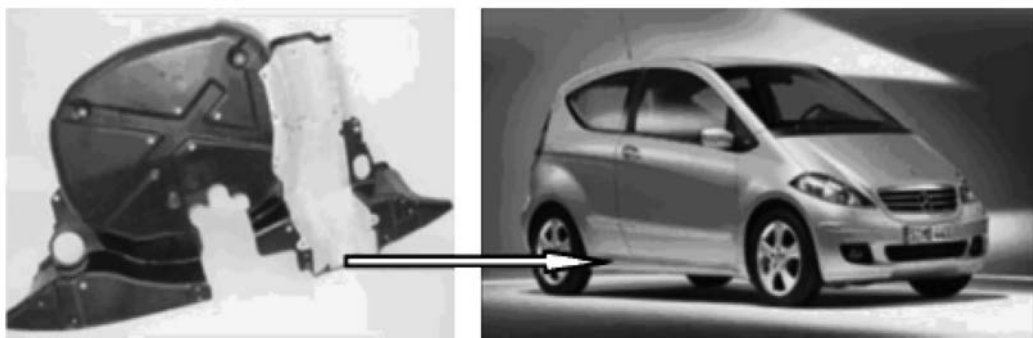


Рис. 3.15. Защитный кожух автомобиля *Mercedes A* класса, изготовленный из композитов, армированных волокнами бананового дерева (заимствовано из литературы [123])

Новые конструкционные композиционные материалы на основе биоволокон, предназначенные для использования в быту и сфере обслуживания населения, приобретают все большее значение. Так, прессованные изделия из композитов на основе смешанных термопластов или резинированных термореактивных материалов, армированных биоволокнами, в настоящее время широко используются для изготовления наружных облицовочных панелей дверей, полок багажников автомобилей и прокладок для обуви [123]. В недавнем прошлом компания *Daimler Chrysler* начала применять волокна манильской пеньки при получении композитов, используемых для производства защитных кожухов пассажирских сидений легковых автомобилей [123]. Еще одним интересным продуктом, изготавливаемым компанией *FlexForm*, является композит на основе натуральных волокон, производимый с помощью ворсального оборудования, что позволяет изменять состав натуральных и синтетических волокон [124]. Эти композиты используются при производстве автомобилей, в частности при изготовлении задней стенки отделения для мелких вещей в приборной панели, покрытий кузова А-, В- и С-типа, центральных консолей, внутренних вставок дверных панелей, а также обивки потолка салона грузовых автомобилей большой грузоподъемности. Помимо внутренней отделки салона автомобиля композиты на основе натуральных волокон компании *FlexForm Technologies* также могут использоваться для отделки грузовых автомобилей большой грузоподъемности, трейлеров, рекреационных транспортных средств, офисной мебели, потолочной плитки и упаковки.

Кроме того, композиты на основе натуральных волокон также широко используются в строительстве. В состав конструкционных материалов и композитов на основе биоволокон входит полученный из полиола соевого масла полиуретан, который может использоваться для изготовления более ста различных типов изделий — от оснований ковровых покрытий до подушек из вспененных материалов. Кроме того, его можно использовать в качестве набивочного материала для мебели, автомобильных сидений и приборных панелей; при изготовлении пластмассовых корпусов и крышек приборов, телефонов, компьютеров, жестких изоляционных пен, используемых для изоляции холодильных установок, морозильных камер, радиаторов и других приборов. Конструкционные смеси на основе вторичных бумажных материалов, смолы на основе биокомпонентов, а также красящие вещества могут использоваться для получения прочных и долговечных композитов, свойства которых соответствуют свойствам натуральной древесины. Они могут использоваться в тех случаях, когда материал должен обрабатываться как натуральная древесина, а внешний вид материала должен напоминать натуральный камень. Материал имеет зернистую структуру, что позволяет формовать трехмерный профиль (т. е. получать объемные изделия).

Продукты на основе биокомпонентов можно обрабатывать — распиливать, шлифовать, скреплять, измельчать, сверлить, укладывать в паркет, гравировать, а также склеивать с использованием тех же методов и материалов, которые используются для обработки натуральной древесины. Поэтому из таких материалов изготавливают мебель, столешницы, декоративные панели, прилавки, шкафы для наград, указатели в помещениях и другие предметы интерьера, которые не выполняют функцию несущих элементов конструкции. Композиты на основе биоволокон могут использоваться при изготовлении панелей сеного пресса, стен кабин комбайнов и деталей тракторов. Смолы на основе соевого масла армируются натуральными волокнами, куриным пухом, льняными волокнами и стекловолокном и используются для изготовления панелей кузова легковых и деталей грузовых автомобилей [125, 126]. Высокая жесткость и экологичность композитов на основе натуральных волокон делают их идеальными материалами для изготовления изделий бытового назначения и упаковки косметических средств, а также для отделки и изготовления различных ограждений.

3.7. Выводы

Повышение требований к материалам с точки зрения уменьшения воздействия на окружающую среду изменило подход к использованию натуральных волокон. Поскольку повторной переработке материалов и экологической рациональности уделяется все больше внимания, во всем мире учеными из различных отраслей наук проводятся многочисленные исследования с использованием натуральных волокон, полученных из различных растений и их частей. Было установлено, что некоторые волокна могут использоваться в качестве армирующих добавок для различных полимерных матриц.

К основным трудностям, с которыми приходится сталкиваться при обработке и использовании натуральных волокон, следует причислить их гидрофильность

и несовместимость с гидрофобными матрицами. Некоторые методы модификации поверхности волокон позволяют в определенной степени решать эту проблему. Данное направление требует проведения более серьезных исследований, при этом все возрастающее значение приобретает исследование и характеристика границ раздела фаз композита на основе полимерной матрицы и волокон, подвергшихся предварительной химической модификации. Разработаны полиолефиновые композиты, армированные натуральными волокнами, в которых используются различные типы натуральных волокон и полимерных матриц. Исследователями предложено несколько способов улучшения адгезии между волокнами и различными полимерными матрицами, а также методов характеристики поверхности раздела их фаз.

Перечень условных обозначений:

АЭ	Акустическая эмиссия
АН	Акрилонитрил
Ar	Аргон
ВЖ	Волокна из жмыха
C18-T	2,4-Дихлоро-6-н-актадецилокси-s-триазин
КТДИЦ	Карданолизпроизводные диизоцианата толуола
ПДК	Пероксид дикумила
E'	Динамический модуль упругости
E''	Модуль потерь
СЭВА	Сополимер этилена и винилацетата
F_{\max}	Максимальная сила
ИКФП	ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием
γ	Гамма
МППС	Межфазный предел прочности при сдвиге
ОГХ	Обращенная газовая хроматография
ПЭНП	Полиэтилен низкой плотности
ЛПЭНП	Линейный полиэтилен низкой плотности
МАПП	Полипропилен с привитым малеиновым ангидридом
MeOH	Метанол
Mg	Магний
MMA	Метилметакрилат
МПС	Метакрилоксипропилтриметоксисилан
МРПС	Меркаптопропилтриметоксисилан
<i>m</i> -ИДИПП	Полипропилен с привитым <i>m</i> -изопрофенил- <i>a,a</i> -диметилбензил изоцианатом
N-AG	N-ацетилглицин
NaOH	Гидроксид натрия
ВЛА	Волокна листьев ананаса
ПЭ	Полиэтилен
ПМПФИЦ	Полиметилбензил полифенил изоцианат

ПП	Полипропилен
ПС	Полистирол
ПВХ	Поливинилхлорид
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
$T_{ст}$	Температура стеклования
ТДИППГ	Толуол-диизоцианат/полипропиленгликоль
ВПВМС	Времяпролетная вторичная масс-спектрометрия
УФ	Ультрафиолетовый
ШРРИ	Широкоугольное рассеяние рентгеновского излучения
РФС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Литература

1. S.V. Prasad, C. Pavithran, and P.K. Rohatgi, J. Mater. Sci., 18, 1443 (1983).
2. A.K. Bledzki, O. Faruk, and V.E. Sperber, Macromol. Mater. Eng., 291, 449 (2006).
3. C. Cockcroft, The Guardian, Manchester, UK, 10 May 2001.
4. J. Bolton, Outlook Agric., 24, 85 (1995).
5. L.S. Copley, An Introduction to the Botany of Tropical Crops, Longman Group, UK, 1976.
6. A. Payen and C.R. Hebd, Seances Acad. Sci., 7, 1052 (1838).
7. C. Woodcock and A. Sarko, Macromolecules, 13, 1183 (1980).
8. A. Sarko and R. Muggli, Macromolecules, 7, 480 (1974).
9. R.K. Samal, M. Mohanty, and B.B. Panda, J. Polym. Mater., 12, 235 (1995).
10. G. Buschle-Diller, C. Fanter, and F. Loth, Text. Res. J., 69, 244 (1999).
11. E. Ammalahti, G. Brunow, M. Bardet, D. Robert, and I. Kipelainen, J. Agric. Food Chem., 46, 5113 (1998).
12. B. Xiao, X.F. Sun, and R.C. Sun, Polym. Degrad. Stabil., 74, 307 (2001).
13. J. Gassan and A.K. Bledzki, Seventh International Textextil Symposium, Frankfurt, 20–22 June 1995.
14. A.K. Bledzki and J. Gassan, Prog. Polym. Sci., 24, 221 (1999).
15. G.E. Kritschewsky, Chemische Technology von Textilmaterialien, Moskau, Legprombitisdat, 1985.
16. P.J. Roe and M.P. Ansell, J. Mater. Sci., 20, 4015 (1985).
17. N. David, S. Hon, and N. Shiraishi, Wood and Cellulose Chemistry, Marcel Dekker, New York, 1991.
18. A. Frey-Wyssling, Science, 119, 80 (1954).
19. H.A. Krassig, Cellulose, Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia, 1992.
20. A. Dufresne, Recent Res. Dev. Macromol. Res., 3, 455 (1998).
21. M.N. Belgacem and A. Gandini, Compos. Interface, 12(1–2), 41 (2005).
22. S.H. Zeronian, H. Kawabata, and K.W. Alger, Text. Res. Inst., 60, 3 (1990).
23. P.K. Ray, A.C. Chakravarty, and S.B. Bandyopadhyay, J. Appl. Polym. Sci., 20, 1765 (1976).
24. A.N. Shah and S.C. Lakkard, Fiber Sci. Technol., 15, 41 (1981).
25. M.N. Belgacem, P. Bataille, and S. Sapieha, J. Appl. Polym. Sci., 53, 379 (1994).
26. D.P. Kamdem, S.K. Bose, and P. Luner, Langmuir, 9, 3039 (1993).

27. M.N. Belgacem, G. Czeremuszkin, S. Sapieha, and A. Gandini, *Cellulose*, 2, 145 (1995).
28. J. Simonsen, Z. Hong, and T.G. Rials, *Wood Fiber Sci.*, 29, 75 (1997).
29. S. Boufi and A. Gandini, *Cellulose*, 8, 303 (2001).
30. I. Sakata, M. Morita, N. Tsuruta, and K. Morita, *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 1251 (1993).
31. J. Gassan and V.S. Gutowski, *Compos. Sci. Technol.*, 60, 2857 (2000).
32. J. Gassan, V.S. Gutowski, and A.K. Bledzki, *Macromol. Mater. Eng.*, 283, 132 (2000).
33. F. Denes, L.D. Nielsen, and R.A. Young, *Lignocellulosic-Plast. Comp.*, 1, 61 (1997).
34. A.K. Bledzki and J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.*, 24, 221 (1999).
35. X. Yuan, K. Jayaraman, and D. Bhattacharyya, *Composites A*, 35, 1363 (2004).
36. T. Wakida and S. Tokino, *Ind. J. Fiber Text. Res.*, 21, 69 (1996).
37. M.A. Khan, M. Hossain, and K.M. Idriss Ali, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 900 (1999).
38. M.S. Sreekala and S. Thomas, *Compos. Sci. Technol.*, 63, 861 (2003).
39. M.N. Belgacem and A. Gandini, *Compos. Interface*, 12, 41 (2005).
40. M.A. Martins, P. Kunihiro Kiyohara, and I. Joekes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 2333 (2004).
41. M.Z. Rong, M.Q. Zhang, Y. Liu, G.C. Yang, and H.M. Zeng, *Compos. Sci. Technol.*, 61, 1437 (2001).
42. L.Y. Mwaikambo and M.P. Ansell, *J. Appl. Polym. Sci.*, 84, 2222 (2002).
43. M.A. Martins and I. Joekes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 2507 (2003).
44. D. Ray, B.K. Sarkar, A.K. Rana, and N.R. Bose, *Composites A*, 32, 119 (2001).
45. D. Ray and B.K. Sarkar, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 1013 (2001).
46. O. Owolabi, T. Ozvikovzki, and I. Kovacs, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 1827 (1985).
47. J.M. Felix and P. Gatenholm, *J. Mater. Sci.*, 29, 3043 (1994).
48. S.C. Saha, B.K. Das, P.K. Ray, S.N. Pandey, and K. Goswami, *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 1885 (1991).
49. L.A. Pothan, C. Bellmann, L. Kailas, and S. Thomas, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 16, 157 (2002).
50. P. Zadorecki and T. Ronnhult, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 24, 737 (1986).
51. C. Joly, M. Kofman, and R. Gauthier, *J.M.S. Pure Appl. Chem. A*, 33, 1981 (1996).
52. L.A. Pothan, Y. Zimmermann, S. Thomas, and S. Spange, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 38, 2534 (2000).
53. M. Baiardo, G. Frisoni, M. Scandola, and A. Licciardello, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 38 (2002).
54. P. Zadorecki and P. Flodin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 1699 (1986).
55. N. Chand, S. Varma, and A.C. Khazanchi, *J. Mater. Sci. Lett.*, 8, 1307 (1989).
56. L.A. Pothan, J. George, and S. Thomas, *Compos. Interface*, 9, 335 (2002).
57. P.V. Joseph, K. Joseph, and S. Thomas, *Compos. Interface*, 9, 171 (2002).
58. G. Frisoni, M. Baiardo, M. Scandola, D. Lednicka, M.C. Cnockaert, J. Mergaert, and J. Swings, *Biomacromolecules*, 2, 476 (2001).
59. C. Albano, J. Gonzalez, M. Ichazo, and D. Kaiser, *Polym. Degrad. Stabil.*, 66, 179 (1999).
60. N.E. Zafeiropoulos, G.G. Dijon, and C.A. Baillie, *Composites A*, 38, 621 (2007).
61. C.S.R. Freire, A.G. Cunha, A.J.D. Silvestre, C. Pascoal Neto, and A. Gandini, *Surface treatment of cellulose fibers with perfluoro-reagents*, *J. Colloid Interface Sci.*, submitted.
62. P.V. Joseph, K. Joseph, S. Thomas, C.K.S. Pillai, V.S. Prasad, G. Groeninckx, and M. Sarkissova, *Composites A*, 34, 253 (2003).
63. Y.T. Zheng, D.R. Cao, D.S. Wang, and J.J. Chen, *Composites A*, 38, 20 (2007).
64. D. Maldas, B.V. Kokta, and C. Daneault, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 751 (1989).
65. D. Maldas, B.V. Kokta, and C. Daneault, *J. Vinyl Technol.*, 11(2), 90 (1989).
66. S. Mishra, *Sisal fiber composites*, Ph.D. thesis, Utkal University, Vani Bihar, Orissa, India, 2001.

67. P.V. Joseph, K. Joseph, S. Thomas, C.K.S. Pillai, V.S. Prasad, G. Groeninckx, and M. Sarkissova, *Composites A*, 34, 253 (2003).
68. A. Karmarkar, S.S. Chauhan, J.M. Modak, and M. Chanda, *Composites A*, 38, 227–233 (2007).
69. L.A. Pothan, F. Simon, S. Spange, and S. Thomas, *Biomacromolecules*, 7, 892 (2006).
70. S.U.A. Redondo, E. Radovanovic, M.E. Goncalves, and I.V.P. Yoshida, *J. Appl. Polym. Sci.*, 85, 2573 (2002).
71. B. Singh, M. Gupta, A. Verm, and O.S. Tyagi, *Polym. Int.*, 49, 1444 (2000).
72. M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, and A. Dufresne, Short natural-fiber reinforced polyethylene and natural rubber composites: effect of silane coupling agents and fibers loading, *Compos. Sci. Technol.* Forthcoming.
73. Z.A. Rogovin and L.S. Galbraykh, *Chemical Conversions and Modification of Cellulose*, Khimiya Publications, Moscow, 1979.
74. A.K. Mohanty, S. Parija, and M. Misra, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 931 (1996).
75. P.C. Tripathy, M. Misra, S. Parija, S. Mishra, and A.K. Mohanty, *Polym. Int.*, 48, 868 (1999).
76. R.K. Samal and B.L. Bhuyan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 1675 (1994).
77. S. Mishra, M. Misra, S.S. Tripathy, S.K. Nayak, and A.K. Mohanty, *Macromol. Mater. Eng.*, 286, 107 (2001).
78. G. Canché-Escamilla, J.I. Cauich-Cupul, E. Mendizabal, J.E. Puig, H. Vázquez-Torres, and P.J. Herrera-Franco, *Composites A*, 30, 349 (1999).
79. N.S. Cetin and C.A.S. Hill, *J. Wood Chem. Technol.*, 19, 247 (1999).
80. Y. Li, Y.W. Mai, and L. Ye, *Compos. Sci. Technol.*, 60, 2037 (2000).
81. K. Joseph, S. Thomas, and C. Pavithran, *Polymer*, 37, 5139 (1996).
82. G. Kalaprasad, B. Francis, S. Thomas, C.R. Kumar, C. Pavithran, G. Groeninckx, and S. Thomas, *Polym. Int.*, 53, 1624 (2004).
83. G. Kalaprasad and S. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 443 (2003).
84. K. Joseph, S. Varghese, G. Kalaprasad, S. Thomas, L. Prasannakumari, P. Koshy, and C. Pavithran, *Eur. Polym. J.*, 32, 1243 (1996).
85. G. Kalaprasad, K. Joseph, S. Thomas, and C. Pavithran, *J. Mater. Sci.*, 32, 4261 (1997).
86. J. George, R. Janardhan, J.S. Anand, S.S. Bhagawan, and S. Thomas, *Polymer*, 37, 5421 (1996).
87. A. Paul, K. Joseph, and S. Thomas, *Compos. Sci. Technol.*, 57, 67 (1997).
88. J. George, S.S. Bhagawan, and S. Thomas, *Compos. Sci. Technol.*, 58, 1471 (1998).
89. P.V. Joseph, M.S. Rabello, L.H.C. Mattoso, K. Joseph, and S. Thomas, *Compos. Sci. Technol.*, 62, 1357 (2002).
90. K. Joseph and S. Thomas, *Compos. Sci. Technol.*, 53, 99 (1995).
91. A. Paul and S. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 247 (1997).
92. A. Arbelaiz, B. Fernández, J. A. Ramos, A. Retegi, R. Llano-Ponte, and I. Mondragon, *Compos. Sci. Technol.*, 65, 1582 (2005).
93. T.J. Keener, R.K. Stuart, and T.K. Brown, *Composites A*, 35, 357 (2004).
94. M.A. Mokoena, V. Djoković, and A.S. Luyt, *J. Mater. Sci.*, 39, 3403 (2004).
95. M.E. Malunka, A.S. Luyt, and H. Krump, *J. Appl. Polym. Sci.*, 100, 1607 (2006).
96. P.V. Joseph, G. Mathew, K. Joseph, G. Groeninckx, and S. Thomas, *Composites A*, 34, 275 (2003).
97. P.V. Joseph, K. Joseph, S. Thomas, C.K.S. Pillai, V.S. Prasad, G. Groeninckx, and M. Sarkissova, *Composites A*, 34, 253 (2003).
98. A.K. Bledzki and J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.*, 24, 221 (1999).
99. R.G. Raj and B.V. Kokta, *Polym. Eng. Sci.*, 31, 1358 (1991).

100. R.G. Raj, B.V. Kokta, F. Dembele, and B. Sanschagrain, *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 1987 (1989).
101. R.G. Raj, B.V. Kokta, and C. Daneault, *J. Mater. Sci.*, 25, 1851 (1990).
102. M.M. Sain and B.V. Kokta, *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 1545 (1994).
103. P. Bataille, P. Allard, P. Cousin, and S. Sapieha, *Polym. Compos.*, 11, 5301 (1990).
104. R.G. Raj, B.V. Kokta, D. Maldas, and C. Daneault, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 1098 (1989).
105. D. Maldas, B.V. Kokta, and C. Daneault, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 571 (1989).
106. P. Gatenholm, H. Bertilsson, and A. Mathiasson, *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 197 (1993).
107. K.L. Yam, B.K. Gogoi, C.C. Lai, and S.E. Selke, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 693 (1990).
108. Th. Schlösser and Th. Fölster, *Kunststoffe*, 85, 319 (1995).
109. A.C.N. Singleton, C.A. Baillie, P.W.R. Beaumont, and T. Peijs, *Composites B*, 34, 519 (2003).
110. F.G. Torres and M.L. Cubillas, *Polym. Test.*, 24, 694 (2005).
111. D. Maldas, B.V. Kokta, and C. Daneault, *J. Vinyl Technol.*, 11, 90 (1989).
112. R.G. Raj and B.V. Kokta, *Polym. Eng. Sci.*, 31, 1358 (1991).
113. B.V. Kokta, R. Chen, C. Daneault, and J.L. Valade, *Polym. Compos.*, 4, 229 (1983).
114. R.G. Raj, B.V. Kokta, and C. Daneault, *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, 645 (1990).
115. J. Gassan and A.K. Bledzki, *Composites A*, 28, 1001 (1997).
116. M. Avella and R. dell'Erba, *Proceedings of the Ninth International Conference on Composite Mater*, Vol. II, Madrid, 1993, p. 864.
117. H. Baumgartl and A. Schlarb, *Symposium Nachwachsend Rohstoffe-Perpektiven für die Chemie*, Frankfurt, 5–6 May 1993.
118. L. Chazeau, Ph.D. thesis, Joseph Fourier University, Grenoble, France, 1998.
119. Y. Li and Y.W. Mai, *J. Adhes.*, 82, 527 (2006).
120. M.C. Paiva, I. Ammar, A.R. Campos, R.B. Cheikh, and A.M. Cunha, *Alfa fibers: mechanical, morphological and interfacial characterization*, *Compos. Sci. Technol.* Forthcoming.
121. J.M. Park, S.T. Quang, B.S. Hwang, and K.L. De Vries, *Compos. Sci. Technol.*, 66, 2686–2699 (2006).
122. T.T.L. Doan, S.L. Gao, and E. Mäder, *Compos. Sci. Technol.*, 66, 952 (2006).
123. A.K. Bledzki, O. Faruk, and V.E. Sperber, *Macromol. Mater. Eng.*, 291, 449 (2006).
124. K. Buchholz, *A natural material choice*, *Mater. Innovations*, 55 (2005).
125. *USDA Biobased Products Sourcebook Outreach: An Evaluation of Industry Perspectives on Proposed Biobased Product Content Guidelines*, Final Report, April 2002.
126. M.A. Dweib, B. Hu, A. O'Donnell, H.W. Shenton, and R.P. Wool, *Compos. Struct.*, 63, 147 (2004).

Глава 4. КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И НЕКОТОРЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ПОЛИАМИДОВ, НАПОЛНЕННЫЕ КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ, ДРЕВЕСНОЙ МУКОЙ, ЛУБЯНЫМИ ВОЛОКНАМИ, ГИДРОКСИАПАТИТОМ И МОНТМОРИЛЛОНИТОМ

Кармен Албано (*Венесуэльский институт научных исследований и Венесуэльский центральный университет, Каракас, Венесуэла*) и Розестела Перера (*Университет Симона Боливара, Каракас, Венесуэла*)

4.1. Введение

В последнее время исследования в области разработки новых материалов были направлены на создание композиционных материалов благодаря их потенциалу использования в исследовательских и промышленных целях. В состав пластмасс достаточно часто вводятся различные наполнители, что позволяет не только снизить стоимость материалов, но и придать им определенные физические и механические свойства. При этом характер изменения свойств пластмасс зависит от природы вводимых наполнителей, а также от типа полимерной матрицы.

Широкое применение для изготовления различных изделий бытового назначения получили полиолефины, в частности полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП). Таким образом, композиты на основе упомянутых полиолефинов представляют собой важный класс конструкционных материалов. Степень улучшения механических и физических свойств подобных композитов зависит от рационального выбора природы наполнителя, размера и формы его частиц, количества или содержания наполнителя, характеристик поверхности частиц наполнителя, особенностей диспергирования и обработки поверхности частиц наполнителя, которая позволяет улучшить взаимодействие между полимерной матрицей и наполнителем [1].

Композиты, при изготовлении которых использовались дисперсные наполнители, с макроскопической точки зрения представляют собой изотропные материалы, при этом природа наполнителей может быть как органической, так и неорганической. Введение жестких неорганических наполнителей в состав полимерных материалов приводит к улучшению их физических и механических свойств, в том числе значений модуля упругости, твердости, сопротивления ползучести, а также улучшает перерабатываемость (технологические свойства) и увеличивает стабильность размеров полимера (уменьшает усадку). С другой стороны, введение натуральных волокон на основе лигноцеллюлозы с целью улучшения механических характеристик конструкционных полимерных материалов может рассматриваться в качестве альтернативы использованию стекловолокна. Применение натуральных волокон, например, льна, конопли, кенафа, джута и сизаля, обладает многочисленными экономическими и экологическими преимуществами по сравнению с использованием стекловолокна.

Как правило, введение органических и неорганических наполнителей приводит к повышению хрупкости полимера и уменьшает величину энергии разрушающего удара [2]. Введение наполнителя в состав полимера вызывает изменение его свойств по двум причинам. Во-первых, свойства самих частиц наполнителя (размер, форма и значения модуля упругости) могут оказать существенное влияние на характеристики полимера, в особенности на его механические свойства. Во-вторых, введение частиц в состав полимера может вызвать изменение его микроморфологии. Поверхность наполнителя может выступать в роли центра кристаллизации, что приводит к изменению степени кристалличности или типа кристаллической структуры полимера.

4.2. Композиты на основе полипропилена и полиэтилена высокой плотности, наполненные карбонатом кальция

4.2.1. Механические свойства

Учеными были проведены исследования, направленные на изучение механических свойств композитов на основе полиолефинов, наполненных карбонатом кальция (CaCO_3), при разном содержании наполнителя, размере его частиц, при различных условиях смешения, при введении в состав композита модификаторов поверхностных свойств, при использовании эластомеров и при обработке поверхности композита плазмой [3–21].

Результаты исследований указывают на то, что введение 60 %масс. наполнителя увеличивает значение модуля упругости Юнга на 80%, при этом значения предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве уменьшаются, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между неорганической (CaCO_3) и органической фазами (ПП) в композите на основе ПП и CaCO_3 с размером частиц наполнителя 5,5 мкм. Такие результаты объясняются тем, что прочностные свойства полимерной матрицы увеличиваются благодаря наличию порошкообразной

фазы CaCO_3 . Частицы наполнителя ограничивают подвижность и деформируемость матрицы за счет механического ограничения перемещения молекул, степень которого зависит от расстояния между частицами, а также от свойств частиц и матрицы [3]. Также можно предположить, что такие прочностные свойства при растяжении являются следствием физического взаимодействия между полимерной матрицей и неорганическими частицами, например, поверхностной адсорбции [22]. Кроме того, присутствие твердых частиц неорганического наполнителя ограничивает молекулярную диффузию в структуре полимера вследствие действия эффективного потенциала сил притяжения между сегментами цепи полимера, вызванного наличием потенциала сил отталкивания, который действует на полимер вблизи твердых частиц [23].

Ударная вязкость таких композитов возрастает при более низком содержании CaCO_3 (например, 26 %масс.) и при увеличении ударной вязкости наполнителя. Такое поведение композита обуславливается протеканием местной микропластической деформации композита, вызванной наличием микроскопических пор около частиц, плохо связанных с матрицей. Было установлено, что снижение ударной прочности композита при увеличении содержания наполнителя вызвано ограничением пластической деформации полипропиленовой матрицы, поскольку более пластичная матрица замещается более жесткими диспергированными частицами [4].

Подобные работы проводились также Албано и его сотрудниками [13] с использованием в качестве наполнителя CaCO_3 , частицы которого имели одинаковые размеры. Значение модуля упругости Юнга для композитов, содержащих 30 %масс. наполнителя, составило 1592 МПа. Такое значение на 35% превышает величину модуля упругости Юнга для чистого ПП. Однако введение наполнителя в таких количествах не вызывает изменения значений предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве.

Одним из факторов, оказывающих решающее влияние на прочностные свойства композитов при растяжении, является размер частиц карбоната кальция. При его использовании с размером частиц примерно 0,7 мкм [11] достигается значительное увеличение (на 46%) жесткости композита до 2700 МПа (для сравнения, для чистого полимера значение жесткости составляет 1840 МПа). При использовании частиц еще меньшего размера, т. е. около 0,1 мкм, жесткость композита на основе ПП увеличивается при введении 10 %масс. наполнителя. Существует определенный диапазон оптимальных размеров частиц CaCO_3 , при котором происходит образование β -сферолитов. Наличие таких сферолитов увеличивает количество образующихся трещин, снижая при этом скорость и степень распространения трещин, что существенно затрудняет процесс разрушения образца композита. По данным некоторых авторов, оптимальный размер частиц составляет от 1 до 0,1 мкм [18].

Значение модуля упругости Юнга полипропиленового композита, наполненного наночастицами CaCO_3 (0,044 мкм), возрастает от 1600 до 2600–3000 МПа при увеличении содержания наполнителя от 0 до 30 %масс. Такое существенное увеличение значения модуля Юнга может быть обусловлено действием двух уравновешивающих сил, которые оказывают влияние на механические свойства композита: увеличение прочностных свойств композита за счет армирования, с одной стороны, и формирование зародышей кристаллообразования на наночастицах карбоната кальция, с другой [17]. Даже с учетом того, при меньшем размере частиц карбоната

кальция наблюдается увеличение значения модуля упругости Юнга, введение в состав композита частиц размером 0,07 мкм может привести к изменению значений модуля упругости Юнга от 1400 до 2700 МПа, и от 1400 до 3060 МПа — при введении частиц с размером 3,5 мкм [16]. Подобные результаты свидетельствуют о том, что введение частиц более крупного размера позволяет существенно увеличить значения модуля упругости Юнга композитов с учетом особенностей распределения частиц, а также с учетом образования скоплений частиц (агломератов) и их размеров.

4.2.2. Влияние параметров процесса смешения на качество распределения наполнителей в полимерной матрице

Для обеспечения качественного распределения частиц и получения агломератов малого размера большое значение имеют параметры процесса смешения и особенности конфигурации экструдера. Гендрон и Бине [9], а также Борис и его сотрудники [10] исследовали влияние конструкции элементов шнека, скорости вращения шнека, скорости потока расплава, расположения питающей горловины и профиля температур материального цилиндра на характер распределения CaCO_3 в ПП. Как правило, при увеличении скорости потока расплава увеличивается и относительная доля агломератов в композите. Кроме того, увеличение скорости потока приводит к снижению продолжительности переработки (продолжительность пребывания материала в перерабатывающем оборудовании), уменьшению потерь времени и снижению удельной энергии разрушения агломератов. Параметры процесса переработки должны подбираться таким образом, чтобы обеспечивалась возможность уменьшения агломератов, поскольку их критический размер, при котором начинают образовываться трещины, составляет приблизительно 10 мкм. Стоит также отметить, что степень диспергирования частиц возрастает с увеличением скорости вращения шнека даже при снижении длительности переработки материалов. Сдвиговые напряжения, действие которых благотворно сказывается на разрушении агрегатов и агломератов, пропорциональны скорости вращения шнека, а поэтому являются наиболее важным параметром. Кроме того, количество агломератов снижается при увеличении частоты вращения ротора и уменьшении вязкости полимера вследствие увеличения профиля температур материального цилиндра, обусловленного улучшением смачиваемости частиц и степени их диспергирования в матрице. Однако оптимальные условия диспергирования частиц могут вызывать деструкцию полимерной матрицы, поскольку при таких условиях происходит резкое уменьшение вязкости полимера, и полимерный материал может разрушаться.

Изменения условий смешения, а также конфигурация шнека оказывают влияние на механические свойства композитов. Например, значения предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве уменьшаются при увеличении количества образовавшихся агломератов, что свидетельствует о сильном влиянии степени распределения частиц на механические характеристики композита. Однако значения модуля упругости Юнга в некоторой степени возрастают при увеличении концентрации агломератов. Это объясняется тем, что объем агломератов существенно превосходит предполагаемый объем частиц, рассчитанный на основании значений плотности минералов. Фактически в состав агломератов входят минеральные вещества,

а также захваченный воздух и полимер. Поэтому образование агломератов приводит к увеличению кажущегося содержания твердой фазы в композите.

4.2.3. Модификаторы поверхности карбоната кальция

При увеличении содержания CaCO_3 в полипропиленовой матрице количество агломератов также возрастает. Поэтому учеными были разработаны различные способы улучшения взаимодействия между полимером и наполнителем, а также улучшения качества диспергирования (распределения) частиц наполнителя. Среди различных способов улучшения взаимодействия между полимерной матрицей и наполнителем можно выделить следующие: использование связующих добавок [5, 6, 12, 13, 15, 21, 23–25], использование некоторых эластомеров [13, 26, 27], а также модификация поверхности частиц CaCO_3 ацетиленом, подвергнутым полимеризации в плазме.

Использование изопропилтриизостеарил титаната (*Lica 12*) в качестве связующей добавки при обработке поверхности частиц CaCO_3 (0,8 мкм), используемых для получения композита на основе ПП и CaCO_3 , позволило ученым повысить значения вязкости разрушения и ударной вязкости (сопротивления удару) композитов. Кроме того, такая обработка позволяет улучшить качество диспергирования компонентов и снизить количество образовавшихся агломератов частиц наполнителя. Самое большое значение ударной вязкости композита, которое было достигнуто при введении 20 %масс. обработанного наполнителя, составляет 3 кДж/м² [5]. Увеличение прочности (ударной вязкости) при низких концентрациях наполнителя может быть обусловлено протеканием местной микропластической деформации композита, вызванной наличием микроскопических пор около частиц, плохо связанных с матрицей. Было установлено, что снижение ударной вязкости композита при увеличении содержания наполнителя вызвано снижением величины пластической деформации полипропиленовой матрицы, поскольку более пластичная матрица замещается более жесткими диспергированными частицами. Однако композиты, изготовленные из смесей полиолефинов (ПП/ПЭВП, 80/20), наполненных 30 %масс. частиц CaCO_3 двух различных размеров (3,0 и 1,8 мкм), обработанных *Lica 12*, характеризуются значениями ударной вязкости, составляющими 13 и 16 Дж/м при указанных размерах частиц наполнителя. Кроме того, использование *Lica 12* в концентрации 0,3–0,5 %масс. приводит к увеличению значений таких характеристик композитов, как предел прочности при растяжении и модуль упругости Юнга. Также был проведен анализ использования и других связующих добавок на основе титанатов, в частности *Lica 1* и *Lica 9*, цирконатов (NZ12), а также смеси *Lica 1* и *Lica 12* в соотношении 1:1. Такие добавки использовались при введении наполнителя в количестве 0,3 и 0,7 %масс. Результаты анализа указывают на то, что ни одна из таких добавок не вызывает увеличения значений предела прочности при растяжении композита по сравнению с необработанным композитом (рис. 4.1). Тем не менее, введение добавок *Lica 12*, *Lica 1* и NZ12 приводит к увеличению значения относительного удлинения при разрыве, что свидетельствует о пластицирующем действии таких связующих добавок. Только при смешении *Lica 1* и *Lica 12* удается добиться значительного увеличения ударной вязкости композита (рис. 4.2) [15].

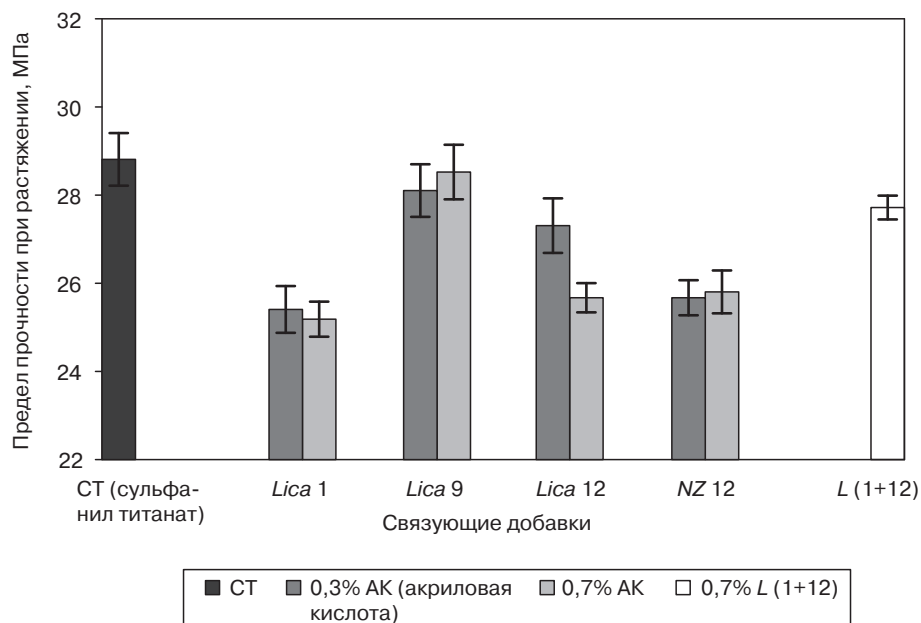


Рис. 4.1. Предел прочности при растяжении композитов на основе ПП/ПЭВП, содержащих 30 %масс. наполнителя, обработанного различными связующими добавками (заимствовано из литературы [15])

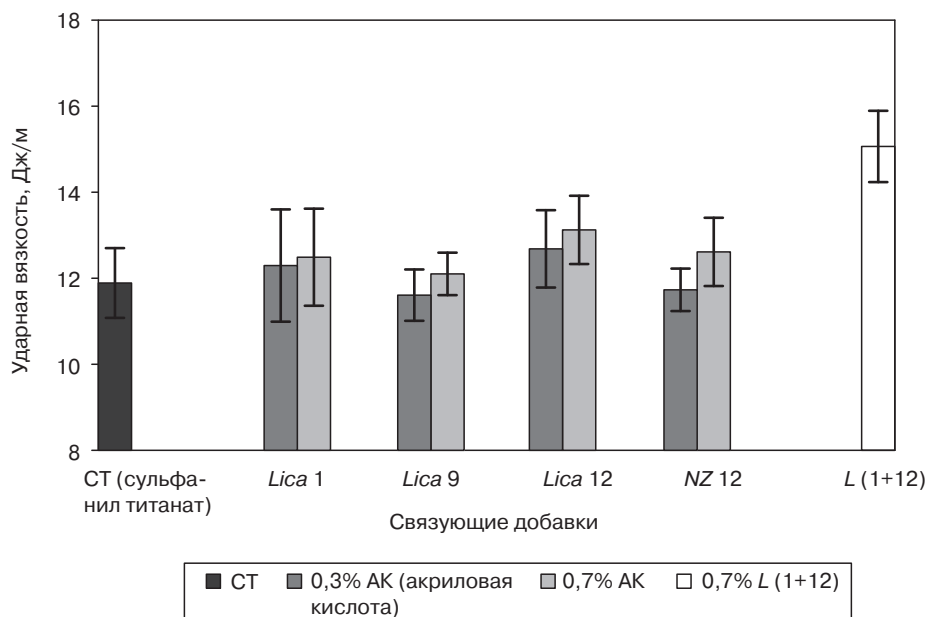


Рис. 4.2. Значение ударной вязкости композитов на основе ПП/ПЭВП, содержащих 30 %масс. наполнителя, обработанного различными связующими добавками (заимствовано из литературы [15])

Однако ученые из компании *Kenrich Petrochemicals* [24], имеющей 30-летний опыт применения связующих добавок, рекомендуют использовать в качестве связующей добавки при получении композита неоалкокси-титанат или цирконат. Так, результаты их исследований указывают на то, что использование тридодецилбензол сульфонил титаната в составе композитов на основе ПП, наполненного 40 %масс. CaCO_3 , приводит к снижению длительности цикла литья под давлением на 35,5% и температуры расплава (на протяжении стадии впрыска материала в форму) на 22%. В композитах на основе ПП и CaCO_3 также использовался и другой тип связующей добавки на основе силанов [23]. Однако не все соединения из этой группы добавок позволяют добиться увеличения предела текучести и предела прочности при растяжении по сравнению с композитами, наполненными необработанными частицами. Механизм действия реакционноспособной связующей добавки отличается от действия добавки, которая выполняет лишь функцию пластификатора. При этом наполнитель, обладающий более высокой поверхностной энергией, в данном случае покрывается слоем органического вещества, что также снижает поверхностное натяжение материала. Однако снижение обратимой работы адгезии будет компенсироваться и даже перекрываться образованием более сильных связей, вероятно, имеющих ковалентную природу, между функциональными группами связующей добавки и полимерной матрицы. Как правило, если связующая добавка представляет собой реакционноспособное соединение, значения предела текучести и предела прочности при растяжении материала возрастают, при этом значение соответствующей деформации снижается вследствие увеличения межфазной прочности и жесткости. Напротив, влияние поверхностной обработки на значение модуля упругости Юнга является незначительным. Недостаток влияния процесса обработки частиц на жесткость композита может быть объяснен тем, что модуль упругости Юнга измеряется теоретически при отсутствии деформации, т. е. при отсутствии сдвига вдоль поверхности раздела фаз. Вследствие этого прочность межфазного взаимодействия, которая может изменяться при введении связующей добавки, не оказывает влияния на фактическое значение модуля упругости. Предел текучести и предел прочности при растяжении изменяются в значительно большей степени при обработке поверхности частиц наполнителя, поскольку при более высоких значениях деформации подвижность в пространстве между фазами оказывает влияние на эксплуатационные характеристики композита. Следовательно, существует зависимость между механизмом действия связующей добавки и ее химической структурой, которая свидетельствует о том, что длина органофункциональных групп связующей добавки оказывает решающее влияние на ее эффективность.

Ваном [4], Албано и его сотрудниками [13], Чжаном и его сотрудниками [27], а также другими учеными были проведены исследования, направленные на изучение возможности использования эластомеров с целью улучшения ударной вязкости композитов, наполненных CaCO_3 .

Композиты на основе смесей ПП и ПС (с соотношением компонентов 70/30), наполненные бутадиенстирольным каучуком в количестве 5 %масс., а также CaCO_3 в количестве 50%, и титанатом, выполняющим функцию связующей добавки, характеризуются небольшим изменением значения ударной вязкости — от 60 Дж/м для смеси полимеров без введения CaCO_3 до 75 Дж/м для композитов, содержащих 30 %масс.

наполнителя [4]. Такое синергетическое действие компонентов композита обусловлено несколькими факторами, действующими одновременно: 1 — восстановление подвижности цепи на границе раздела фаз; 2 — изменение морфологии межфазных слоев; 3 — снятие дополнительной релаксации, обусловленное образованием связей между частицами и полимерной матрицей; 4 — изменение расположения зон пластической деформации; 5 — образование пор, что приводит к появлению макроскопического напряжения в структуре образцов; 6 — фибрилляция стенок пор; 7 — переориентация анизотропных частиц наполнителя; 8 — увеличение скорости изменения температуры; 9 — улучшение физического контакта между частицами наполнителя и полимером [28]. В композитах, полученных на основе смеси ПП и ПЭВП (80/20), содержащих 5 %масс. сополимера этилена-пропилена (СКЭП), и 30 %масс. CaCO_3 , обработанных *Lica 12* с концентрацией 1 %масс. для модификации, значения модуля упругости и относительного удлинения при разрыве уменьшались (от 2855 до 2065 МПа, и от 17 до 13% соответственно), значение предела прочности при растяжении увеличивалось (от 26,7 до 29,5 МПа), при этом значение ударной вязкости осталось неизменным (28–29 Дж/м) [13]. Однако в смеси сополимера ПП и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), содержащей 50 %масс. CaCO_3 и 0,5 %масс. связующей добавки на основе титаната, наблюдается увеличение значения ударной вязкости от 60 Дж/м для чистого сополимера до 328 Дж/м для композита, содержащего обработанный наполнитель [4].

Для модификации свойств полипропиленового композита, наполненного CaCO_3 с размером частиц приблизительно 1,0; 0,6 и 0,05 мкм, также использовался сополимер этилена и октена. Повышение ударной вязкости ПП при введении эластомера и наполнителя позволяет получить систему, обладающую более высокой прочностью и величиной энергии разрушающего удара. При этом было установлено, что использование наполнителя с более мелкими частицами (0,05 мкм) позволяет в большей степени повысить ударную вязкость полимерной матрицы. По результатам исследований композитов на основе ПП, эластомера и CaCO_3 было установлено, что толщина связи между соседними частицами эластомера является решающим параметром, определяющим свойства материала, т. е. его хрупкость или прочность.

Лэй и Чжоу [29] использовали низкомолекулярный ПЭВП, модифицированный УФ-излучением (уф-ПЭВП), в качестве добавки, улучшающей совместимость компонентов композиции, и оценили изменение свойств материалов при замене ПЭВП на модифицированный ПЭВП (в количестве до 5 %масс.). Было установлено, что в результате такой замены происходит увеличение значений ударной вязкости и предела текучести от 210 до 400 Дж/м и от 16,7 до 26,4 МПа соответственно. При этом при увеличении количества добавки, улучшающей совместимость, значение ударной вязкости, напротив, снижается, а величина предела текучести остается неизменной (табл. 4.1). Такое поведение объясняется протеканием химических реакций между карбоксильными группами модифицированного ПЭВП и частицами CaCO_3 в процессе смешения компонентов при получении материала, содержащего наполнитель.

Еще одним способом модифицирования поверхности частиц CaCO_3 является их обработка ацетиленом, полимеризующимся в плазме, что позволяет получить более совершенный композит, характеризующийся повышенной ударной вязкостью по сравнению с композитом, наполненным немодифицированным наполнителем. Вещество,

полученное в результате полимеризации в плазме, может содержать гидрофобные и гидрофильные группы, свойства которых практически соответствуют свойствам полипропиленовой матрицы и поверхности наполнителя. Следовательно, такая обработка может быть использована для эффективного улучшения межфазных свойств композита, т. е. для улучшения взаимодействия между частицами наполнителя и полимерной матрицей [7].

Таблица 4.1. Механические свойства композита ПЭВП/уф-ПЭВП/ CaCO_3

Состав образцов композита ПЭВП/уф-ПЭВП/ CaCO_3	Предел текучести, МПа	Ударная вязкость, Дж/м
70/0/30	16,7	210
69/1/30	25,3	354
67/3/30	25,2	431
65/5/30	26,4	400
60/10/30	26,4	221
50/20/30	26,5	135
40/30/30	27,1	79
30/40/30	27,0	73
20/50/30	27,0	55
10/60/30	27,0	32
0/70/30	28,7	32

Заимствовано из литературы [29].

4.2.4. Термические свойства

Учеными были проведены исследования особенностей процесса кристаллизации [30] и анализ процесса термодеструкции [14] подобных композитов. Так, Мицуиши и его сотрудники [30] установили, что размер частиц (1,0, 4,5 и 30 мкм) оказывает большое влияние на значение температуры кристаллизации ($T_{кр}$) полипропиленовых композитов. Результаты исследований указывают на то, что увеличение значения $T_{кр}$ обусловливается тем, что при уменьшении размера частиц активность их поверхности немного возрастает. Однако использование модификаторов поверхности для обработки частиц CaCO_3 (алкил дегидрофосфата) тормозит процесс возрастания значения температуры кристаллизации при увеличении содержания наполнителя. Это объясняется уменьшением сопротивления подвижности полимерной цепи на поверхности раздела фаз ПП–карбонат кальция и ограничением скорости процесса кристаллизации. Следовательно, можно прийти к заключению, что эффективность кристаллизации обусловливается наличием адгезии между поверхностью частиц и полимерной матрицей, вызванной взаимодействием между этими компонентами.

Учеными были проведены исследования общей скорости процесса кристаллизации полипропиленовых нанокомпозитов, содержащих 1–3 %масс. CaCO_3 , в изотермических условиях с использованием сканирующей дифференциальной калориметрии. Полученные экспериментальные результаты значений изотермической общей скорости кристаллизации были проанализированы с использованием теории фазовых

превращений, предложенной Аврами, согласно которой общее изменение степени кристалличности зависит от времени. Значение показателя Аврами составляет 2 и не зависит ни от температуры, ни от состава материала. Такое значение показателя Аврами свидетельствует о гетерогенном образовании центров кристаллизации, сопровождающемся увеличением размеров кристаллов [31].

Гонзалесом и его сотрудниками [14] были проведены исследования процесса термодеструкции полиолефиновых композитов (ПП/ПЭВП (соотношение компонентов 80/20)), наполненных 30 %масс. CaCO_3 , частицы которого обработаны *Lica 12*, концентрацией 1 %масс., а также выполнены исследования процесса термодеструкции материала в присутствии сополимера этилена и пропилена (СКЭП). Результаты исследований указывают, что если СКЭП в состав композитов не вводился, значение энергии активации E_a композитов превышает значение E_a композитов, содержащих СКЭП. При этом значения E_a составляли 198 кДж/моль для композитов на основе ПП/ПЭВП и необработанного наполнителя и 218 кДж/моль для композитов, наполненных обработанными частицами. При введении в состав композита СКЭП значение E_a составило 160 и 192 кДж/моль для композитов на основе ПП/ПЭВП/СКЭП, содержащих обработанные и необработанные частицы наполнителя соответственно. Результаты исследований указывают на то, что наибольшее влияние на значение E_a оказывает степень диспергирования наполнителя. В результате проведенных исследований было выявлено, что при введении наполнителя через различные питающие отверстия экструдера значение энергии активации изменяется от 160 до 198 кДж/моль.

4.3. Композиты на основе ПП и ПЭВП с древесной мукой и лубяными волокнами сизаля

На протяжении последних лет все большее применение находят композиты на основе полимеров, содержащих органические наполнители, что объясняется их низкой стоимостью и широким спектром возможного применения, в том числе для изготовления панелей салона автомобиля и деталей для аэрокосмической промышленности [32–38]. Такое увеличение использования композитов обусловлено тем, что органические наполнители обладают определенными преимуществами, среди которых можно упомянуть: низкую плотность частиц наполнителя, практически не вызывают износа оборудования и представляют собой возобновляемые ресурсы.

Использование древесной муки (ДМ) в качестве наполнителя представляет собой рациональное решение проблемы увеличения стоимости изделий и строительных материалов из древесины. Композиты, наполненные древесной мукой, вызывают определенный коммерческий интерес благодаря сочетанию приятного внешнего вида и свойств обоих компонентов. Внешний вид получаемых изделий напоминает натуральную древесину, а технологические свойства композита соответствуют свойствам термопластов. Такой материал легкодоступен (наполнитель имеет природное происхождение), конкурентоспособен, что объясняется его низкой стоимостью, а кроме того может использоваться при изготовлении широкого диапазона изделий. Также в материалах применяются лубяные волокна сизаля — жесткие натуральные волокна, обладающие высокой

устойчивостью. Подобные волокна используются преимущественно при производстве канатов и нитей для ковров, в текстильной промышленности, а также в рукоделии.

Благодаря высоким значениям предела прочности при растяжении волокна целлюлозы могут использоваться при получении полимерных композиционных материалов в качестве армирующих добавок. Кроме того, благодаря эластичности и пластичности подобных волокон существенно упрощается процесс переработки композитов на основе таких волокон по сравнению с переработкой некоторых композитов, содержащих жесткие волокна, например, стекловолокно. Среди ключевых прочностных свойств при растяжении органических наполнителей можно выделить следующие [39, 40]: значение предела прочности лубяных волокон сизаля составляет 510 МПа, а значение модуля упругости Юнга — примерно 28 ГПа; значение модуля упругости при сжатии древесной муки составляет 3,94 ГПа.

Вследствие этого древесная мука, древесные волокна, волокна сизаля, шелуха тростника и т. д. занимают все большее место на рынке армированных пластмасс и полимеров, содержащих наполнители, замещаая, таким образом, стекловолокно и другие минеральные армирующие добавки [41].

Недостатки использования натуральных волокон для увеличения прочностных свойств пластмасс обусловлены отсутствием хорошей адгезии между полимерной матрицей и волокнами, а также плохой устойчивостью к влагопоглощению, поскольку целлюлозные волокна являются гидрофильными материалами, а термопласты относятся к гидрофобным материалам.

По этой причине большое значение имеет химическая обработка наполнителя соответствующими веществами, простыми в употреблении. Некоторые ученые [15, 34, 37, 38, 42–45] исследовали влияние обработки наполнителей щелочью, силаном, ацетилирования, а также использования некоторых добавок, улучшающих совместимость, на величину физических и механических свойств композитов.

Химическая модификация таких наполнителей включает различные методы химической обработки для сокращения количества –ОН-групп наполнителей или для стимулирования образования поперечных химических или физических связей между частицами наполнителей и полимерной матрицей. Стабильность новой структуры зависит от природы образующихся связей. Природа связей между наполнителем и матрицей оказывает значительное влияние на механические свойства композитов.

4.3.1. Механические свойства

В литературе приводятся результаты большого количества исследований механических свойств композитов, содержащих необработанную древесную муку, обработанную древесную муку, а также механических свойств композитов, в которые были введены добавки, улучшающие совместимость, или полиолефины с привитым МА [34–38, 43, 45–50].

Результаты исследований механических характеристик композитов на основе ПП и древесной муки с различным размером частиц указывают на то, что значения модуля упругости Юнга и модуля изгиба возрастают с увеличением содержания древесной муки, однако размер частиц наполнителя не оказывает влияние на значения этих параметров [34, 36–38, 46, 50]. Такое изменение механических свойств

характерно для всех типов композитов, содержащих натуральные наполнители (рис. 4.3). Наполнители обладают значительно более высокой жесткостью по сравнению с полимерной матрицей и, следовательно, придают жесткость получаемому композиту. На рис. 4.4 представлено общее снижение значения предела прочности при растяжении (напряжения при разрыве), вызванное плохим взаимодействием между полимером и наполнителем (рис. 4.5, *а*) и плохим качеством распределения частиц (рис. 4.5, *б*). Межфазная адгезия в таких композитах имеет низкое значение, а поэтому материал теряет в некоторой степени свою прочность. Широко известно, что матрица увеличивает прочность композита. Таким образом, при увеличении содержания наполнителя снижается содержание полимерной матрицы, на которую приходится основная нагрузка.

Как видно из рис. 4.5, введение древесной муки в полимер приводит к формированию отверстий (пор), которые остаются даже после отделения частиц наполнителя от матрицы. Близкое расположение пор свидетельствует о том, что наполнитель в матрице имеет форму пузырьков, которые не могут обеспечить эффективную передачу напряжений в матрице. В композитах на основе натуральных волокон плохая адгезия между наполнителем и матрицей может быть вызвана несовместимостью гидрофильных частиц натурального наполнителя и гидрофобного полимера. С помощью различных методов химической обработки частиц, используемых для модификации границы раздела фаз компонентов композита, можно значительно улучшить адгезию между наполнителем и матрицей и, соответственно, повысить прочностные свойства композита при растяжении. Такие изменения наблюдаются при обработке наполнителя различными способами: обработка гидроксидом натрия с различной длительностью воздействия, ацелирование, обработка винил-трис-(2-метоксиэтокс)-силаном, а также использование МАПП в качестве добавки, улучшающей совместимость [34, 35, 43, 48, 50, 51].

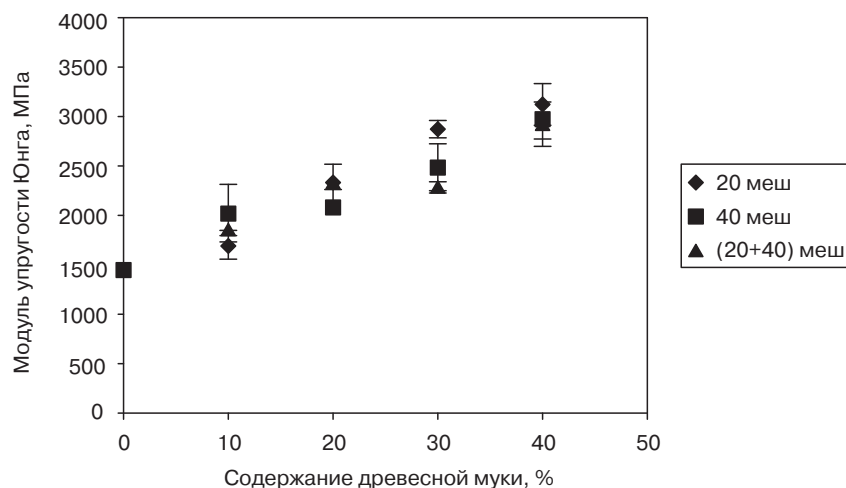


Рис. 4.3. Изменение значений модуля упругости композита на основе ПП и древесной муки при различном содержании древесной муки и различных размерах частиц наполнителя (заимствовано из литературы [46])

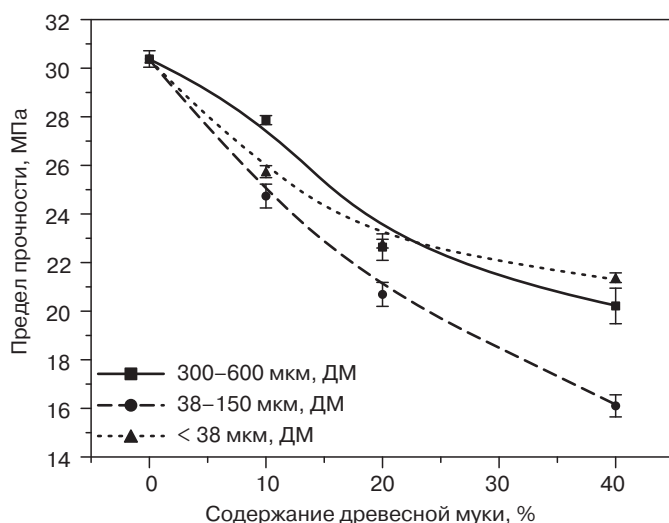


Рис. 4.4. Значения модуля упругости при сжатии композита на основе ПП и древесной муки при различном содержании древесной муки и разных размерах частиц наполнителя (заимствовано из литературы [50])

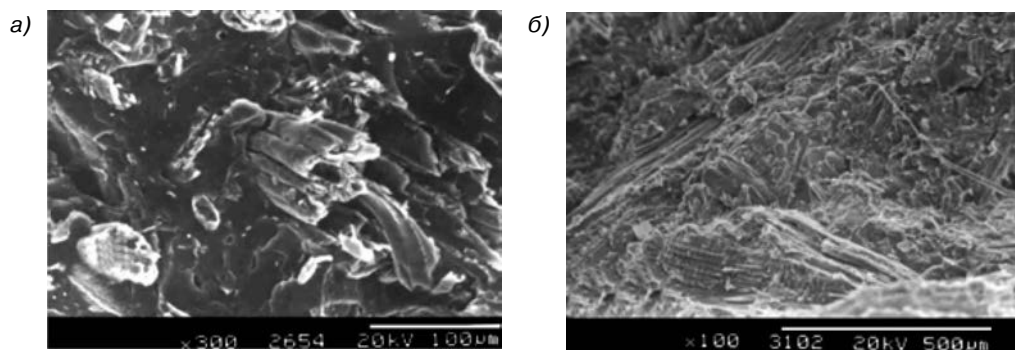


Рис. 4.5. Микрофотографии поверхности излома композита на основе ПП и древесной муки, полученные с использованием сканирующей электронной микроскопии. Древесная мука представляет собой смесь частиц размером 20 и 40 меш (содержание обеих фракций составляет 50 %масс.): а — адгезия; б — дисперсия (заимствовано из литературы [46])

В табл. 4.2 приведено влияние различных методов обработки и использования добавок, улучшающих совместимость, на механические свойства композитов. При использовании любых методов обработки наблюдается небольшое увеличение значений модуля упругости при растяжении и предела прочности при растяжении композитов. Результаты морфологических исследований указывают на то, что использование ПП с привитым МА и силанов улучшает адгезию между полимером и древесной мукой и способствует более равномерному распределению частиц наполнителя в полимерной матрице, при этом обработка щелочью позволяет улучшить только качество диспергирования частиц [34].

Таблица 4.2. Результаты механических испытаний полипропилена и композита на основе полипропилена и древесной муки

Образец	E , МПа	σ_r , МПа	ε_r , %	Ударная вязкость, Дж/м
ПП	1448±33	25±1	23,4±8,7	26±2
ПП/необработанная древесная мука	3016±193	37±1	3,1±0,1	15±1
ПП/древесная мука, обработанная NaOH (0,5 ч)	3211±89	38±1	2,7±0,3	15±1
ПП/древесная мука, обработанная NaOH (1 ч)	3125±141	38±1	2,6±0,1	16±1
ПП/древесная мука, обработанная силаном	3177±310	36±1	2,7±0,1	12±1
ПП/древесная мука/ <i>Polybond</i> 3150	3270±159	39±1	1,2±0,1	13±1
ПП/древесная мука/ <i>Polybond</i> 3200	3010±228	43±1	2,1±0,1	11±1

Заимствовано из литературы [45].

При обработке поверхности древесной муки силаном, алкокси-группы силана образуют силанольные группировки, которые, в свою очередь, образуют большое количество водородных связей с –ОН-группами полимерного наполнителя, имеющего целлюлозную природу. Оставшиеся активные R-группы силанов могут присоединяться к ПП только за счет сил Ван-дер-Ваальсового взаимодействия. И водородные связи, и силы взаимодействия Ван-дер-Ваальса являются недостаточно прочными и сильными для обеспечения необходимого взаимодействия между наполнителем и полимером [36].

При использовании ПП с привитым МА ангидридные группы малеинизированного ПП вступают во взаимодействие с гидроксильными группами натурального наполнителя, что позволяет решить проблему несовместимости полимера и наполнителя. Между древесной мукой и связующей добавкой (МАПП), а также между полимером и связующей добавкой может образовываться механическое сцепление. С учетом результатов, приведенных в табл. 4.2, можно сделать вывод о том, что только использование МАПП, характеризующегося достаточной степенью прививки и обладающего необходимой молекулярной массой, позволяет получить композит с улучшенными механическими характеристиками при растяжении. Такие требования к связующей добавке на основе МА объясняются тем, она должна обладать достаточным количеством кислотных групп для взаимодействия с наполнителем, а также достаточной молекулярной массой для сцепления или кристаллизации в полимерной матрице [50].

При ацетилировании древесной муки может протекать реакция между гидроксильными группами древесной муки и карбонильными группами ангидрида. Ацетилирование позволяет изменить определенную конфигурацию древесного компонента вследствие замещения его гидроксильных групп. При этом ацетильные группы замещаются гидроксильными группами, расположенными на поверхности наполнителя. Таким образом, подобная обработка позволяет получить более гидрофобную поверхность наполнителя по сравнению с поверхностью необработанных частиц, что повышает совместимость наполнителя и полимера [43].

Обработка щелочью улучшает характеристики поверхности частиц наполнителя за счет удаления примесей, что позволяет получить более шероховатую поверхность частиц, которая может вступать во взаимодействие с полимером.

Помимо рассмотренных различных способов модификации поверхности частиц для улучшения взаимодействия между полимером и наполнителем для обеспечения эффективного взаимодействия и значительного улучшения прочностных свойств композитов, требуется выполнение других дополнительных условий и факторов. Среди таких факторов следует выделить следующие: образование монослоя силана на поверхности частиц древесной муки, ацетилирование поверхности и ее степень, степень прививки и молекулярная масса МАПП.

Еще одним фактором, который оказывает влияние на механические свойства композита, является водопоглощение композита, которое может изменяться при обработке поверхности древесной муки. Применение ПП с привитыми функциональными группами, ацетилирование и использование силанов позволяет снизить водопоглощение композита по сравнению с композитами на основе необработанных частиц древесной муки. Обработка щелочью увеличивает степень водопоглощения композита за счет увеличения гигроскопичности древесных частиц. Согласно данным, приведенным Марковичем и его сотрудниками [52], поглощение влаги обусловлено образованием водородных связей между молекулами воды и гидроксильными группами, расположенными на стенках клеток частиц древесины. Фактически, за счет обработки щелочью увеличивается возможность взаимодействия молекул воды и реакционных зон благодаря увеличению удельной поверхности, в результате чего увеличивается гигроскопичность наполнителя.

Как и в случае древесной муки, обработка поверхности лубяных волокон сизаля имеет большое значение для изменения степени взаимодействия между полимером и наполнителем, что позволяет повысить значения механических свойств композита при растяжении. Сравнительный анализ влияния указанных различных методов обработки (погружение в раствор NaOH, обработка наполнителя силанами, использование МАПП) на механические свойства композитов на основе ПП и древесных волокон (40 частей на сто частей полимера) и композитов на основе ПП и лубяных волокон сизаля (20 частей на сто частей полимера) был выполнен Албано и его сотрудниками [34]. Композиты, наполненные волокнами сизаля, характеризуются более низкими значениями модуля упругости Юнга, более высокими значениями относительного удлинения при разрыве и более высоким значением ударной вязкости (рис. 4.6–4.8). Результаты исследований указывают на то, что для композитов на основе ПЭНП, наполненного волокнами сизаля, существует определенное оптимальное значение длины волокон (5,8 мм), которое не зависит от типа их обработки. При проведении исследований использовали следующие типы обработок: погружение наполнителя в NaOH, использование изоцианата, пероксида дикумила, пероксида бензоила и перманганата калия. Изменение механических свойств при растяжении композита, в частности увеличение значений предела прочности при растяжении и модуля упругости Юнга, при использовании различных типов обработки осуществлялось в следующем порядке: дикумиловый пероксид > изоцианат > пероксид бензоила > перманганат калия. Следовательно, различия действия пероксидов обусловлены значениями их скоростей разложения [33–34].

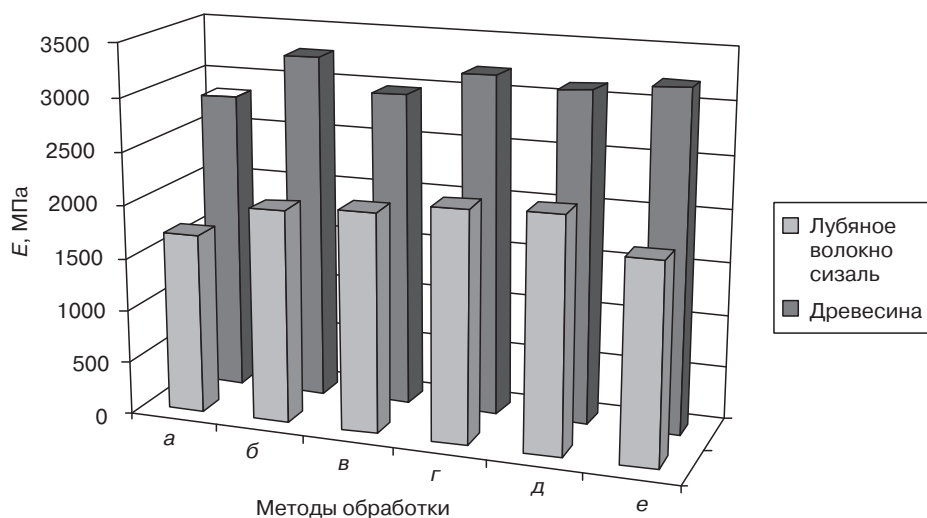


Рис. 4.6. Сравнение действия различных типов обработки на значения модуля упругости композитов на основе ПП и волокон сизаля, а также композитов на основе ПП и древесной муки: а — ПП/необработанный наполнитель; б — ПП/наполнитель/*Polybond* 3150; в — ПП/наполнитель/*Polybond* 3200; г — ПП/наполнитель, обработанный NaOH в течение 0,5 ч; д — ПП/наполнитель, обработанный NaOH в течение 1 ч; е — ПП/наполнитель, обработанный силаном (заимствовано из литературы [34])

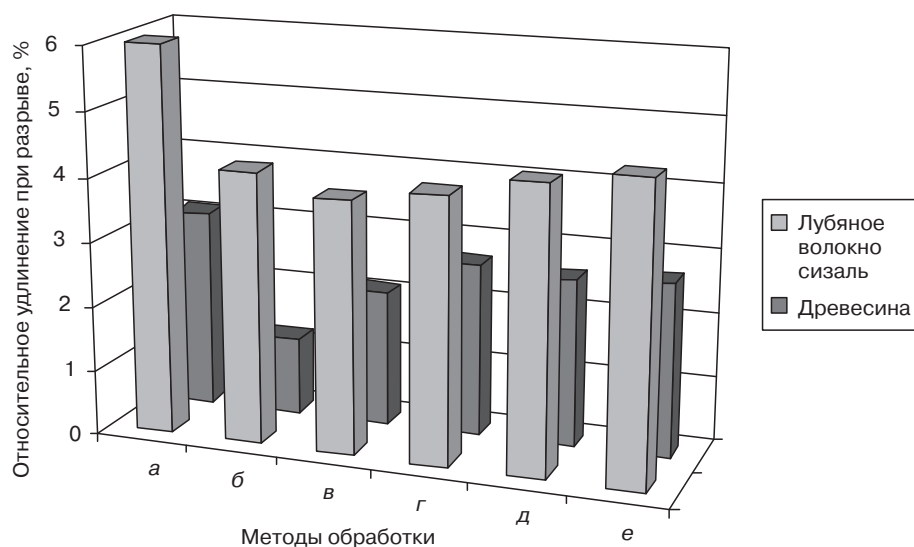


Рис. 4.7. Сравнение действия различных типов обработки на значения относительного удлинения при разрыве композитов на основе ПП и волокон сизаля, а также композитов на основе ПП и древесной муки: а — ПП/необработанный наполнитель; б — ПП/наполнитель/*Polybond* 3150; в — ПП/наполнитель/*Polybond* 3200; г — ПП/наполнитель, обработанный NaOH в течение 0,5 ч; д — ПП/наполнитель, обработанный NaOH в течение 1 ч; е — ПП/наполнитель, обработанный силаном (заимствовано из литературы [34])

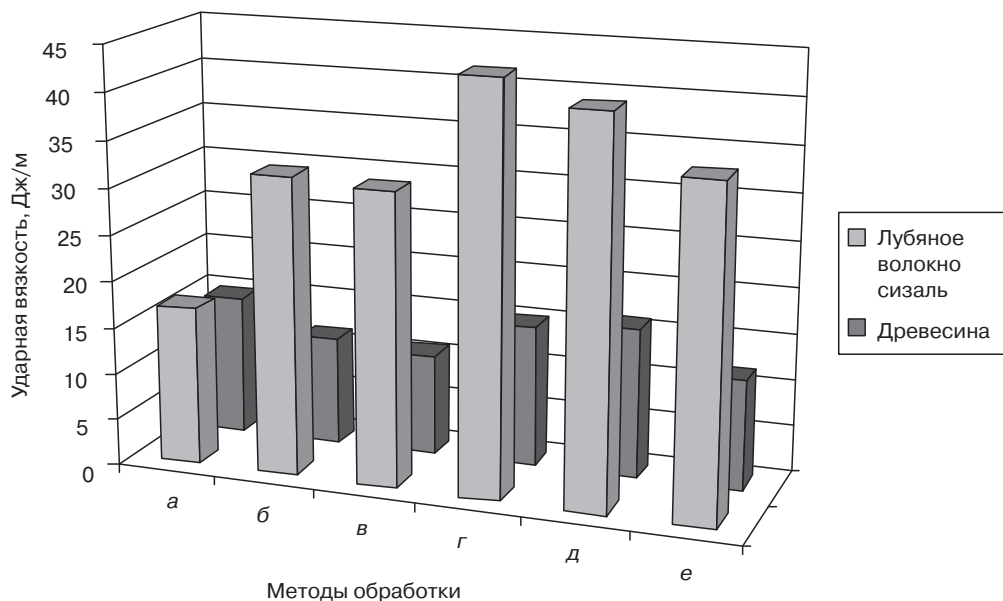


Рис. 4.8. Сравнение действия различных типов обработки на значения ударной вязкости композитов на основе ПП и волокон сизаля, а также композитов на основе ПП и древесной муки: а — ПП/необработанный наполнитель; б — ПП/наполнитель/*Polybond* 3150; в — ПП/наполнитель/*Polybond* 3200; г — ПП/наполнитель, обработанный NaOH в течение полчаса; д — ПП/наполнитель, обработанный NaOH в течение 1 ч; е — ПП/наполнитель, обработанный силаном (результаты исследований указывают на то, что для композитов на основе волокон сизаля характерен излом, при этом излом композитов, наполненных древесной мукой, является полным) (заимствовано из литературы [34])

Смешение ПП с ПЭВП имеет большое значение, поскольку каждый из этих полиолефинов обладает своими преимуществами. Албано и его сотрудники [53] установили, что механические свойства изделий, изготовленных из смеси полиолефинов, содержащей 30 %масс. ПЭВП и ПП, остаются практически на постоянном уровне. На основании механических свойств при растяжении композитов на основе ПП/ПЭВП/волокон сизаля упомянутые выше и другие ученые [51] пришли к выводу о том, что за счет ацелирования волокон удастся увеличить значения модуля упругости Юнга и предела прочности при растяжении композитов. Из рис. 4.9, б и в видно, что адгезионные характеристики поверхности волокон улучшаются при удалении с них природных и искусственных примесей. На рис. 4.9, в показано формирование микроволокон из ацелированных волокон сизаля. Такая обработка позволяет улучшить смачиваемость и увеличить эффективную площадь поверхности, которая может контактировать с полимерной матрицей. Кроме того, она также позволяет снизить диаметр волокна, что позволяет увеличить соотношение геометрических размеров волокон.

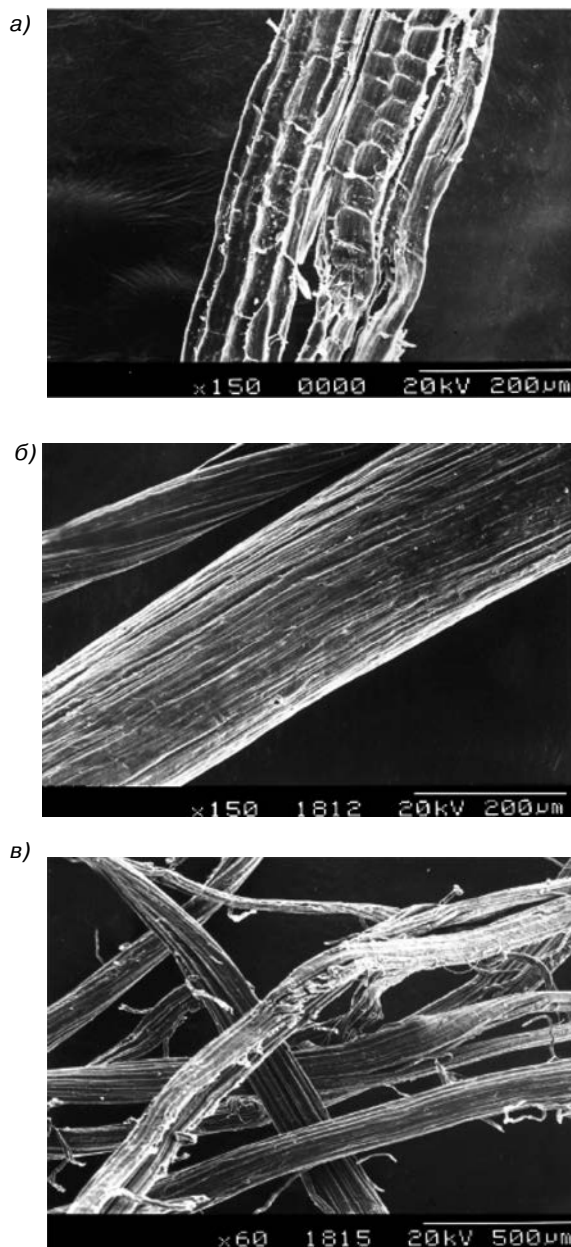


Рис. 4.9. Микрофотографии, полученные с использованием сканирующей электронной микроскопии, необработанных (а) и обработанных (б, в) волокон сизаля при разном увеличении (заимствовано из литературы [51])

4.3.2. Термические свойства

Учеными были проведены исследования особенностей процесса кристаллизации и анализ процесса термодеструкции подобных композитов [46, 50, 54, 55].

Увеличение содержания древесной муки в композитах на основе ПП и древесной муки приводит к получению материалов с более высокими значениями энтальпии, что свидетельствует об увеличении степени кристалличности материалов. При введении древесной муки в состав полипропиленовой матрицы частицы наполнителя располагаются в аморфной части полимера, вследствие чего вокруг частиц древесной муки образуются новые кристаллические зоны полимера за счет протекания эпитаксиальной кристаллизации на поверхности частиц. Композиты характеризуются более низкими значениями температуры плавления по сравнению с соответствующими значениями, характерными для чистого ПП. Это свидетельствует об уменьшении толщины слоев композита, что также может быть следствием протекания эпитаксиальной кристаллизации полимера на поверхности частиц древесной муки [50]. Кроме того, введение древесной муки увеличивает температуру кристаллизации ПП от 113 до 119 °С при содержании древесной муки до 40 %масс., что свидетельствует о нуклеирующем действии поверхности частиц древесной муки в процессе кристаллизации ПП [46]. Учеными были проведены исследования процесса термодеструкции таких композитов на основе полипропилена и ПП/ПЭВП, содержащих 20 %масс. волокон сизаля, подвергнутых и неподвергнутых ацетилюрованию. Для определения особенности деструкции композитов под действием температуры [54] использовались кинетические модели Хоровитца–Метцгера [56] и Рейха–Стивала [57]. Ацетилюрованные волокна сизаля характеризуются значениями E_a , составляющими 119–171 кДж/моль, что превышает значения E_a материалов, не содержащих ацетилюрованных волокон сизаля (98–148 кДж/моль). Колебание значений E_a обусловлено использованием различных типов кинетических моделей. Увеличение E_a ацетилюрованных волокон объясняется тем, что ОН-группы волокон в процессе ацетилюрования замещаются более объемными группами, которые ограничивают подвижность сегментов цепи, что увеличивает жесткость основной цепи целлюлозы (одного из главных компонентов волокна сизаля).

Результаты исследований указывают также на то, что введение волокон сизаля в ПП приводит к увеличению значения его E_a . Этот эффект менее выражен при использовании ацетилюрованных волокон. Значения E_a изменяются от 259 кДж/моль для чистого полимера до 178 кДж/моль для композита, наполненного необработанными волокнами, и 187 кДж/моль для композита, наполненного ацетилюрованными волокнами. Подобное изменение E_a также характерно и для композитов на основе ПП/ПЭВП, содержащих наполнитель с добавлением и без добавления СКЭП.

Учеными было проведено более полное исследование термической стабильности полипропиленовых композитов, содержащих неацетилюрованные и ацетилюрованные волокна сизаля, с использованием кинетической модели Ромеро–Гарсия [58]. Основной целью исследования стало определение возможных механизмов деструкции композитов под действием температуры [55]. Результаты исследований указывают на то, что значения начальной температуры деструкции ($T_{нд}$) для композитов составляют от 590 до 650 К, что несколько выше значений начальной температуры деструкции композитов, содержащих ацетилюрованные волокна сизаля. Объясняется это наличием

функциональных групп на поверхности ацетилованных волокон. В табл. 4.3 и 4.4 приведены значения E_a композитов на основе ПП, содержащих ацетилованные и неацетилованные волокна сизаля, при различной степени модификации. Представленные данные свидетельствуют о том, что значения E_a возрастают и затем уменьшаются в зависимости от степени модификации волокон, при этом при величине степени модификации волокон 0,1% достигается самое низкое значение E_a (99 кДж/моль), что согласуется со значениями E_a для волокон сизаля, полученными Албано и его сотрудниками [54]. Изменение степени модификации волокон в зависимости от температуры свидетельствует о том, что механизм деструкции зависит от степени модификации волокон. Изменение механизма реакции отражает протекание большого количества конкурирующих процессов деструкции полимера. Кроме того, результаты исследований также указывают на то, что значения E_a композита на основе ПП, содержащего необработанные волокна сизаля, и необработанных волокон в отдельности, ниже значений E_a композитов, наполненных обработанными волокнами, и обработанных волокон в отдельности, при различных уровнях модификации волокон.

Таблица 4.3. Значения E_a и предэкспоненциального множителя (A) при одинаковой степени модификации волокон, с использованием метода Ромеро–Гарсия для ПП, содержащего необработанные волокна сизаля

Степень модификации (условная)	E_a , кДж/моль	A , 1/мин
0,1	99	$5,2 \cdot 10^4$
0,3	213	$6,6 \cdot 10^{14}$
0,5	224	$4,1 \cdot 10^{15}$
0,7	187	$9,6 \cdot 10^{12}$
0,9	145	$1,1 \cdot 10^{10}$

Заимствовано из литературы [55].

Таблица 4.4. Значения E_a и предэкспоненциального множителя (A) при одинаковой степени модификации волокон, с использованием метода Ромеро–Гарсия для ПП, содержащего обработанные волокна сизаля

Степень модификации (условная)	E_a , кДж/моль	A , 1/мин
0,1	99	$7,2 \cdot 10^5$
0,3	299	$4,9 \cdot 10^{20}$
0,5	255	$2,5 \cdot 10^{17}$
0,7	205	$5,6 \cdot 10^{13}$
0,9	154	$1,1 \cdot 10^{10}$

Заимствовано из литературы [55].

При этом наиболее часто деструкция полимера протекает по следующим механизмам:

- ПП/обработанные волокна сизаля: $F1$ (случайное образование центров кристаллизации первого порядка), $D3$ (диффузия в трех направлениях) и $R3$ (пограничная поверхностная реакция между двумя фазами в трех координатах), на основании которых можно прийти к выводу о том, что процесс деструкции начинается с образования центров кристаллизации на активных участках ($F1$) и затем продолжается за счет протекания реакций в трех координатах на границе раздела фаз ($R3$) и диффузии самых маленьких молекул ($D3$), что соответствует перемещению газов, образующихся на границе раздела фаз в процессе деструкции полимера.
- ПП/необработанные волокна сизаля: $F1$, $D2$ (диффузия в двух направлениях) и $R3$.

4.3.3. Влияние гамма-излучения на характеристики композитов

Гамма-излучение является еще одним важным фактором, влияние которого на композиты на основе древесной муки и волокон сизаля необходимо проанализировать. Известно, что воздействие гамма-излучения вызывает изменение химической структуры компонентов, входящих в состав композита, и, следовательно, оказывает влияние на их механические (прочностные) и термические характеристики, степень образования радикалов, выявленных по результатам электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), а также кинетического анализа процесса деструкции.

Результаты ЭПР, проведенного в среде воздуха при комнатной температуре в интервале доз облучения от 10 до 79 кГр при мощности дозы излучения 4,8 кГр/ч, выявили увеличение количества карбонильных групп альдегидного типа на поверхности композита на основе ПП/волокон сизаля и ПП/древесной муки (при 20 и 40 %масс. наполнителя соответственно). С увеличением дозы облучения возрастает количество образующихся радикалов, при этом радикалы образуются в более высоких количествах в композитах, наполненных волокнами сизаля, что объясняется протеканием процессов расщепления цепи, которые являются основным механизмом деструкции ПП [59].

Значения прочностных свойств при растяжении (предел прочности при растяжении, МПа), удлинения при разрыве (%) и ударной вязкости (Дж/м) обоих типов композитов (ПП/волокна сизаль; ПП/древесная мука) изменяются аналогичным образом. Другими словами, уже при низких дозах облучения (менее 10 кГр) наблюдается увеличение значений предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве для композита на основе ПП и древесной муки на 38 и 35% соответственно, и на 24 и 25% соответственно для композита на основе ПП и волокон сизаля. Результаты исследований облученного ПП, проведенные Словохатовой и ее сотрудниками [60], указывают на то, что поглощение ненасыщенных групп при низких дозах облучения обусловлено образованием поперечных связей. Однако результаты исследований, проведенных Гуанем [61], позволили установить, что облученный ПП характеризуется значительно более сильными гидрофильными свойствами по сравнению с ПП, не подвергнутым воздействию излучения, что объясняется содержанием кислорода в образцах, подвергшихся воздействию гамма-излучения. Такие гидрофильные свойства могут вызвать улучшение взаимодействия между полимером и наполнителем, поскольку наполнитель содержит большое количество ОН-групп, могущих участвовать в образовании водородных связей между наполнителем и ПП.

Такое взаимодействие подтверждается увеличением ширины полосы поглощения на ИК-спектре ПП при частотах 3300 и 3400 см^{-1} . Таким образом, в результате окисления поверхности ПП может увеличиваться интенсивность адгезии между полимером и наполнителем. Результаты исследований, проведенных с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, указывают на то, что воздействие низких доз излучения (менее 10 кГр) не вызывает изменения значений температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) и кристаллизации ($T_{\text{кр}}$). Напротив, при увеличении поглощенной дозы наблюдается изменение значения $T_{\text{пл}}$ композита, наполненного древесной мукой, от 165 до 157 $^{\circ}\text{C}$, и композита на основе ПП и волокон сизаля от 165 до 154 $^{\circ}\text{C}$ [59].

Как правило, при воздействии излучения на макромолекулы (полимеры, композиты) полная энергия, воздействующая на образец в процессе его облучения, приводит к изменению характеристик материала. Вследствие этого, можно управлять изменением физико-химических свойств таких систем с помощью варьирования значений суммарной поглощенной дозы ионизирующего излучения (D_c) и мощности облучения (D_o). Поскольку при проведении исследований величина мощности излучения не изменялась, она не рассматривалась в качестве переменной и не учитывалась при составлении математической модели изменения свойств. Поэтому, если критерии деструкции характеризовать с помощью изменения физического свойства P , то закономерность изменения свойств может описываться выражением $P = \alpha P_0 g(D_n)$, где P_0 — значение характеристики материала, не подвергнутого воздействию излучения, а α — поправочный коэффициент. Отклонение значения α от единицы является мерой линейности процесса деструкции, а параметр g представляет собой функцию воздействия излучения или поглощенных доз (D_n).

Согласно данным, полученным Чипара и его сотрудниками [62, 63], протекание различных процессов в структуре матрицы и наполнителя, в том числе деструкции и образования поперечных связей, может быть вызвано воздействием излучения, которое можно охарактеризовать с помощью относительно простых выражений, описывающих и указывающих на тип процесса, протекающего в композите при действии гамма-излучения.

С помощью простых моделей (математическое уравнивание) кинетических характеристик механических свойств и концентрации свободных радикалов в композитах на основе ПП и древесной муки, а также в композитах на основе ПП и волокон сизаля, подвергнутых воздействию низких доз излучения (менее 10 кГр), были описаны сложные процессы деструкции, включающие образование поперечных связей и протекание реакций расщепления цепи, характерные для полимера и наполнителя. Следовательно, можно прийти к выводу, что в течение процесса преобладают реакции образования поперечных связей. Результаты исследования воздействия высоких доз излучения указывают на то, что при таких значениях доз протекают оба типа реакций деструкции, включающие образование поперечных связей и расщепление цепи, при этом преобладает все же последний механизм деструкции. Анализ значений механических свойств при растяжении, относительного удлинения при разрыве, предела прочности при растяжении и модуля упругости Юнга показал, что при низких дозах облучения преобладает реакция образования поперечных связей, при этом при высоких дозах излучения протекают оба механизма деструкции (образование поперечных связей и расщепление цепи) [64].

Ученые исследовали образование свободных радикалов с помощью ЭПР, провели кинетический анализ, а также определили прочностные свойства композитов на основе смесей полиолефинов ПП/ПЭВП (80/20), наполненных 40 % масс. древесной

муки (смесь 50/50 частиц, размером 20 и 40 меш) [65–67]. В результате исследования было выявлено, что значения модуля упругости Юнга образцов, подвергнутых воздействию излучения в дозах, не превышающих 50 кГр (рис. 4.10), уменьшаются, что объясняется, главным образом, расщеплением цепи ПП и деструкцией кристаллитов в структуре ПЭВП, которые выполняют функцию «физических поперечных связей» [68, 69]. Изменение плотности композита практически полностью соответствует изменению значений модуля упругости Юнга. На начальной стадии происходит снижение значения плотности, что согласуется с протеканием деструкции кристаллической области в структуре полимера. При этом после разрушения практически всех кристаллических зон в полимере плотность композита снова возрастает, что объясняется изменением структуры ПЭВП, т. е. образованием двойных и поперечных связей, которые объединяют молекулы между собой и приводят к получению более плотной упаковки полимерных цепей [68]. Поэтому значение модуля упругости Юнга описывается полиномом третьего порядка, что свидетельствует о более сложной зависимости этого параметра от дозы облучения. Значение относительного удлинения при разрыве изменяется подобным образом, то есть при воздействии излучения природа полимеров оказывает влияние не только на свойства композита, но также и на характеристики наполнителя и интенсивность адгезии между наполнителем и полимерной матрицей.

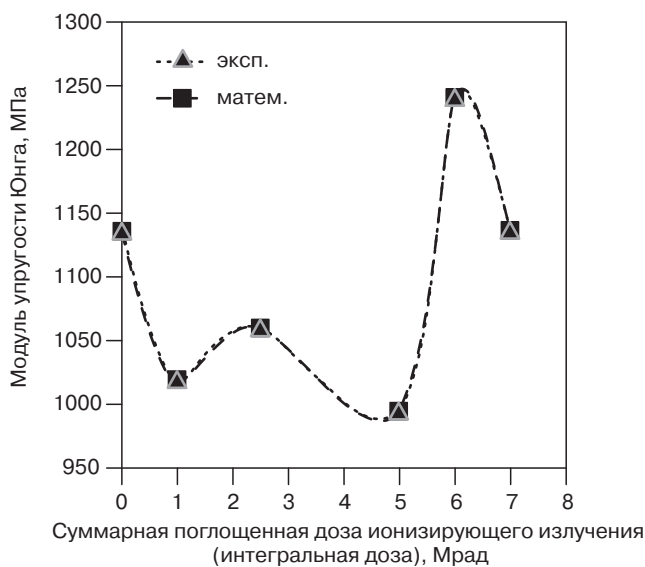


Рис. 4.10. Изменение значений модуля упругости Юнга композитов на основе ПП/ПЭВП/древесной муки при различных значениях суммарной поглощенной дозы ионизирующего излучения: эксп. — экспериментальные значения; матем. — результаты, полученные с помощью математического моделирования (заимствовано из литературы [65])

При облучении композитов на основе ПП/ПЭВП/древесной муки образуются аллильные, алкильные и карбонильные радикалы. Учеными был проведен анализ

спектров ЭПР, для определения концентрации радикалов, значений коэффициентов H_{pp} (ширина резонансной линии между пиками) и K (коэффициент формы). Положение и структура резонансной линии, а также высокая стабильность радикалов в образцах при комнатной температуре позволяют идентифицировать пики на спектрах. Отсутствие резонансного сигнала при $g = 4$, принадлежащего свободным радикальным парам, позволило сделать вывод о том, что их концентрация в материале имеет очень низкое значение (если они вообще присутствуют). Отсутствие резонансного сигнала вблизи $g = 2$, принадлежащего свободным радикалам, образующимся в целлюлозе под действием гамма-излучения [69], свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия или образования привитых связей между полимерами и древесной мукой. Параметры резонансной линии (положение линии, ширина и коэффициент формы линии) позволили сделать вывод о том, что при увеличении дозы облучения свободные радикалы преимущественно вступают в дипольное взаимодействие [67].

4.4. Композиты на основе полипропилена и полиэтилена высокой плотности, наполненные гидроксиапатитом

В настоящее время на рынке возрастает спрос на изделия медицинского назначения, изготовленные из биоматериалов. По этой причине для удовлетворения потребностей рынка возникает необходимость разработки продуктов, обладающих определенными характеристиками. В настоящее время тенденции в развитии биоматериалов направлены на получение композитов на основе двух материалов, обладающих различными свойствами, с целью получения материалов, обладающих разнообразными характеристиками. Композиционные материалы на основе полимерной матрицы и керамических наполнителей обладают определенными преимуществами, обусловленными их низкой стоимостью, небольшим весом (плотностью) и улучшенными технологическими свойствами.

Большое значение имеет получение композитов на основе полиолефинов и биосовместимой керамики, например, гидроксиапатита (ГАП), что объясняется широкой потенциальной областью использования таких композитов. ГАП представляет собой материал, который может использоваться для замещения костной ткани человеческого организма, в том числе зубной, поскольку он является основным компонентом костной ткани. Также он представляет собой фосфат кальция, состав которого описывается формулой $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ с соотношением кальция/фосфор (Ca/P), составляющим 1,67. ГАП проявляет остеокондуктивные свойства, поэтому относится к группе биоактивных материалов [70]. Однако большой недостаток ГАП — низкое значение его предела прочности при растяжении и сжатии, а также низкая усталостная прочность (значение модуля упругости Юнга составляет 85 ГПа; величина предела прочности при растяжении составляет менее 1 МПа) по сравнению со свойствами костной ткани человека (значение модуля упругости Юнга составляет 7–30 ГПа; величина предела прочности при растяжении составляет 50–150 МПа).

При этом полиолефины, например ПЭВП, обладают более низкими значениями модуля упругости Юнга — от 1000 до 1400 МПа, в зависимости от характеристик

полимера. ПЭВП вследствие своей низкой токсичности может использоваться для получения композиционных биоматериалов медицинского назначения, наполненных гидроксиапатитом.

4.4.1. Влияние методов получения композитов на их механические характеристики

Композиты на основе ПЭВП и промышленного ГАП в качестве наполнителя с различным размером частиц используются в форме спеченного и неспеченного порошка. Их получают с использованием технологии смешения в расплаве при помощи экструдера, в котором на перерабатываемый материал действуют большие по величине сдвиговые напряжения, позволяющие обеспечить равномерное диспергирование тонкодисперсных частиц наполнителя в полимерной матрице. Значение модуля упругости Юнга композитов значительно увеличивается при использовании гидроксиапатита с размером частиц приблизительно 4 мкм. При этом при увеличении объемного содержания частиц ГАП (0–40 %об.) значение модуля упругости Юнга возрастает от 4290 до 6500 МПа. Однако значение предела прочности при растяжении остается практически неизменным и составляет около 19 МПа. Образцы разрываются без образования «шейки» при содержании наполнителя свыше 20 %об., т. е. для таких образцов при разрыве характерен переход от вязкого к хрупкому механизму разрушения. Таким образом, на поверхности излома выявляется образование трещин [70–75].

Механические свойства композитов при изгибе, в частности значения их модуля упругости, возрастают в большей степени при использовании в качестве матрицы композита высокомолекулярного ПЭ (с молекулярной массой 250 000 и 270 000), либо в случае поперечной сшивки подобного ПЭ. Значение модуля упругости композита с увеличением содержания ГАП возрастает (использовался наполнитель с двумя различными размерами частиц, в частности, 4,14 и 7,32 мкм) и изменяется от 440 до 930 МПа для чистого ПЭ, до 4290 и 6700 МПа для композита, содержащего 45 %об. ГАП. Предел прочности при изгибе в этом случае изменяется от 20 до 40 МПа. Поэтому молекулярная масса ПЭ, а также размер частиц ГАП оказывают значительное влияние на прочностные свойства композитов [76].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о необходимости обеспечения равномерного диспергирования частиц наполнителя в матрице полимера для улучшения свойств готового изделия и использования его в медицинских целях. В большинстве случаев в упомянутых работах композиты на основе ГАП получались смешением компонентов в расплаве при помощи экструдера. Следовательно, необходимо оценить и другие методы смешения компонентов для определения возможности получения материалов такого типа, обладающих улучшенными характеристиками.

Учеными были проведены исследования, направленные на изучение механических характеристик композитов при растяжении, полученных с использованием различных методов смешения с целью улучшения степени диспергирования частиц ГАП в матрице ПЭВП, при этом использовался наноразмерный ГАП, синтезированный в лабораторных условиях, с размером частиц 20×60 нм [77–80]. В табл. 4.5 и 4.6 приведены значения механических свойств при растяжении композитов на основе ПЭВП/ГАП, полученных путем смешения компонентов в растворе и с использованием метода экструзии

(смешение в расплаве). Результаты исследований указывают на то, что значения модуля упругости Юнга композитов, полученных при смешении компонентов в растворе, превышают значения модуля упругости Юнга композитов, полученных методом экструзии (смешением в расплаве). Различия значений модуля упругости Юнга составляют приблизительно 11% для композитов, содержащих 10% и 30 %масс. наполнителя, при этом максимальное различие значений модуля упругости Юнга составляет 35% для композитов на основе ПЭВП, содержащих 20 %масс. ГАП. Подобным образом изменяются и значения предела прочности при растяжении, при этом различия значений этого параметра при использовании разных методов смешения составили около 22, 36 и 21% для композитов, содержащих 10, 20 и 30 %масс. наполнителя соответственно.

Таблица 4.5. Значения механических характеристик при растяжении композитов на основе ПЭВП/ГАП, полученных методом экструзии (смешением в расплаве)

Содержание наполнителя, %	Модуль упругости Юнга, МПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
0	1012±79	10,1±0,6	1166±57
10	1032±132	25,7±1,7	7,2±0,8
20	1028±154	23,3±1,9	7,2±0,7
30	1166±183	21,9±1,6	4,9±0,3

Таблица 4.6. Значения механических характеристик при растяжении композитов на основе ПЭВП/ГАП, полученных методом смешения в растворе

Содержание наполнителя, %	Модуль упругости Юнга, МПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
0	1108±72	11,0±2,2	249±92
10	1141±56	31,3±2,5	11,9±1,5
20	1384±108	31,8±1,8	7,0±1,1
30	1315±20	26,9±2,3	5,4±0,8

На основании изменения значений модуля упругости Юнга и предела прочности при растяжении можно прийти к заключению, что метод смешения в растворе позволяет добиться более равномерного диспергирования частиц наполнителя в полимерной матрице, а следовательно, и более высокой однородности смеси. При этом агломераты частиц наполнителя начинают образовываться при концентрации ГАП свыше 20 %масс., что обусловлено слишком большим количеством частиц наполнителя и размерами частиц. Данное явление вызывает уменьшение значений прочностных параметров композита. На рис. 4.11 представлена микрофотография таких композитов, содержащих 20 %масс. ГАП, полученного путем смешения компонентов в растворе. Частицы наполнителя распределены в матрице очень равномерно. На рис. 4.12 представлена микрофотография таких композитов, содержащих 20 %масс. ГАП, полученных методом экструзии (смешение в расплаве). На фотографии отчетливо заметны

агломераты частиц, размером приблизительно 0,4 мкм, равномерно распределенные в матрице полимера. На рис. 4.12, б показано увеличение участка композита, представленного на рис. 4.12, а, на котором отчетливо видны агломераты частиц. Такая морфология структуры композита согласуется с результатами исследований механических характеристик композитов. Результаты исследований позволили установить, что оптимальным содержанием ГАП в полимерной матрице, при котором образования агломератов не происходит, составляет 20 %масс.

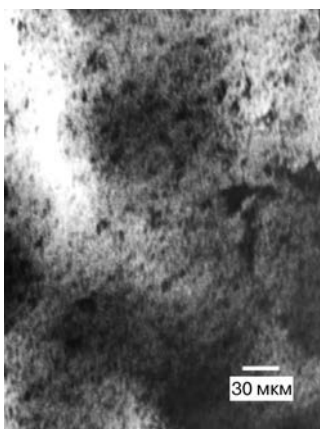


Рис. 4.11. Микрофотографии композитов, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. Анализируемые композиты содержат 20 %масс. ГАП и получены методом смешения компонентов в растворе (заимствовано из литературы [77])

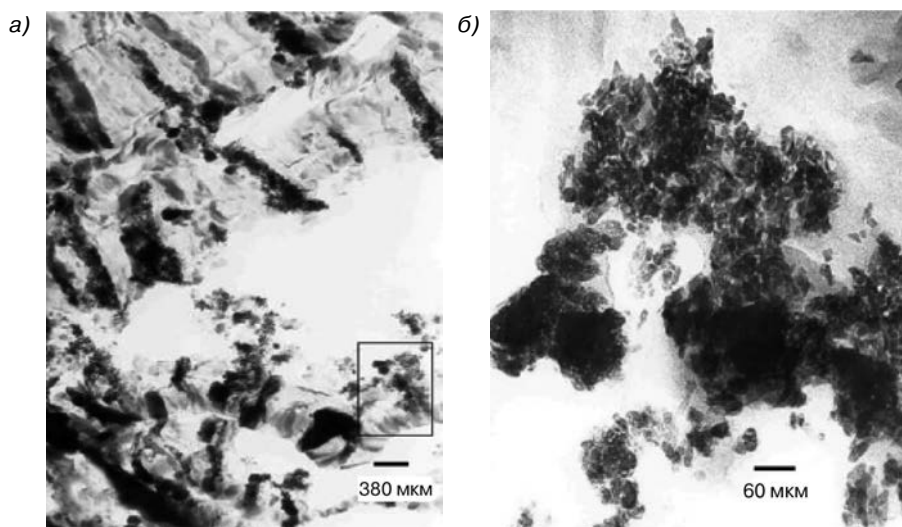


Рис. 4.12. Микрофотографии композитов, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. Анализируемые композиты содержат 20 %масс. ГАП и получены методом экструзии (смешение в расплаве), различный масштаб (а, б) (заимствовано из литературы [77])

Ученые сравнили значения модуля упругости Юнга и предела прочности при растяжении композитов, полученных методом экструзии (смешение в расплаве) [71, 72], со значениями модуля упругости Юнга и предела прочности при растяжении композитов, полученных методом смешения в растворе [79]. Последние из упомянутых композитов имеют более высокие значения предела прочности при растяжении (32 МПа по сравнению с 17 МПа, характерным для композитов, полученных методом экструзии), что объясняется улучшением степени и качества распределения наполнителя в ПЭВП матрице. Анализ стандартных отклонений значений модуля упругости Юнга указывает на то, что значения этого параметра изменяются аналогичным образом и составляют 1400 и 1600 МПа. При использовании оборудования для литья под давлением (литьевой машины), в котором происходит ориентация молекул в композитах, полученные значения модуля упругости Юнга на 225% превышают значения модуля упругости Юнга, характерные для образцов, изготовленных с использованием стандартной литьевой машины (5900 МПа по сравнению с 1600 МПа соответственно) [81].

Нанокompозиты на основе ПЭВП и ГАП также получены с использованием закрытого смесителя, при этом для улучшения качества распределения компонентов (рис. 4.13) оптимизированы значения температуры, частоты вращения двигателя и длительности смешения (160 °C, 90 об/мин и 5 мин) для оценки возможности замены процесса смешения в растворе на другой метод получения композита для предотвращения отрицательного действия остаточного содержания декалина на свойства материала. Декалин делает композит токсичным, поэтому его наличие не позволяет использовать материал в медицинских целях. В то же время связующие добавки, как правило, растворяются в декалине. Значения модуля упругости Юнга и предела прочности при растяжении композитов, содержащих 20 %масс. ГАП, полученных с использованием закрытого смесителя, составили 1365 и 18,9 МПа соответственно. Для сравнения, значения модуля упругости Юнга и предела прочности при растяжении таких композитов, полученных при смешении компонентов в растворе, составляют 1380 и 32 МПа.

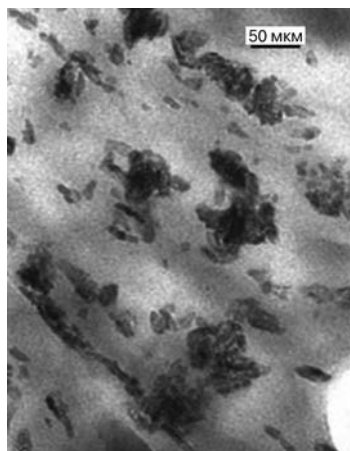


Рис. 4.13. Микрофотографии композита на основе ПЭВП/ГАП, полученного при температуре 160 °C и частоте вращения ротора 90 об/мин (при использовании закрытого смесителя) (заимствовано из литературы [78])

Учеными был проведен анализ различных значений механических характеристик при растяжении композитов, наполненных частицами ГАП, размером несколько микрон [70–74, 76, 81–83] и нанометров [77–80]; в последнем случае учеными наблюдалось явление образования агломератов, размер которых не превышал 20 мкм. Предположительно поэтому значения модуля упругости композитов, полученные в результате исследований, выполненных последними из указанных авторов, ниже предполагаемых значений. Совсем недавно Лим и его сотрудники [84] провели похожее исследование композита на основе сверх высокомолекулярного ПЭ, наполненного ГАП (с размерами частиц 2–20 мкм), полученного с использованием закрытого смесителя при температуре 190 °С со скоростью вращения 30 об/мин. Значения модуля упругости Юнга и модуля упругости при изгибе композитов, содержащих 22 %об. ГАП, составляли 2,5 и 3 ГПа соответственно. При изменении содержания ГАП в композите значения предела прочности при растяжении изменяются от 21 до 23 МПа. Фан и его сотрудники [85, 86] в ходе своих исследований использовали различные методы смешения, основанные на применении парафина в качестве добавки, вызывающей набухание, с целью получения композита на основе ПЭВП и ГАП. При этом жидкий раствор композита обрабатывался ультразвуком для обеспечения его гомогенизации, компоненты смешивались в двухшнековом экструдере в течение двух циклов переработки с различной скоростью вращения шнека, составляющей 5 и 30 об/мин. Значения модуля упругости Юнга и предела прочности при растяжении композитов, содержащих 20 %об. ГАП, составляли 6,8 ГПа и 26,6 МПа соответственно. Указанные значения прочностных характеристик до настоящего времени являются наиболее высокими для композитов на основе ГАП, при этом наблюдается значительное увеличение жесткости, значение которой практически соответствует нижнему пределу значений прочности кортикального слоя костной ткани (7–30 ГПа и 50–150 МПа).

4.4.2. Модификация поверхности частиц ГАП и ее влияние на механические свойства при растяжении получаемых композитов

В любых композитах на основе ПЭВП и ГАП образуются две различные фазы, одна из которых представляет собой диспергированную (распределенную) фазу (дисперсная фаза), а вторая — сплошную фазу или матрицу (дисперсионная среда). Поэтому усадка ПЭ вокруг частиц ГАП в процессе переработки композита вызывает образование только физической связи между полиэтиленовой матрицей и армирующими частицами ГАП. ПЭ является неполярным и гидрофобным материалом, поэтому в его состав необходимо вводить полярные группы для улучшения сродства между ним и ГАП. Использование силанов для обработки поверхности ГАП и прививка функциональных групп на поверхность ПЭВП с помощью акриловой кислоты при получении композита на основе ПЭВП, модифицированного частицами ГАП, положительно сказываются на механических свойствах композита, в особенности на значениях модуля упругости Юнга и предела прочности при растяжении. Значения этих параметров могут изменяться от 1,69 до 1,81 ГПа и от 17,7 до 19,9 МПа соответственно. Однако такая обработка практически не оказывает

влияния на механические свойства композитов, содержащие большие количества ГАП (40 %об.) [87, 88], для которых выявлено даже небольшое снижение значений указанных параметров (от 4,29 до 3,87 ГПа и от 22,7 до 23,2 МПа соответственно). Также существуют определенные факторы, оказывающие влияние на механические свойства композитов на основе ПЭВП, наполненных частицами ГАП, которые были подвергнуты обработке силанами. К таким факторам следует отнести: органофункциональную химическую природу, кислотность среды раствора в процессе обработки, а также возможность прививки функциональных групп акриловой кислоты [89, 90].

Поэтому для улучшения адгезии между полимерной матрицей и частицами ГАП могут использоваться менее токсичные добавки, улучшающие совместимость, например титанаты (*Lica* 12) и цирконаты (*NZ12*), а также прививка функциональных групп на поверхности ПЭ [78, 79, 89, 91]. Такие добавки, улучшающие совместимость, значительно повышают интенсивность взаимодействия между ПЭВП и ГАП, однако не вызывают существенного влияния на значения прочностных характеристик композитов при растяжении. При использовании ГАП с обработанными частицами, размер которых составляет порядка нескольких микрон, оборудование, используемое для формования изделий методом литья под давлением, позволяет получить высокоориентированный расплав композита [89, 91]. При этом композит, наполненный частицами ГАП, обработанных 0,25–0,5 %масс. титаната, характеризуется более высокими значениями модуля упругости Юнга, которые изменялись от 5,9 до 6,5 ГПа (по сравнению с использованием необработанных частиц), а также более высокими значениями предела прочности при растяжении композитов, составляющими 81–86 МПа, в случае обработки частиц ГАП раствором *NZ12* с концентрацией 0,75%. Напротив, при использовании обработанных частиц ГАП наноразмерного порядка достигается увеличение значений модуля упругости Юнга и предела прочности при растяжении композита приблизительно на 20–30%, при этом содержание частиц наполнителя, обработанных растворами *NZ12* в концентрации 0,3 и 0,5 %масс. в массе композита составило 20 %масс. На рис. 4.16 показано влияние обработки *NZ12* на степень диспергирования частиц ГАП.

Албано и его сотрудники [80] использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для более подробного анализа того, осуществляется ли взаимодействие между ГАП и ПЭВП матрицей в таких композитах при введении связующей добавки *NZ12* в количестве 0,5 %масс. Анализ результатов указывает на то, что добавка *NZ12* обладает более высокой электронной плотностью, которая может взаимодействовать с частицами ГАП. Вследствие этого гидрофильная составляющая связующей добавки *NZ12* должна более полно покрывать поверхность ГАП, что приводит к улучшению взаимодействия между ГАП и *NZ12*. Цирконий, входящий в состав добавки *NZ12*, обладает более высокой электронной плотностью по сравнению с титаном, входящим в состав добавки *Lica*, поэтому он может придавать более высокую электронную плотность гидрофильной составляющей цепочки *NZ12*, что делает ее менее полярной и, таким образом, более совместимой с полимерной матрицей. Таким образом, введение такой добавки позволяет добиться более интенсивного взаимодействия с ПЭВП по сравнению с гидрофобной частью связующей добавки *Lica*.

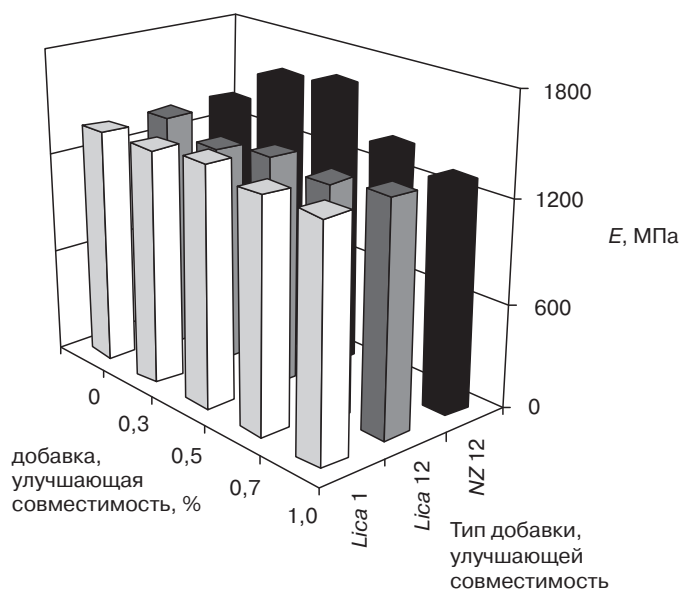


Рис. 4.14. Значения модуля упругости Юнга (E) для композитов, обработанных добавкой, улучшающей совместимость компонентов композиции

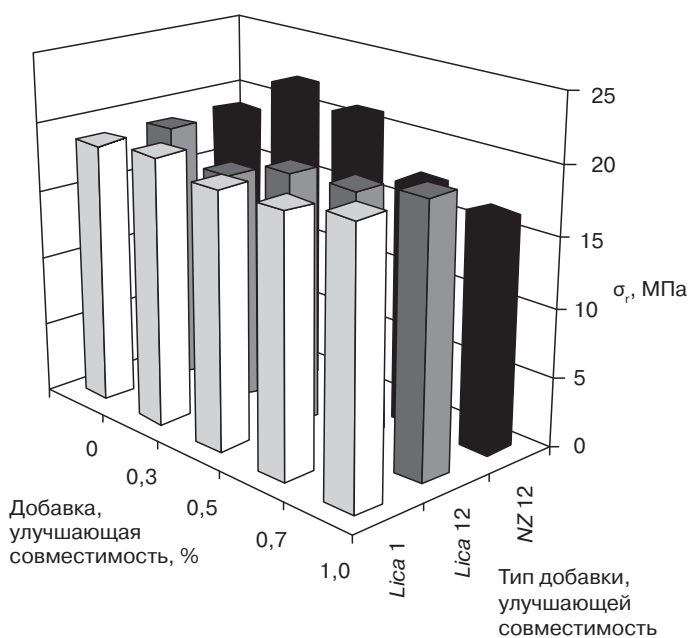


Рис. 4.15. Значения предела прочности при растяжении (σ_r) композитов, обработанных добавкой, улучшающей совместимость

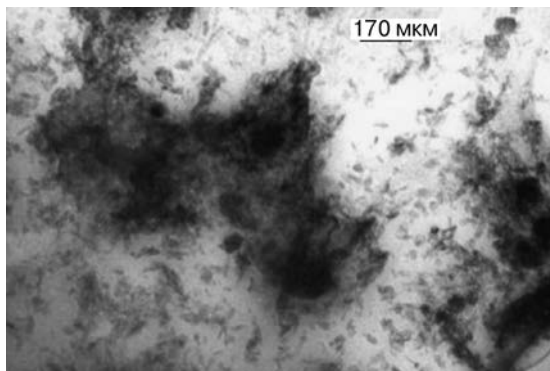


Рис. 4.16. Микрофотографии композитов на основе ПЭВП/ГАП, обработанных с использованием связующей добавки NZ12 с концентрацией 0,3 %масс., полученные при использовании метода просвечивающей электронной микроскопии

4.4.3. Влияние гамма-излучения на свойства композитов

Излучение находит широкое применение в материаловедении и используется для модификации свойств материалов, либо для их стерилизации. При обработке биоматериалов излучением наиболее часто используют следующие источники энергии: поток высокоэнергетических электронов, гамма-излучение, ультрафиолетовое излучение (УФ) и излучение видимого диапазона (видимый свет). Воздействие излучения на полимер, в особенности ионизирующего излучения, может вызвать расщепление цепочек полимера или образование поперечных связей, что приводит к изменению свойств поверхности и объемных свойств полимеров.

Суванпратиб и его сотрудники [74] провели исследования, направленные на изучение воздействия гамма-излучения (при дозе облучения 25 кГр) и термического старения (термообработка) на термические свойства и характеристики ползучести ПЭВП, входящего в состав композитов, наполненных 20 и 40 %об. ГАП. Результаты исследований указывают на то, что термическое старение приводит к более существенному увеличению значения модуля упругости по сравнению с воздействием излучения. При температуре 37 °С увеличение значений параметров составляет 36 и 16% соответственно. Также учеными было установлено, что воздействие излучения в указанных дозах не вызывает изменения степени кристалличности полимера, однако термическое старение приводит к ее увеличению более чем на 4%.

Албано и его сотрудники [92] провели исследования с целью изучения механических и термических свойств композитов на основе высокомолекулярного ПЭВП и синтезированных наночастиц ГАП. Такие композиты получались методом экструзии и также подвергались воздействию излучения дозой 25 кГр с использованием в качестве источника излучения ^{60}Co при мощности дозы облучения 5 кГр/ч в среде воздуха. В результате исследований было выявлено увеличение степени кристалличности ПЭВП вследствие нуклеирующего действия ГАП. Однако также было выявлено уменьшение степени кристалличности полимера под действием излучения

с указанной дозировкой. Кроме того, результаты исследования указывают на уменьшение термической стабильности композитов вследствие переданной полимеру поглощенной дозы, поскольку значения энергии активации, характерные для материала, после обработки уменьшились с 572 до 412 кДж/моль (величины, характерные для образцов композитов, подвергнутых и неподвергнутых воздействию излучения соответственно). Также исследования позволили выявить снижение значений ПТР, предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве, а также небольшое увеличение значений модуля упругости Юнга.

Албано и его сотрудники [79] исследовали влияние гамма-излучения на механические, реологические и термические свойства композитов на основе ПЭВП/ГАП, для получения которых использовался метод смешения компонентов в растворе, при этом использовался ПЭ со средним значением молекулярной массы, т. е. 70 000 г/моль. В ходе исследований образцы композитов облучались дозой от 0 до 100 кГр. Характеристики таких композитов отличались от свойств композитов, полученных методом экструзии, что объясняется присутствием в материале в остаточных количествах декалина, который под действием излучения вызывает увеличение ПТР полимера. Такое изменение свойств является более выраженным при содержании частиц ГАП в количестве 20 %масс. и менее (рис. 4.17), то есть содержание декалина в остаточных количествах стимулирует процесс расщепления полимерных цепочек ПЭВП. Результаты гель-проникающей хроматографии (ГПХ) выявили уменьшение молекулярной массы чистого ПЭВП, подвергнутого такой обработке. Снижение молекулярной массы ПЭВП составило почти 50%, однако в композитах под действием подобной обработки оно было менее интенсивным. Таким образом, введение частиц ГАП оказывает более выраженное влияние на снижение молекулярной массы полимера по сравнению с воздействием излучения с исследуемой дозировкой. Этот факт обусловлен очень линейным характером молекулы ПЭВП, подтвержденным по результатам анализа ПСО (анализ последовательной самонуклеации и термической обработки), поскольку не было выявлено существенных изменений на термограммах полимера, подвергнутого воздействию излучения, по сравнению с термограммами полимера, не подвергнутого облучению. Введение наполнителя приводит к незначительному увеличению степени кристалличности, однако при воздействии гамма-излучения на образцы наблюдается уменьшение степени кристалличности всех материалов, что, по всей вероятности, обусловлено более линейной последовательностью цепочек ПЭ вследствие протекания процессов расщепления цепи и/или образования поперечных связей. Анализ термической стабильности таких композитов, подвергнутых и неподвергнутых воздействию излучения, выявил тенденцию изменения термической стойкости композитов аналогично изменению степени кристалличности. Это свидетельствует о том, что композиты, подвергнутые воздействию различных доз облучения, обладают значительно меньшей термической стойкостью и высокой склонностью к термической деструкции.

Результаты исследований композитов на основе ПП, наполненного гидроксипатитом в количестве 20 и 30 %масс., подвергнутых воздействию излучения в дозах 10 и 25 кГр, были проведены Рамиресом и его сотрудниками [93]. Результаты исследований указывают на то, что при воздействии различных доз облучения предел

прочности при растяжении композитов практически не изменяется. Напротив, значения относительного удлинения при разрыве уменьшаются при увеличении дозы облучения, при этом в композитах, содержащих большее количество наполнителя ГАП, уменьшение значений относительного удлинения при растяжении оказалось менее выраженным. Незначительное уменьшение значения $T_{пл}$ (табл. 4.7), а также $T_{нд}$ и E_a (табл. 4.8) свидетельствует о преобладании реакций расщепления цепи ПП под действием облучения, а не реакций образования поперечных связей.

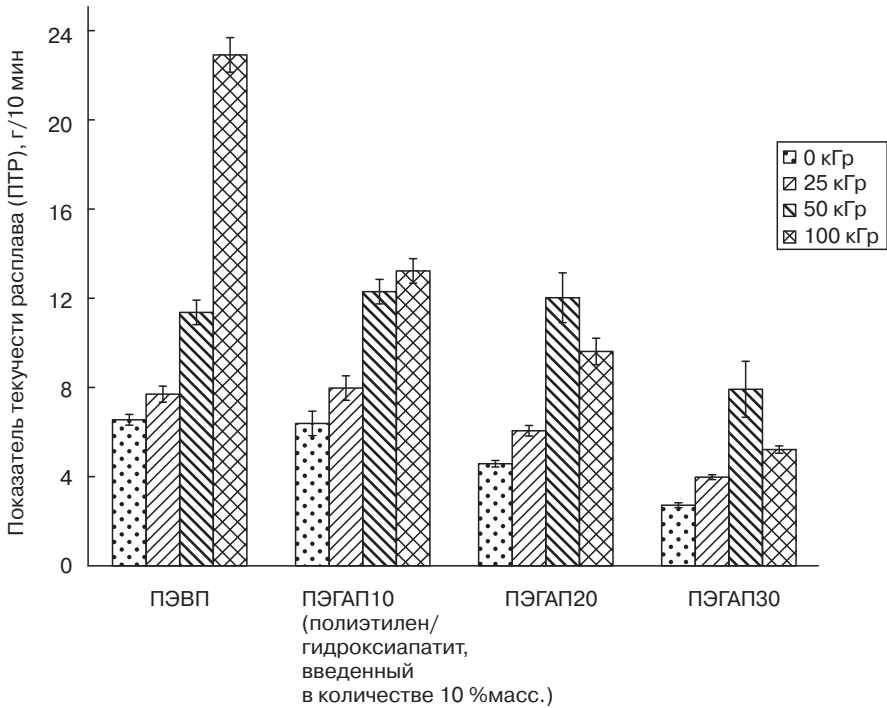


Рис. 4.17. Значения показателя текучести расплава композитов на основе ПЭВП/ГАП, подвергнутых воздействию излучения (заимствовано из литературы [79])

Таблица 4.7. Термические свойства ПП, содержащего и не содержащего ГАП, подвергнутого воздействию различных доз облучения

Образец	Доза облучения, кГр								
	$T_{кр} (\pm 2), ^\circ\text{C}$			$T_{пл} (\pm 2), ^\circ\text{C}$			$X_{кр} (\pm 5), \%$		
	0	10	25	0	10	25	0	10	25
ПП+0 %масс. ГАП	120	121	120	165	162	160	56	58	56
ПП+20 %масс. ГАП	119	120	119	165	164	163	54	58	53
ПП+30 %масс. ГАП	120	120	119	166	164	163	54	56	58

Заимствовано из литературы [93].

Таблица 4.8. Параметры процесса термодеструкции композитов на основе ПП/ГАП, подвергнутых воздействию различных доз облучения

Образец	Доза облучения, кГр					
	$T_{\text{ид}} (\pm 2), ^\circ\text{C}$			$E_a (\pm 5), \text{кДж/моль}$		
	0	10	25	0	10	25
ПП+0 %масс.ГАП	426	427	398	163	158	140
ПП+20 %масс.ГАП	442	447	397	168	165	113
ПП+30 %масс.ГАП	420	427	407	149	123	101

Заимствовано из литературы [93].

4.5. Композиты на основе смеси полиолефинов и ПА-6, наполненные монтмориллонитом

В последнее время постоянно возрастает интерес к нанокомпозитам на основе полимера и слоистых силикатов, что объясняется их улучшенными характеристиками по сравнению со свойствами изделий, изготовленных только из полимеров или обычных микро- и макрокомпозитов. К таким улучшенным характеристикам относятся более высокие значения модуля упругости, более высокая механическая прочность, термостойкость и биоразлагаемость, а также более низкая газопроницаемость и горючесть. Результаты исследований, проведенных исследовательским центром компании *Toyota* в 1990 г., в ходе которых учеными были получены композиты на основе ПА-6 и монтмориллонита (ММТ), указывают на то, что введение в состав полимера даже незначительного количества слоистых силикатов приводит к значительному улучшению его механических и термических свойств. Результаты исследований также подтвердили возможность получения таких композитов с использованием технологии смешения в расплаве [94], что стало поворотным моментом в области получения подобных биокompозитов [95].

Нанокомпозиты на основе полимера и слоистых силикатов получают с использованием технологии получения композитов *in-situ*, т. е. путем смешения полимерной матрицы и частиц слоистых силикатов с высоким соотношением геометрических размеров диспергированных (распределенных) частиц наполнителя, среди которых хотя бы один размер имеет порядок нескольких нанометров. Однородное диспергирование таких наноразмерных частиц позволяет получить очень большое значение площади поверхности раздела фаз, приходящееся на единицу объема, которое составляет приблизительно $700 \text{ мм}^2/\text{см}^3$. Такие особенности композитов, наряду с низкими размерами частиц (несколько нанометров), а также небольшое количество используемого наполнителя (которое, как правило, составляет менее 5%) являются основными отличительными чертами композитов подобного типа по сравнению с традиционными композитами. Основными компонентами нанокомпозитов являются полимерная матрица и неорганический наполнитель с наноразмерными

частицами, представляющий собой диспергированную фазу. Для улучшения совместимости матрицы с наноразмерным наполнителем также могут использоваться связующие добавки. Высокое соотношение площадь/объем, полученное при однородном диспергировании частиц наполнителя, вызывает образование большого количества границ поверхностей раздела фаз. Это означает, что вокруг неорганических частиц расположено большое количество полимерных цепочек, что ограничивает количество конформационных структур, которые могут принимать молекулы полимера. Таким образом, ограничивается подвижность молекул и свободный объем, а также блокируются некоторые релаксационные процессы.

Введение любого типа наполнителя в полукристаллический полимер приводит к изменению степени упорядоченности молекул полимера и нарушает совершенство их упаковки и, следовательно, вызывает изменение степени кристалличности и фронта роста кристаллов. Однако пространственное упорядочение наночастиц, имеющих сферическую форму, форму цилиндра или представляющих собой слоистые материалы, позволяет получить большое количество разнообразных систем. Вследствие этого конечные свойства нанокомпозита зависят от свойств компонентов, входящих в состав каждой фазы, а также от относительного расположения и синергетического действия фаз.

В наибольшей степени учеными изучены слоистые силикаты, так называемые филосиликаты 2:1. Такие неорганические наноглины представляют собой гидратированные алюмосиликаты. Как правило, наиболее часто среди таких силикатов используют гекторит, сапонит и ММТ, при этом последний из упомянутых силикатов используется в наибольшей степени. В своей натуральной форме ММТ представляет собой сложенные слои материала. Толщина каждого слоя составляет менее 10 \AA (ангстрем), однако боковые размеры в 200 раз превышают толщину слоя (рис. 4.18).

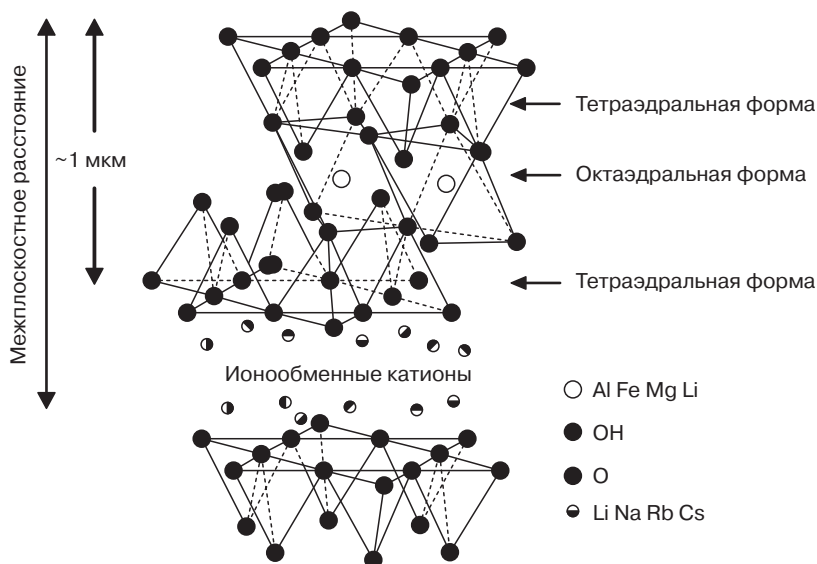


Рис. 4.18. Структура филосиликатов (заимствовано из литературы [95])

При соблюдении определенных условий расстояния между слоями могут быть заполнены мономерами, олигомерами или молекулами полимеров, что приводит к увеличению расстояния между слоями. (Это зависит от большого количества параметров, к которым следует отнести природу катионов в промежуточном слое и природу полимера, плотность упаковки глинистых частиц, наличие привитых групп на поверхности полимера, либо длину молекул связующих добавок или модификаторов глинистых частиц, а также особенности процесса получения микрокомпозита.) Для модифицирования катионов, расположенных в промежуточном слое между фазами, требуется определенная химическая обработка с помощью ионообменных реакций с органическими и неорганическими катионами с целью обеспечения полярных взаимодействий между полимером и наполнителем. Упомянутый этап имеет чрезвычайно большое значение для улучшения степени диспергирования частиц, а также усиления взаимодействия и/или расслоения слоистого силиката в конкретной полимерной матрице.

Учеными было разработано большое количество разнообразных методов получения микрокомпозитов на основе полимера и слоистых силикатов. Среди таких методов наиболее широкое применение получили полимеризация мономера на месте (*«in-situ»*) в присутствии частиц глины, интеркаляция полимера из раствора и интеркаляция из расплава в процессе смешения компонентов в расплаве. Последний метод в настоящей главе будет рассмотрен более подробно. В процессе интеркаляции в расплаве полимер и частицы глины нагреваются до температур, превышающих значения температуры размягчения полимера, как правило, под действием сдвиговых напряжений. Цепи полимера располагаются при этом во всех плоскостях между слоями силиката. С помощью этого метода может быть получен целый ряд различных композитов в зависимости от степени проникновения цепей полимера в промежутки между слоями наполнителя. Вайа и его сотрудники [96] установили, что этот процесс может использоваться даже в том случае, если наблюдается снижение энтропии системы, вызванное снижением подвижности расплава полимера — энтропия в системе будет возрастать вследствие расщепления слоев. Таким образом, результирующее изменение энтропии системы будет сведено к нулю.

4.5.1. Механические свойства

Нанокомпозиты на основе полимерной матрицы обладают необычным сочетанием прочности и жесткости, которые нехарактерны для отдельных компонентов, входящих в их состав. Лю и его сотрудники [97] в ходе своих исследований вводили различные количества ММТ (от 1 до 18 %масс.) в состав ПА-6, в результате чего было выявлено увеличение механических свойств нанокомпозитов на основе ПА-6, содержащих менее 10 %масс. наполнителя по сравнению со свойствами ненаполненного полимера. Этот факт обусловлен эффективным диспергированием частиц ММТ, что позволило получить частицы с меньшим размером в процессе интеркаляции в расплаве. Результаты исследований указывают на то, что при содержании глинистых частиц в количестве менее 10 %масс. образуются композиты с расслоенной структурой, при этом при более высоком содержании частиц наполнителя образуется композит с интеркаляционной структурой. Также результаты выявили более высокое армирующее действие таких наполнителей, увеличение значений модуля упругости при растяжении

и изгибе, а также температуры тепловой дисторсии нанокомпозитов за счет более низких значений энергии разрушающего удара для образцов с надрезом.

Цзи и его сотрудники [98] установили, что более сильное армирующее действие наноглин в композитах на основе ПА-6 и наноглин обусловлено снижением размера частиц и/или увеличением межфазной удельной поверхности при надлежащем диспергировании частиц и их расслоении. Вследствие этого улучшается взаимодействие между частицами глины и полимерной матрицей, при этом величина относительного объема межфазной области становится сопоставимой с объемом матрицы.

По данным других авторов, введение небольших количеств наночастиц глины приводит к увеличению значения температуры перехода в хрупкое состояние (температура хрупкости) нанокомпозитов на основе ПА-6. Так, Чо и Пол [99] установили, что переход в хрупкое состояние нанокомпозитов, а также полиамида наблюдается при $T_{ст}$ полимера. Свыше значений $T_{ст}$ нанокомпозиты становятся очень жесткими и обладают высокой пластичностью. Однако при введении частиц глины свыше определенного количества материал теряет свои пластические свойства, в результате чего наблюдается хрупкий излом образцов нанокомпозитов. Такое поведение композита при изломе обусловлено увеличением значения температуры перехода в хрупкое состояние, которое превышает значение $T_{ст}$ полиамида. По данным этих авторов, значения модуля упругости Юнга увеличиваются от 2,66 ГПа для чистого полиамида до 3,66 ГПа для композитов, при этом значения предела прочности при растяжении увеличиваются от 64,2 до 83,4 МПа соответственно. Рассматриваемые свойства композитов имеют более высокие значения по сравнению со свойствами обычного полиамида, армированного стекловолокном. Основной причиной значительного увеличения модуля упругости при растяжении нанокомпозита на основе ПА-6 является наличие сильного взаимодействия между матрицей и слоями силиката за счет образования водородных связей, однако степень улучшения взаимодействия зависит от соотношения геометрических размеров частиц наполнителя [95]. Однако следует отметить, что при введении глинистых частиц значительно снижаются значения относительного удлинения при разрыве (от 200 до 126%), при этом значения ударной вязкости по Изоду практически не изменяются и составляют приблизительно 38 Дж/м.

4.5.2. Влияние на свойства композитов различных добавок, улучшающих совместимость компонентов (компатибилизаторов)

Нанокомпозиты на основе полиолефинов также характеризуются значительным увеличением прочностных свойств по сравнению с обычными материалами. Тем не менее, поскольку по своей природе они являются неполярными материалами, прямая интеркаляция полиолефинов в полости между слоями силиката практически невозможна. В таком случае необходимо использовать специальные методы, которые позволяют улучшить межфазную адгезию между полимерной матрицей и частицами глины. Одним из таких методов является прививка на поверхность полиолефинов полярных мономеров, содержащих определенные функциональные группы, например МА или диэтилмалеата (ДЭМ). Распределение частиц глины в большой степени зависит от гидрофильного характера полиолефинов с привитыми функциональными группами и от гидрофобного

характера модифицированных органическими веществами частиц глины после их обработки алкиламмонием. Для обеспечения надлежащей адгезии между фазами требуется осуществление этих двух процессов, т. е. прививка функциональных групп на поверхность полимера и модификация глинистых частиц.

Кавасуми и его сотрудники [100], Хасегава и его сотрудники [101], а также Нэм [102] установили наличие равномерно распределенных и интеркаляционных, а также расслоенных структур в нанокомпозитах, полученных с использованием технологии смешения в расплаве при применении МАПП и частиц глины, модифицированных алкиламмонием. Варела и его сотрудники [103] провели исследования, направленные на изучение воздействия трех различных типов добавок, улучшающих совместимость, на характеристики нанокомпозита на основе глинистых частиц и ПП: ПП с привитым ДЭМ, ПП с привитым МА и ПП с привитой карбамил-малеиновой кислотой. Модификация глинистых частиц осуществлялась в кислотной среде с использованием октадециламина. Нанокомпозиты получались с использованием внутреннего смесителя с применением 20 и 40% добавок, улучшающих совместимость, а также 5 %масс. органophilных глинистых частиц. По результатам просвечивающей электронной спектроскопии было выявлено наличие во всех образцах тактоидных, интеркаляционных и расщепленных структур (рис. 4.19). Полученные материалы обладают улучшенными механическими характеристиками, при этом значения модуля упругости при растяжении подобных материалов в три раза превышают значения модуля упругости чистого ПП. Результаты исследований также указывают на то, что температура плавления ПП при введении глинистых частиц практически не изменяется. Вследствие нуклеирующего действия глинистых частиц наблюдается увеличение температуры кристаллизации, сопровождаемое незначительным увеличением степени кристалличности. Лучшие результаты были получены при использовании в качестве полярного привитого мономера МА. При использовании карбамил-малеиновой кислоты получаемый композит характеризуется промежуточными значениями параметров, что обуславливается использованием ДЭМ для прививки функциональных групп. Наиболее оптимальные механические свойства были получены при использовании 40% модифицированного ПП, поскольку при прививке функциональных групп на поверхность полимера напряжения передаются от матрицы на наполнитель более эффективно (табл. 4.9).

Таблица 4.9. Прочностные свойства при растяжении нанокомпозитов на основе ПП и ММТ при использовании добавок, улучшающих совместимость

Образец	Материал	Модуль упругости Юнга, ГПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
1	ПП + ММТ	1,4±0,3	15±2	15±4
2	ПП + 40 %масс. ПП с привитым ДЭМ	1,1±0,1	20±3	445±26
3	ПП + ММТ + 20 %масс. ПП с привитым ДЭМ	1,7±0,3	24±4	4±1
4	ПП + ММТ + 40 %масс. ПП с привитым ДЭМ	2,9±0,3	28±3	4±1
5	ПП + 40 %масс. ПП с привитой КМК	1,1±0,2	22±4	501±41

Таблица 4.9, окончание

Образец	Материал	Модуль упругости Юнга, ГПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
6	ПП + ММТ + 20 %масс. ПП с привитой КМК	$2,5 \pm 0,3$	26 ± 5	5 ± 1
7	ПП + ММТ + 40 %масс. ПП с привитой КМК	$3,5 \pm 0,4$	30 ± 4	4 ± 1
8	ПП + 40 %масс. ПП с привитым МА	$1,1 \pm 0,2$	20 ± 3	476 ± 62
9	ПП + ММТ + 20 %масс. ПП с привитым МА	$2,9 \pm 0,4$	29 ± 4	4 ± 1
10	ПП + ММТ + 40 %масс. ПП с привитым МА	$4,0 \pm 0,5$	34 ± 6	4 ± 1
11	ПП с привитым ДЭМ	$0,94 \pm 0,16$	13 ± 2	5 ± 1
12	ПП с привитой КМК	$1,00 \pm 0,20$	16 ± 3	5 ± 1
13	ПП с привитым МА	$0,96 \pm 0,17$	15 ± 2	5 ± 1
14	ПП	$13 \pm 0,3$	22 ± 3	563 ± 23

МА — малеиновый ангидрид; ДЭМ — диэтилмалеат; КМК — карбамил-малеиновая кислота (заимствовано из литературы [103]).

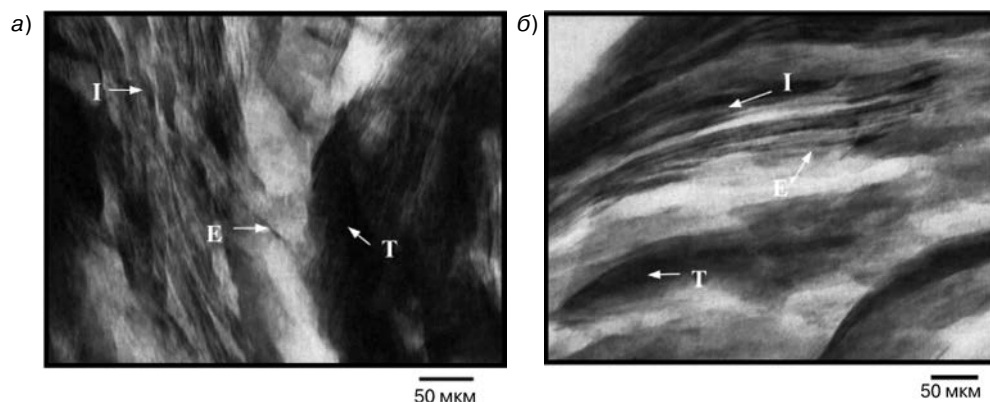


Рис. 4.19. Микрофотографии гибридного материала на основе ПП, полученные с помощью просвечивающей электронной спектроскопии: ПП + ММТ + 40 %масс. ППМА при температуре 100 К (а) и 120 К (б) (заимствовано из литературы [103])

4.5.3. Анализ физических, механических, термических и морфологических свойств композитов

Лю и У [104] установили, что введение частиц глины в состав композита в количестве 3 %масс. и менее вызывает резкое увеличение значений модуля упругости при растяжении, при этом при содержании частиц глины свыше 4 %масс. наблюдается значительно более медленный рост значений модуля упругости при растяжении (рис. 4.20). Ван и его сотрудники [105] в ходе своих исследований получили нанокомпозит на основе ПЭ с привитыми малеиновыми группами и частиц глины с использованием технологии интеркаляции в расплаве. Результаты проведенных ими исследований указывают

на то, что степень расслоения и интеркаляции зависит от гидрофильности ПЭ с привитыми функциональными группами, а также от количества метиленовых групп в составе алкиламина. Гопакумар и его сотрудники [106] выявили, что введение 5% модифицированного органическими веществами монтмориллонита (ОММТ) в МАПЭ приводит к увеличению значений модуля упругости Юнга на 30%. То есть прививка функциональных групп существенно влияет на улучшение межфазной адгезии между полимерной матрицей и частицами глины, поскольку при получении композитов без подобной модификации полимера значение модуля упругости Юнга увеличивается только на 9%. По мнению упомянутых ученых, такое существенное улучшение механических свойств композита объясняется расслоением частиц глины. Тем не менее, ученые также предполагают, что степень кристалличности оказывает значительное влияние на механические свойства композита. С этой точки зрения слои силиката выступают в роли центров кристаллообразования, которые увеличивают скорость и температуру кристаллизации, а также вызывают снижение степени кристалличности полимера.

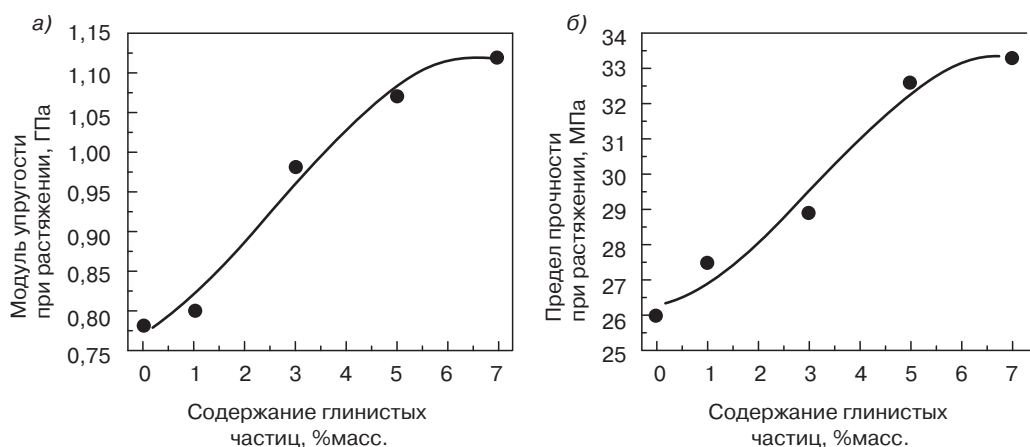


Рис. 4.20. Влияние содержания глинистых частиц на значение модуля упругости при растяжении (а) и предела прочности при растяжении (б) композита на основе ПП/ММТ (заимствовано из литературы [104])

Ван и его сотрудники [107] установили, что значения модуля упругости Юнга и предела текучести в большей степени зависят от соотношения геометрических размеров слоев силикатного наполнителя, чем от степени кристалличности полиэтиленовой матрицы, поскольку степень кристалличности полимера уменьшается с увеличением количества введенного наполнителя. Полученные нанокомпозиты на основе МАПЭ характеризуются высокими значениями предела прочности при растяжении, что объясняется высоким соотношением геометрических размеров частиц модифицированного органическими веществами ММТ, хорошим диспергированием частиц на уровне наночастиц, а также наличием сильного взаимодействия между матрицей с привитыми функциональными группами и поверхностью наполнителя. Результаты проведенных ими исследований указывают на то, что введение ОММТ приводит

к увеличению степени кристалличности и температуры плавления композита при содержании наполнителя в количестве менее 3%, поскольку при более высоком содержании наполнителя значения этих параметров уменьшается вследствие увеличения вязкости расплава.

Как уже было упомянуто выше, даже несмотря на увеличение значений модуля упругости и предела прочности при растяжении, использование наночастиц глины приводит к уменьшению значения относительного удлинения при разрыве полимерной матрицы. Для устранения этого недостатка необходимо смешать полимерную матрицу с другим полимером, характеризующимся более высокими эластомерными свойствами (т. е. большей упругостью). Так, Юй и его сотрудники [108] в этих целях осуществляли смешение ПА-6 с эластомерами на основе сополимеров этилена и октена. Однако ПА и ПЭ представляют собой несовместимые и не смешивающиеся материалы. После тщательного диспергирования последнего из упомянутых компонентов в полиамидной матрице частицы ПЭ выступают в роли активных концентраторов напряжений и способствуют более полной диссипации энергии, что вызывает образование трещин и увеличивает действие сдвиговых напряжений на полимерную матрицу, а также повышает степень перехода полимера в хрупкое состояние при определенном размере частиц диспергированной фазы, либо при установлении определенного расстояния между частицами [109]. Поскольку оба процесса вызывают возрастание диссипации энергии, то в результате подобных модификаций наблюдается значительное увеличение прочности (ударной вязкости) полиамида.

Результаты исследований также указывают на то, что морфология фаз смеси не смешивающихся полимеров может изменяться за счет введения или образования в системе добавок, улучшающих совместимость, которые выполняют функцию межфазных добавок. Необходимая морфология границы раздела фаз может быть достигнута при установлении надлежащего баланса вязкости и эластичности (упругости) расплава компонентов при определенных условиях процесса переработки полимера, а также при определенном уровне прививки дисперсной фазы, что позволяет снизить натяжение на поверхности раздела фаз, увеличить адгезию между фазами или добиться более полного диспергирования частиц и более стабильной морфологии раздела фаз композита.

Прививка функциональных групп на поверхность полиолефинов представляет собой очень эффективный способ улучшения межфазной адгезии между упомянутыми выше полимерными фазами, что также приводит к снижению размера частиц диспергированной фазы вследствие образования в процессе смешения в расплаве сополимера с привитыми связями на границе раздела фаз. Такие смеси характеризуются очень высокой прочностью, высокой ударной вязкостью по Изоду при комнатной температуре и при пониженных температурах, без значительного снижения значений предела их прочности при растяжении.

Однако основной недостаток смесей, армированных эластомерами, заключается в снижении значений модуля упругости Юнга получаемых композитов, что обусловлено введением в состав материала эластомерной фазы. Нанокompозиты, получаемые при смешении таких полиолефинов с ПА-6, характеризуются более высокими значениями модуля упругости.

Перера и его сотрудники [110] изучили эффективность использования привитых металлоценовых сополимеров и стирол/этилен-бутилен/стирольных каучуков (СЭБС) в качестве армирующих материалов в двух- и четырехкомпонентных смесях для получения нанокомпозитов на основе ПА-6. Также учеными было оценено влияние на характеристики нанокомпозитов таких параметров, как природа матрицы, содержание сомономера и степень прививки металлоценового сополимера. Различные характеристики полимеров с привитыми функциональными группами, полученные упомянутыми учеными в лабораторных условиях, позволили регулировать и оптимизировать процесс получения нанокомпозитов. В качестве привитых мономеров использовались ДЭМ и МА. Результаты проведенных исследований указывают на то, что четырехкомпонентные смеси, полученные с использованием металлоценовых полиэтиленов, позволяют получить более прочные нанокомпозиты на основе ПА-6 по сравнению с использованием двухкомпонентных смесей. Полученные результаты объясняются степенью диспергирования частиц глины и типом морфологии композитов, полученной при использовании различных смесей. Тем не менее, несмотря на наличие наноразмерного наполнителя, введение эластомерной фазы приводит к значительному уменьшению значений модуля упругости и предела прочности при растяжении. Прививка МА вызывает развитие напряженно-деформированного состояния полимера, которое выражено в более высокой степени по сравнению с прививкой ДЭМ, при этом за счет введения ДЭМ удастся добиться более высоких значений прочностных свойств при растяжении по сравнению с использованием смесей на основе полиэтиленов, не содержащих привитых функциональных групп.

Контрерас и его сотрудники [111] провели анализ эффективности использования СЭБС с привитым МА в качестве армирующей добавки, входящей в состав четырехкомпонентных систем, при использовании двух различных нанокомпозитов на основе ПА-6. В качестве диспергированных фаз использовались два вида металлоценового ПЭ и два вида ПП. Результаты проведенных исследований указывают на то, что в смесях, полученных с использованием металлоценовых ПЭ, наблюдается более выраженное армирующее действие по сравнению со смесями на основе ПП, при этом при изменении типа используемого ПЭ не было обнаружено какого-либо существенного изменения значений модуля упругости и предела прочности при растяжении. При введении в состав четырехкомпонентной смеси нанокомпозита на основе ПА-6 смеси СЭБС и СЭБС с привитой малеиновой кислотой (вместо введения только СЭБС с привитой малеиновой кислотой в качестве добавки, улучшающей совместимость) было обнаружено значительное снижение значений модуля упругости Юнга и предела прочности при растяжении, а также значительное увеличение ударной вязкости. Смеси, полученные на основе ПП с различной молекулярной массой, характеризуются наличием отдельных удлиненных частиц полиамид–ОММТ с инкапсуляцией СЭБС с привитым малеиновым ангидридом. Формирование кластеров нанокомпозитов на основе ПА способствует улучшению соотношения прочность/жесткость материала. Свойства композитов зависят от степени диспергирования частиц глины в полиамидной матрице и от типа морфологии композитов, полученной при использовании различных смесей.

4.6. Выводы

Анализ композитов на основе полиолефинов и CaCO_3 показал, что наибольшее значение имеют их механические свойства, что обусловлено широким потенциалом применения композитов такого типа. Использование наночастиц CaCO_3 , а также некоторых добавок для улучшения взаимодействия компонентов на границе раздела фаз оказывает незначительное влияние на механические свойства при растяжении подобных композитов. Это обуславливает появление все новых направлений развития и разработки композитов на основе полиолефинов и CaCO_3 .

Механические свойства композитов на основе полиолефинов и древесной муки или волокон сизаля зависят от качества и степени обработки частиц наполнителя. Следовательно, для улучшения взаимодействия между наполнителем и полимером и обеспечения более равномерного диспергирования частиц наполнителя необходима разработка новых методов, направленных на изменение механических свойств композита при растяжении и воздействии ударных нагрузок. При этом интерес представляет использование другого типа наполнителей, например, кокосовых волокон, а также анализ их влияния на характеристики полиолефиновых композитов.

Текущие и перспективные направления развития композитов на основе полиолефинов и гидроксиапатита предполагают видоизменение механизмов смешения компонентов с целью улучшения качества диспергирования наполнителя и, таким образом, улучшения их механических свойств при растяжении и ударе. Подобные свойства композитов имеют наибольшее значение при их использовании в биомедицинских целях. Кроме того, очень большое значение имеет изучение влияния воздействия излучения на композиты, поскольку обработка изделий излучением широко используется для их стерилизации, что может вызвать изменение структуры материала изделий и привести к изменению их механических свойств.

При подготовке настоящей главы было выявлено, что полиолефины остаются материалами, наиболее широко используемыми в качестве матрицы полимерных композитов, с различными наполнителями, упомянутыми в настоящей книге, и получаемые композиты используются при производстве различных изделий, в том числе текстильных, медицинских и многих других.

Перечень условных обозначений

CaCO_3	Карбонат кальция
ДЭМ	Диэтилмалеат
D_c	Суммарная поглощенная доза ионизирующего излучения (интегральная доза)
D_0	Мощность облучения
D_3	Диффузия в трех направлениях
D_2	Диффузия в двух направлениях
СКЭП	Сополимер этилена и пропилена (каучук)
ЭПР	Электронный парамагнитный резонанс

E_a	Энергия активации
$F1$	Случайное образование центров кристаллизации первого порядка
ГАП	Гидроксиапатит
ПЭВП	Полиэтилен высокой плотности
H_{pp}	Ширина резонансной линии между пиками
K	Коэффициент формы
$Lica\ 12$	Неопентил(диаллил)окси, три(диоктил)фосфато-титанат
$Lica\ 1$	Неопентил(диаллил)окси, тринеодеканонил-титанат
МА	Малеиновый ангидрид
ММТ	Монтмориллонит
M_m	Средняя молекулярная масса
NaOH	Гидроксид натрия
NZ12	Неопентил(диаллил)окси, тринеодеканонил-цирконат
ОН	Гидроксильная группа
ОММТ	Модифицированный органическими веществами монтмориллонит
P	Физические свойства
ПП	Полипропилен
МАПП	Полипропилен с привитым maleиновым ангидридом
ПС	Полистирол
P_0	Свойства материала, неподвергшегося воздействию излучения
$R3$	Реакция в трех координатах на границе раздела фаз
СБС	Сополимер стирол-бутилен-стирола
ПСТ	Анализ последовательной самонуклеации и термической обработки
$T_{ст}$	Температура стеклования
$T_{нд}$	Начальная температура деструкции
$T_{пл}$	Температура плавления
%об.	Процентное содержание в объемном выражении (объемная доля)
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
СЭБС	Стирол-этилен-бутилен-стироловый каучук
УФ	Ультрафиолетовое излучение
ДМ	Древесная мука
РФС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
g	Функция
phr	Частей на сто частей полимера
уфПЭВП	Низкомолекулярный полиэтилен высокой плотности, модифицированный УФ-излучением
%масс.	Процентное содержание в массовом выражении (массовая доля)
a	Поправочный коэффициент

Литература

1. .S. Hatz and J. Milewski (eds.), Handbook of Fillers for Plastics, VNR, New York, 1987.
2. Z. Bartzack, Polymer, 40, 2347 (1999).

3. S.N. Maiti and P.K. Mahapatro, *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 3101 (1991).
4. Z. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 2239 (1996).
5. Y. Wang and J.S. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 1779 (1996).
6. Y. Wang and Y.J. Wang, *Polym. Eng. Sci.*, 39, 190 (1999).
7. G. Akovali and M.A. Akman, *Polym. Int.*, 42, 195 (1997).
8. J. Suwanprateeb, S. Tiemprateeb, S. Kangwantrakool, and K. Hemachandra, *J. Appl. Polym. Sci.*, 70, 1717 (1998).
9. R. Gendron and D. Binet, *J. Vinyl Additive Technol.*, 4, 54 (1998).
10. M. Bories, M.A. Huneault, and P.G. Lafleur, *Int. Polym. Process. XIV*, 3, 234 (1999).
11. W.C.J. Zuiderduin, C. Westzaan, H. Huetink, and R.J. Gaymans, Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles, in: *Proceedings of the Antec 2001, Society of Plastics Engineers Dallas, Texas, USA, 2001*, p. 2848.
12. K. Premphet and P. Horanont, *Polym. Plastic Technol. Eng.*, 40, 235 (2001).
13. C. Albano, J. González, M. Ichazo, C. Rosales, C. Urbina de Navarro, and C. Parra, *Compos. Struct.*, 48, 49 (2000).
14. J. González, C. Albano, M. Ichazo, Hernández M, and R. Sciamanna, *Polym. Deg. Stabil.*, 73, 211 (2001).
15. J. González, C. Albano, M. Ichazo, and B. Díaz, *Eur. Polym. J.*, 38, 2465 (2002).
16. Y.S. Thio, A.S. Argon, R.E. Cohen, and M. Weinberg, *Polymer*, 43, 3661 (2002).
17. Ch.M. Chan, J. Wu, J.X. Li, and Y.K. Cheung, *Polymer*, 43, 2981 (2002).
18. T. Labour, G. Vigier, R. Séguéla, C. Gauthier, G. Orange, and Y. Bomal, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 40, 31 (2002).
19. S.C.S. Teixeira, M.M. Moreira, A.P. Lima, L.S. Santos, B.M. da Rocha, E.S. de Lima, R.A.A.F. da Costa, A.L.N. da Silva, M.C.G. Rocha, and F.M.B. Coutinho, *J. Appl. Polym. Sci.*, 101, 2559 (2006).
20. P. Supaphol and W. Harnsiri, *J. Appl. Polym. Sci.*, 100, 4515 (2006).
21. R. Doufnoune, N. Haddaoui, and F. Riahi, *Int. J. Polym. Mater.*, 55, 815 (2006).
22. J.A. Manson and L.H. Sperling, *Polymer Blends and Composites*, Plenum, New York, 1976.
23. Z. Demjen, B. Pukanszky, and J. Nagy, *Composites A*, 29, 323 (1998).
24. S.J. Monte, Injection molding unfilled and filled polymers with titanates and zirconates, in: *Proceedings of the Antec 2001 (SPE's 59 Annual Technical Conference)*, Society of Plastics Engineers Dallas, Texas, USA, 2001, p. 774.
25. Z.H. Liu, K.W. Kwok, R.K.Y. Li, and C.L. Choy, *Polymer*, 43, 2501 (2002).
26. L. Zhang, C. Li, and R. Huang, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 42, 1656 (2004).
27. L. Zhang, C. Li, and R. Huang, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 43, 1113 (2005).
28. A. Galeski, M. Kryazewski, and T. Kowalewski, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 1217 (1992).
29. J. Lei and R. Zhou, *Polym. Eng. Sci.*, 40, 1529 (2000).
30. K. Mitzuishi, S. Ueno, S. Kodama, and H. Kawasaki, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 43, 2043 (1991).
31. M. Avella, S. Cosco, M.L. Di Lorenzo, E. DiPace, M.E. Errico, and G. Genlile, *Eur. Polym. J.*, 42, 1548 (2006).
32. J. Kuruvilla, T. Sabu, C. Pavithran, and M. Brahmakumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 1731 (1993).
33. J. Kuruvilla, T. Sabu, and C. Pavithram, *Polymer*, 37, 5139 (1996).
34. C. Albano, M. Ichazo, J. González, M. Delgado, and R. Poleo, *Mater. Res. Innovat.*, 4, 284 (2001).
35. A. Bledzki, O. Faruk, and M. Huque, *Polym. Plastic Technol. Eng.*, 41, 435 (2002).

36. D. Maldas and B.V. Kokta, *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, 917 (1990).
37. D. Maldas and B.V. Kokta, *Int. J. Polym. Mater.*, 27, 77 (1994).
38. G.E. Myers, I.S. Chahyadi, C.A. Coberty, and D.S. Erme, *Int. J. Polym. Mater.*, 15, 21 (1991).
39. J. George, M.S. Sreekala, and S. Thomas, *Polym. Eng. Sci.*, 41, 1471 (2001).
40. D. Nabi Saheb and J.P. Job, *Adv. Polym. Technol.*, 18, 351 (1999).
41. A. Paul and S. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 247 (1997).
42. C. Joly, M. Kofman, and R. Gauthier, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, A33, 1981 (1996).
43. H.P.S. Abdul Klalil, H.D. Rozman, H. Ismael, and A.N.N. Rosfaizal, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 41, 453 (2002).
44. M.J. Zaini, M.Y.A. Fuad, Z. Ismael, M.S. Marisor, and J. Mustafah, *Polym. Int.*, 40, 51 (1996).
45. M.N. Ichazo, C. Albano, J. González, R. Perera, and M.V. Candal, *Compos. Struct.*, 54, 2007 (2001).
46. J. González, C. Albano, M. Ichazo, L. Espejo, and K. Molina, *Revista de la Facultad de Ingeniería de la UCV*, 17, 67 (2002).
47. M. Bengtsson and K. Oksman, *Composites A*, 37, 752 (2006).
48. A.K. Bledzki, M. Letman, A. Viksne, and L. Rence, *Composites A*, 36, 789 (2005).
49. M. Tajvidi, R.H. Falk, and J.C. Hermanson, *J. Appl. Polym. Sci.*, 101, 4341 (2006).
50. M.G. Salemane and A.S. Luyt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 100, 4173 (2006).
51. N.N. Ichazo, C. Albano, and J. González, *Polym. Int.*, 49, 1409 (2000).
52. N.E. Marcovich, M.M. Roboredo, and M.I. Aranguren, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 2069 (1998).
53. C. Albano, G. Sánchez, and A. Ismael, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, A35, 1349 (1998).
54. C. Albano, J. González, M. Ichazo, and D. Kaiser, *Polym. Deg. Stabil.*, 66, 179 (1999).
55. C. Albano, J. González, M. Ichazo, N. Velasco, J. Guevara, and F. La Mantia, *Polym. Bull.*, 51, 245 (2003).
56. H.M. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, 35, 1464 (1963).
57. L. Reich and S. Stivale, *Thermochim. Acta*, 24, 9 (1978).
58. G. Romero and E. García, *Anal. Quím.*, 58, 464 (1988).
59. C. Albano, J. Reyes, M. Ichazo, J. González, M. Brito, and D. Moronta, *Polym. Degrad. Stabil.*, 76, 191 (2002).
60. N.A. Slovokhatova, Z.F. Ilcheva, L.A. Valisiev, and V.A. Kargin, *Polym. Sci. USSR*, 6, 671 (1964).
61. R. Guan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 76, 75 (2000).
62. M.I. Chipara, D. Barb, M. Cojocar, D. Tudor, M.D. Chipara, and M. Rogalski, *Polym. Degrad. Stabil.*, 37, 61 (1992).
63. M.I. Chipara, *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. B*, 131, 188 (1997).
64. C. Albano, R. Poleo, J. Reyes, J. González, M. Brito, and M. Ichazo, *E-polymers*, 022, 11 (2004).
65. C. Albano, J. Reyes, J. González, M. Ichazo, R. Poleo, and E. Davidson, *Polym. Degrad. Stabil.*, 73, 39 (2001).
66. J. Reyes, C. Albano, E. Davidson, R. Poleo, J. González, M. Ichazo, and M. Chipara, *Mater. Res. Innovat.*, 4, 294 (2001).
67. J. Reyes-Romero, E. Davidson, C. Albano, D. Moronta, and P. Reyes-Turcu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 416, 351 (2004).
68. A. Chapiro (ed.), *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Wiley Interscience, New York, 1962.
69. M. Dole (ed.), *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Academic Press, New York, 1972.
70. M. Wang, D. Porter, and W. Bonfield, *Br. Ceram. Trans.*, 93, 91 (1994).
71. M. Wang, C. Berry, M. Braden, and W. Bonfield, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 9, 621 (1998).
72. M. Wang, R. Joseph, and W. Bonfield, *Biomaterials*, 19, 2357 (1998).

73. J. Suwanprateeb, K.E. Tanner, S. Turner, and W. Bonfield, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **6**, 804 (1995).
74. J. Suwanprateeb, K.E. Tanner, S. Turner, and W. Bonfield, *J. Biomed. Mater. Res.*, **39**, 16 (1998).
75. S.N. Nazhat, R. Joseph, M. Wang, R. Smith, K.E. Tanner, and W. Bonfield, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **11**, 621 (2000).
76. M. Wang, L.Y. Leung, P.K. Lai, and W. Bonfield, *Bioceramics*, 254–256, 611 (2004).
77. C. Albano, A. Karam, G. González, N. Domínguez, Y. Sánchez, J. González, M. Ichazo, and P. Joskowicz, Effect of the mixing on the mechanical and thermal behavior HDPE/hydroxyapatite composites, in: *Proceedings of the Antec 2004 (SPE's 62nd Annual Technical Conference)*, Society of Plastics Engineers Chicago, Illinois, USA, 2004, p. 3371.
78. C. Albano, A. Karam, N. Domínguez, Y. Sánchez, J. Puerta, R. Perera, and G. González, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **448**, 251 (2006).
79. C. Albano, A. Karam, R. Perera, G. González, N. Domínguez, J. González, and Y. Sánchez, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **247**, 331 (2006).
80. C. Albano, R. Perera, A. Karam, G. González, J. Puerta, N. Domínguez, Y. Sánchez, and J. Brito, *Macromol. Symp.*, **27**, 197 (2007).
81. R.A. Sousa, J.F. Mano, R.L. Reis, A.M. Cunha, and M.J. Bevis, *Bioceramics*, **14**, 218 (2002).
82. R. Joseph, W.J. McGregor, M.T. Martyn, K.E. Tanner, and P.D. Coates, *Biomaterials*, **23**, 4295 (2002).
83. R. Joseph, W.J. McGregor, M.T. Martyn, K.E. Tanner, P.D. Coates, and W. Bonfield, *Polym. Eng. Sci.*, **42**(2), 326 (2002).
84. K.L.K. Lim, Z.A. Mohd Ishak, U.S. Ishiaku, A.M.Y. Fuad, A.H. Yusof, T. Czigan, B. Pukanzsky, and D.S. Ogunniyi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 39931 (2006).
85. L. Fang, Y. Leng, and P. Gao, *Biomaterials*, **26**, 3471 (2005).
86. L. Fang, Y. Leng, and P. Gao, *Biomaterials*, **27**, 3701 (2006).
87. M. Wang and W. Bonfield, *Biomaterials*, **22**, 1311 (2001).
88. S. Deb, M. Wang, K.E. Tanner, and W. Bonfield, *J. Mater. Sci. Mater. in Medicine*, **7**, 191 (1996).
89. R.A. Sousa, R.L. Reis, A.M. Cunha, and M.J. Bevis, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **14**, 475 (2003).
90. M. Wang, S. Deb, and W. Bonfield, *Mater. Lett.*, **44**, 119 (2000).
91. R.A. Sousa, R.L. Reis, A.M. Cunha, and M.J. Bevis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 2873 (2002).
92. C. Albano, A. Karam, G. González, N. Domínguez, Y. Sánchez, F. Manzo, and C. Guzmán-García, *Polym. Adv. Technol.*, **16**(2–3), 283 (2005).
93. C. Ramírez, C. Albano, A. Karam, N. Domínguez, Y. Sánchez, and G. González, *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. B*, **236**, 531 (2005).
94. R.A. Vaia, H. Ishii, and E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1694 (1993).
95. S. Sinha-Ray and M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539 (2003).
96. R.A. Vaia and E.P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 7990 (1997).
97. L.M. Liu, Z.N. Qi, and X.G. Zhu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1133 (1999).
98. X.L. Ji, J.K. Jing, W. Jiang, and B. Zheng, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 983 (2002).
99. J.W. Cho and D.R. Paul, *Polymer*, **42**, 1083 (2001).
100. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
101. N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 87 (1998).
102. P.H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa, and A. Usuki, *Polymer*, **42**, 9633 (2001).
103. C. Varela, C. Rosales, R. Perera, M. Matos, T. Poirier, J. Blunda, and H. Rojas, *Polym. Compos.*, **27** (4), 451 (2006).

104. X. Liu and Q. Wu, *Polymer*, 42, 10013 (2001).
105. K.H. Wang, M.H. Choi, C.M. Koo, Y.S. Choi, and I.J. Chung, *Polymer*, 42, 9819 (2001).
106. T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou, and J.S. Parent, *Polymer*, 43, 5483 (2002).
107. K.H. Wang, M.H. Choi, C.M. Koo, M. Xu, I.J. Chung, M.C. Jang, S.W. Choi, and H.H. Song, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 40, 1454 (2002).
108. Z. Yu, Y. Ou, and G. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 1711 (1998).
109. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 335 (1987).
110. R. Perera, C. Rosales, M. Matos, J. Palacios, S. Quintana, M. Cafiero, and S. Da Silva. To be published.
111. V. Contreras, M. Cafiero, S. Da Silva, C. Rosales, R. Perera, and M. Matos, *Polym. Eng. Sci.* 46 (8), 1111–1120 (2006).

Глава 5. КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ТРОЙНОГО СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА, ПРОПИЛЕНА И ДИЕНА (СКЭПД) И ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА (САЖИ)

Сони С. Джордж (*Технологический колледж Амала Джоти, Коттаям, Индия*) и Сабу Томас (*Университет им. Махатмы Ганди, Индия*)

5.1. Введение

На протяжении последних нескольких десятилетий полимерным композитам уделялось повышенное внимание. Композиционные материалы на полимерной основе благодаря своей низкой плотности, хорошим технологическим свойствам, устойчивости к коррозии, более низкой стоимости и улучшенным механическим характеристикам нашли широкое применение в различных технологических целях [1, 2]. При этом среди большого количества полимерных композиционных материалов наибольшее распространение получили эластомерные композиты, наполненные различными добавками. Эластомерные композиты, наполненные техническим углеродом (ТУ, сажа) широко используются при производстве резиновых покрышек. Поэтому учеными были проведены исследования, направленные на изучение структуры и свойств таких композитов [3–5]. Технический углерод также используется для придания эластомерным композитам электропроводных свойств, потому что в полимерах, как правило, содержится лишь незначительное количество свободных носителей заряда. Поэтому полимеры не проводят электрический ток и полностью пропускают электромагнитное излучение. Для улучшения электропроводности и защиты от электромагнитных помех (ЭМП) [6] в состав полимеров вводят наполнители, обладающие высокой электропроводностью, например, технический углерод, углеродные и графитовые волокна, либо металлический порошок [7, 8]. Электропроводящие резины, наполненные техническим углеродом, находят широкое применение в качестве материала напольных покрытий, который позволяет рассеять заряд статического электричества [9, 10], датчиков давления, которые могут быть использованы

для изготовления ударопрочных переключателей [11], датчиков измерения массы автомобиля, используемых для сбора налоговых пошлин на дорогах [12], и материалов, защищающих от электромагнитного излучения [13, 14], помимо традиционного использования в качестве полупроводниковых материалов, рассеивающих статическое электричество [15, 16]. Для получения таких композитов используются резины различных типов, например, силиконовый, нитрильный, бутильный каучук и тройной сополимер этилена, пропилена и диена (СКЭПД) [17]. Смеси каучуков, обладающие различной полярностью, также характеризуются высокой электропроводностью, в особенности благодаря наличию четкой границы раздела фаз в таких смесях [18]. Результаты исследований указывают на то, что эластомерный СКЭПД может успешно использоваться в автомобильной, электротехнической и строительной промышленности [19, 20] благодаря его уникальным механическим и химическим свойствам. При введении большого количества наполнителя и жидкого пластификатора СКЭПД приобретает высокую устойчивость к действию атмосферных факторов, озона, кислот и щелочей, что позволяет сохранить физические и механические свойства такого композита под действием указанных факторов. Подобные особенности позволяют использовать СКЭПД при изготовлении боковин покрышек автомобилей, автомобильных шлангов, уплотнителей для окон автомобилей [21], уплотнений, лент конвейера, деталей приборов, мембран [22–24], а также при изготовлении кровельных материалов [25, 26].

В настоящей главе рассматривается тип взаимодействия между наполнителем (техническим углеродом) и матрицей на основе СКЭПД, а также зависимость свойств композитов, в особенности электропроводных свойств, от количества введенного технического углерода и его природы. Кроме того, в главе обсуждены возможные области использования подобных композитов.

5.2. Получение композитов

Смешение или компаундирование СКЭПД с техническим углеродом или другими добавками часто проводится с использованием двухвалковой лабораторной мельницы. Надлежащее качество смешения компонентов имеет большое значение для обеспечения однородного и эффективного диспергирования частиц наполнителя в эластомерной матрице. Количество вводимого технического углерода может существенно различаться. Характеристики вулканизации или отверждения СКЭПД-компаундов, содержащих наполнители, были исследованы с помощью вибрационного реометра Монсанто при температуре 160 °С. При этом вулканизат предварительно компаундированных эластомеров был получен в машине для компрессионного формования для обеспечения оптимального времени вулканизации. Химический состав и свойства используемых марок СКЭПД представлены в табл. 5.1. При исследовании в СКЭПД-матрицу вводились различные типы технического углерода, в частности *Vulcan XC-72*, ацетиленовая сажа, высокоабразивная печная сажа (ВАП) и полуусиливающая печная сажа (ПУП). Физические свойства таких типов сажи представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.1. Химический состав и свойства использованных марок СКЭПД

	СКЭПД-1	СКЭПД-2
Состав, %		
Этилен	44,6	46
Пропилен	45,4	49
Этилиден норборнен	10,0	5
Вязкость по Муни <i>ML</i> (1+4) при температуре 125 °С		30
Молекулярная масса (×1000 г/моль):		
M_n		32
M_w		132
M_z		517
Параметр степени разветвления длинных цепей D_d		9,8

Заимствовано из литературы [27].

Таблица 5.2. Физические свойства различных типов сажи

Свойства	<i>Vulcan XC-72</i> ¹ (N472)	Ацетиленовая сажа	Высокообразивная печная сажа (ВАП, N330)	Полуусиливающая печная сажа (ПУП, N660)
Размер частиц, нм	29	42	23	60
Площадь поверхности N_2 , м ² /г	180	70	—	—
ДБФ ² , степень поглощения, мл/100 г	178	250 ³	102	90
Йодное число, мг/г	270	—	82	36
ЦТАБ ⁴ , площадь поверхности, м ² /г	86	—	83,4	—

¹ Сажа, обладающая высокой электропроводностью; ² дибутил фталат, ³ м³/100 г; ⁴ цетилтриметиламмония бромид.

5.3. Характеристика композитов

5.3.1. Исследования композитов методом ¹²⁹Xe-ЯМР-спектроскопии

Было установлено, что метод ¹²⁹Xe-ЯМР-спектроскопии может быть успешно использован для исследования микропористых твердых частиц. Атомы ксенона, имеющие диаметр 4,4 Å, могут поглощаться большим количеством пористых материалов, начиная от материалов с кристаллической структурой, например, силикатов, и заканчивая аморфными полимерами [28]. Преимущество проведения анализа проб методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) с использованием атомов ксенона заключается в чрезвычайно высокой чувствительности химического сдвига

атомов ксенона ко взаимодействию между атомами ксенона и материала, который их поглощает. Атом ксенона имеет довольно внушительные размеры по сравнению с локальным свободным объемом полимеров, при этом подвижность атомов ксенона в значительной степени определяется подвижностью полимерной цепи. Метод ^{129}Xe -ЯМР-спектроскопии является мощным инструментом анализа технического углерода и эластомеров, наполненных техническим углеродом [29]. На рис. 5.1 представлены ^{129}Xe -спектры трех образцов СКЭПД, наполненных марками сажи N110, N330 и N550, с размерами частиц углерода 18, 30 и 56 нм соответственно. На этих спектрах не обнаруживаются резонансные линии ксенона в области появления линий технического углерода. Несмотря на высокую концентрацию сажи (85 м. ч. на спектрах, представленных на рис. 5.1), наличие сажи проявляется лишь в виде небольшого увеличения ширины линии при 205 м.д. (миллионных долей), характерной для СКЭПД. Увеличенная ширина линии, характерной для смеси СКЭПД/N550, составляет 250 Гц, в то время как ширина линии, характерной для чистого СКЭПД, составляет 164 Гц. Однако значения химического сдвига и ширины линии СКЭПД несколько зависят от температуры и типа введенной сажи. При температуре примерно 240 К образцы, наполненные частицами N110, для которых свойственно образование агрегатов наименьшего размера, характеризуются максимальным увеличением ширины линии. Несмотря на высокую концентрацию сажи на спектре, представленном на рис. 5.1, не выявляется признаков поглощения атомов ксенона агрегатами сажи. Атомы ксенона во фракции СКЭПД по меркам ЯМР-спектроскопии быстро переходят из состояния, в котором они поглощаются на поверхности частиц технического углерода, в состояние, в котором они поглощаются слоем СКЭПД. Это означает, что агрегаты частиц технического углерода не полностью покрываются цепочками СКЭПД.

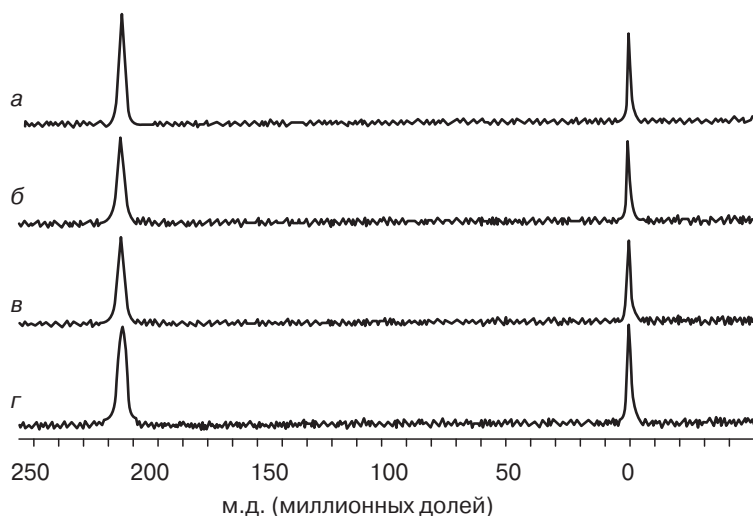


Рис. 5.1. ^{129}Xe -ЯМР-спектры ксенона ненаполненного СКЭПД (а); СКЭПД/N110 (б); СКЭПД/N330 (в); СКЭПД/N550 (г) при комнатной температуре (заимствовано из литературы [29])

5.3.2. Исследования композитов методом ^1H -ЯМР-спектроскопии

Ядерный магнитный резонанс на ядрах водорода (протонах) при низком разрешении относится к числу немногочисленных методов, которые могут использоваться при исследовании взаимодействия между эластомерной матрицей и частицами наполнителя. Поэтому этот метод использовался для анализа натурального каучука, наполненного частицами технического углерода, и силиконового каучука, наполненного частицами мореного кремнезема [30, 31]. Для исследования границы раздела между частицами технического углерода и СКЭПД определяли время релаксации протонов T_2 [27]. Результаты исследований указывают на то, что в наполненном СКЭПД формируются два типа микрообластей, в которых существенно различается локальная подвижность цепочек: тонкий слой неподвижных (полужестких) участков цепи СКЭПД, покрывающих поверхность частиц технического углерода, и подвижная матрица за границами раздела фаз СКЭПД/технический углерод (рис. 5.2). Толщина граничного слоя составляет порядка одного-двух диаметров мономера. Граница раздела фаз обеспечивает адсорбционное взаимодействие между частицами технического углерода и СКЭПД.

Благодаря таким взаимодействиям частицы технического углерода связываются с агрегатами. Неоднородное распределение адсорбционного взаимодействия в пространстве, описываемое «бимодальным» распределением, обеспечивает хорошее представление структуры физической сетки, формирующейся в матрице каучука (рис. 5.3). Таким образом, фракция СКЭПД образует слабое взаимодействие с техническим углеродом за счет адсорбции. Каучук с такими слабыми связями содержит большое количество узлов полимерной сетки, образованных за счет адсорбции, которые схожи с узлами обычной вулканизированной сетки.

Другая фракция СКЭПД, т. е. экстрагируемый (несвязанный) каучук, содержит относительно небольшое количество подобных узлов сетки, образованных за счет адсорбции, и поэтому может экстрагироваться из компаунда. Результаты ПМР (протонного магнитного резонанса) указывают на то, что доля фракции слабо связанных цепочек СКЭПД возрастает за счет увеличения максимально возможной площади контакта СКЭПД/технический углерод, приходящейся на единицу объема эластомера, независимо от типа используемого технического углерода. При этом стоит отметить, что содержание такой фракции практически соответствует содержанию связанного каучука. Первая фракция СКЭПД-матрицы, т. е. фракция слабосвязанного каучука, образует большое количество адсорбционных связей (узлов) с поверхностью технического углерода, наподобие взаимодействий, присутствующих в связанном каучуке. Такие цепочки сетки эластомера могут быть охарактеризованы с использованием значения времени релаксации. Другая фракция эластомера представляет собой плотно связанный каучук.

Такая гетерогенная природа композита объясняется образованием агломератов технического углерода в матрице эластомера. Хаотичное распределение агрегатов технического углерода в эластомерной матрице обусловлено различными типами взаимодействий между эластомером/техническим углеродом и частицами технического углерода между собой, что объясняется образованием агрегатов частиц технического углерода в матрице. Поэтому можно предположить, что в матрице СКЭПД формируется трехмерная гетерогенная сетка эластомер–технический углерод.

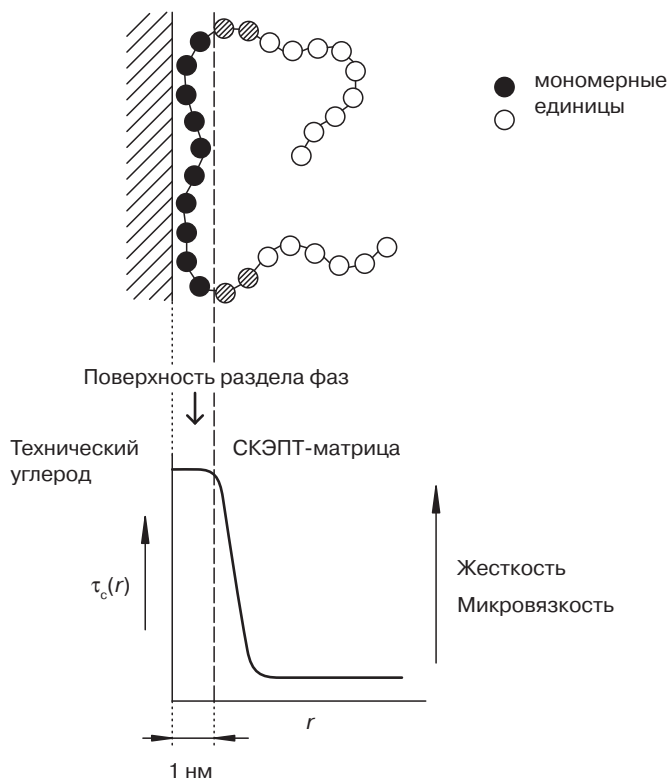


Рис. 5.2. Упрощенное графическое изображение цепочек СКЭПД на поверхности технического углерода. Мономерные единицы, обладающие низкой подвижностью на границе раздела фаз, и подвижные участки цепи за пределами границы раздела фаз изображены в виде закрашенных и незакрашенных точек соответственно (заимствовано из литературы [27])

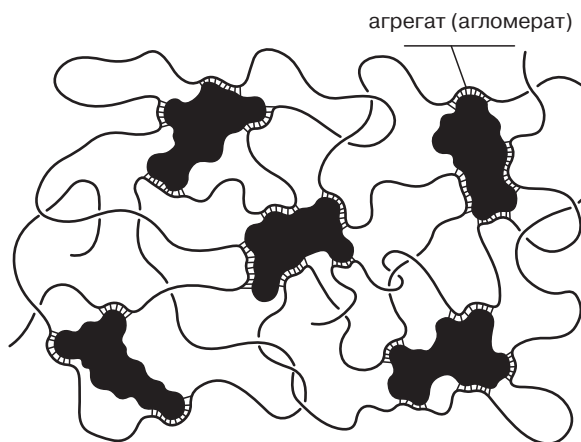


Рис. 5.3. Схематическое изображение структуры физической сетки эластомера, наполненного техническим углеродом (заимствовано из литературы [27])

5.4. Морфология композитов

Морфология вулканизата СКЭПД, содержащего различные количества технического углерода (10–50 масс. ч. на сто частей эластомера) оценивалась с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микрофотографии вулканизата представлены на рис. 5.4 [32]; микрофотографии вулканизата, наполненного небольшим количеством технического углерода (10 масс. ч), полученные с помощью СЭМ — на рис. 5.4, *а*. Из рисунка видно, что между плотно упакованными, широкими и практически параллельными пучками или кластерами СКЭПД-матрицы образуется пространство с диспергированной фазой технического углерода. При увеличении количества введенного технического углерода свыше диапазона концентраций перколяции (порядка 20–35 масс. ч. или несколько выше) распределение фазы технического углерода становится более однородным благодаря разрушению параллельных пучков или кластеров СКЭПД-фазы до более мелких скоплений частиц технического углерода. При увеличении количества введенного технического углерода свыше значений концентрации перколяции частиц наблюдается образование морфологии системы наполнитель–матрица с двумя непрерывными фазами (рис. 5.4, *б* и *в*). При введении технического углерода в количестве, значительно превышающем значение концентраций перколяции (50 масс. ч.), наблюдается взаимопроникновение поверхностей раздела фаз и их перекрывание (рис. 5.4, *г*).

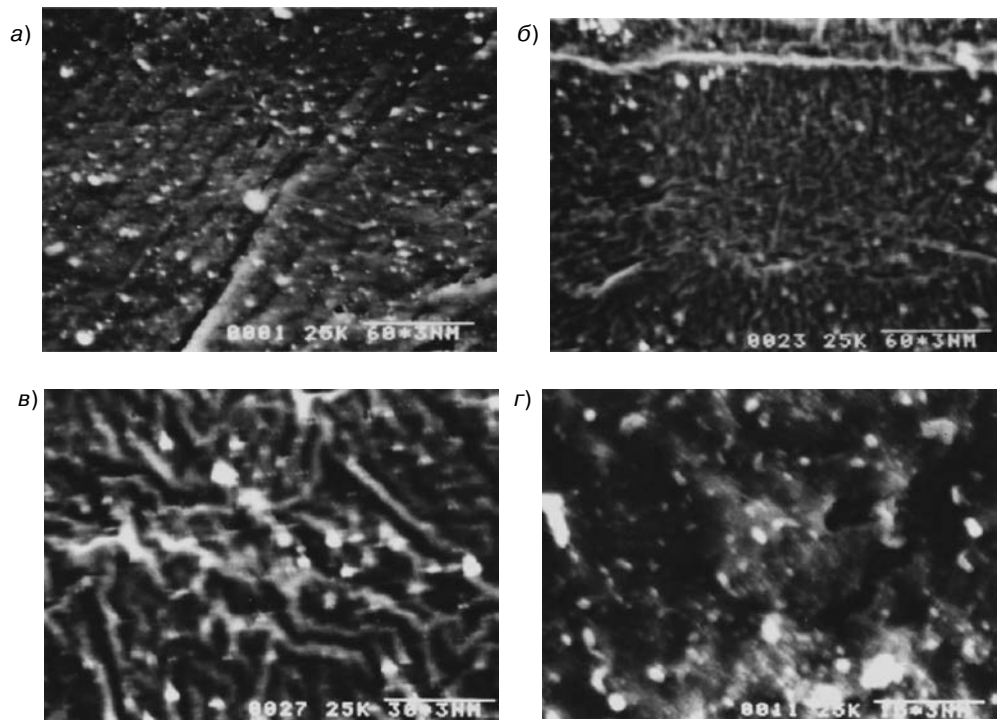


Рис. 5.4. Микрофотографии вулканизата СКЭПД, содержащего технический углерод в количестве 10 масс. ч. (*а*), 20 масс. ч. (*б*), 35 масс. ч. (*в*) и 50 масс. ч. (*г*), полученные методом сканирующей электронной микроскопии (заимствовано из литературы [32])

5.5. Механические и вязкоупругие свойства композитов

5.5.1. Механические свойства

По результатам исследований, проведенных Бантжес и его сотрудниками [33], было установлено, что механические свойства СКЭПД, наполненного техническим углеродом, в процессе многостадийной пероксидной вулканизации значительно изменяются. При этом при использовании подобного метода вулканизации каучука наблюдается снижение значения относительного удлинения при разрыве, однако значение предела прочности при растяжении увеличивается. Компаунд, обработанный пероксидом, в количестве 1,0 масс. ч., и под действием 300%-ной нагрузки (давления) на втором этапе вулканизации характеризуется такими же механическими свойствами, как и компаунд, обработанный пероксидом, в количестве 7,0 масс. ч., но без приложения нагрузки в процессе вулканизации. Также были проведены исследования влияния введения различных количеств сверхпроводящего технического углерода на определенные физические и механические свойства вулканизата компаунда на основе СКЭПД [23]. Увеличение количества введенного технического углерода вызывает монотонное возрастание плотности и твердости композита (рис. 5.5), а также величины предела прочности при растяжении. При этом прослеживается тенденция к стабилизации значений этих параметров при введении наполнителя в количестве свыше 40 масс. ч. на сто частей полимерного материала.

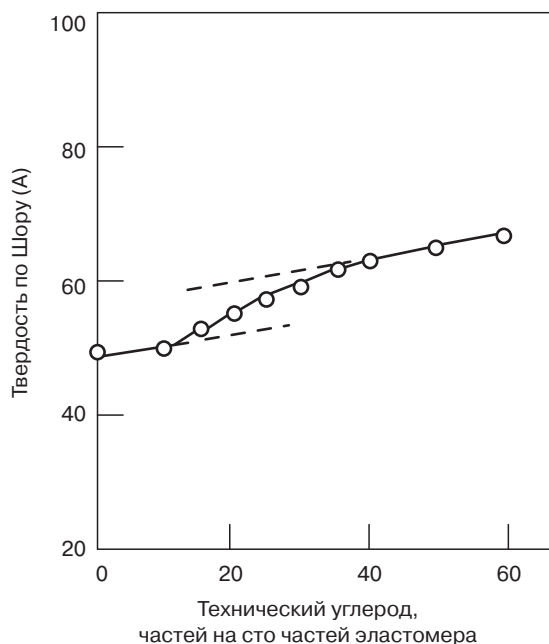


Рис. 5.5. Кривая зависимости величины твердости по Шору (А) от количества введенного электропроводящего технического углерода (частей на сто частей эластомера) при температуре 25 °С для вулканизата СКЭПД (заимствовано из литературы [32])

Однако величина относительного удлинения при разрыве исходных вулканизатов СКЭПД достигает своего максимального значения при введении технического углерода в количестве 20 масс. ч. В литературе приводятся результаты определения механических характеристик модифицированного *in situ* (т. е. путем непосредственной обработки) вулканизата СКЭПД, наполненного техническим углеродом, подвергнутого обработке ненасыщенными жирными кислотами [34]. Введение ненасыщенных жирных кислот, содержащих гидроксильные группы, оказывает очевидное воздействие на свойства вулканизата СКЭПД. При увеличении количества вводимой ненасыщенной жирной кислоты, содержащей гидроксильные группы, наблюдается медленное уменьшение модуля упругости при величине относительного удлинения в 300%, при этом для предела прочности при растяжении и прочности на разрыв характерна обратная тенденция. При определенных условиях относительное удлинение при разрыве достигает своего максимального значения, что объясняется увеличением концентрации ненасыщенной жирной кислоты, содержащей гидроксильные группы. При введении ненасыщенных жирных кислот, содержащих гидроксильные группы, усталостные свойства при изгибе композитов существенно возрастают. Также учеными были проведены экспериментальные исследования и теоретическое прогнозирование механических свойств эластомера СКЭПД, армированного углеродными волокнами [35]. Материальные константы испытываемых материалов определялись из кривой напряжение–деформация (деформационная кривая), построенной по экспериментальным данным при сниженной нагрузке, и сравнивались с данными, полученными из обратной кривой нагрузка–удлинение (рис. 5.6). Результаты исследований указывают на то, что для армированного эластомера СКЭПД характерна линейная зависимость деформации испытываемых образцов от напряжения при простых условиях нагружения. Для математического представления функции энергии деформации, описываемой кривой напряжение–деформация, построенной по экспериментальным данным, учеными использовалось уравнение Огдена [35, 36]:

$$W = \sum_{j=1}^M \mu_j \sum_{i=1}^3 \frac{(\lambda_i^j - 1)}{\alpha_j} \quad (5.1)$$

где W — функция энергии деформации; M — параметр, который используется для обозначения количества членов ряда; λ — кратность растяжения; $i, j = 1, 2, 3$ до 6, при этом $i \neq j$.

Учеными были проведены также исследования физико-химических свойств образцов эластомера СКЭПД, наполненного полуусиливающей печной сажей [37]. Результаты исследований указывают на то, что с возрастанием количества введенной ПУП значение предела прочности при растяжении увеличивается, а значение относительного удлинения при разрыве — уменьшается. Введение в состав цинксодержащего сульфонированного СКЭПД высокоабразивной печной сажи приводит к улучшению таких характеристик композита, как твердость, модуль упругости, прочность при разрыве, величина гистерезиса, а также абразивная стойкость [38]. Введение наполнителя способствует более эффективному сохранению деформационно-прочностных свойств полимера при повышенных температурах, однако значение предела прочности при растяжении армированного полимера при комнатной температуре практически соответствует значению

предела прочности при растяжении ненаполненного полимера. Введение технического углерода в состав цинксодержащего сульфонированного СКЭПД приводит к увеличению прочности физических поперечных связей, обусловленных образованием ионных агрегатов, что, в свою очередь, приводит к увеличению прочностных свойств композита при повышенных температурах. Поэтому при увеличении количества введенного наполнителя значения остаточной деформации при растяжении постепенно уменьшаются. Введение технического углерода в состав СКЭПД приводит к увеличению деформационно-прочностных свойств материала при комнатной температуре, что объясняется слабым взаимодействием между частицами наполнителя и эластомером. Однако результаты исследований указывают на то, что при воздействии более высоких температур наблюдается резкое снижение свойств композита. Подобные результаты противоречат данным, полученным при исследовании цинксодержащего сульфонированного СКЭПД, наполненного техническим углеродом.

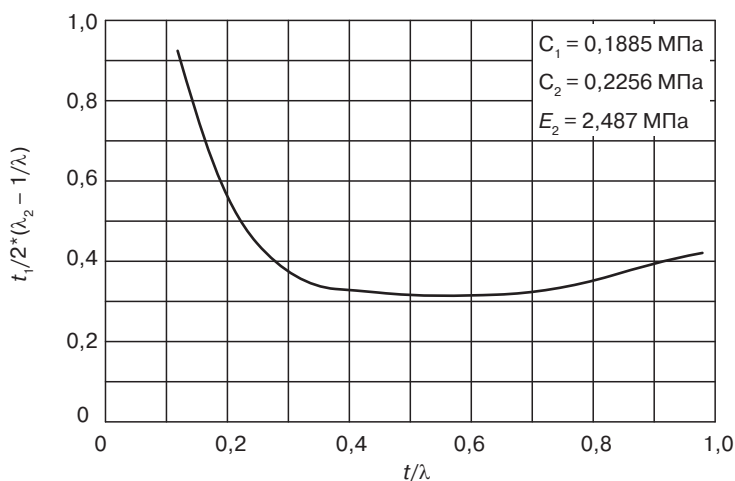


Рис. 5.6. Зависимость снижения напряжения от деформации образцов СКЭПД, наполненных техническим углеродом (заимствовано из литературы [35])

Улучшение значений прочности на разрыв объясняется изменением механизма разрыва образцов, а также узловым раздиrom образцов. Повышение величины гистерезиса при введении наполнителя обуславливается наличием дополнительных механизмов диссипации энергии, в том числе за счет движения частиц наполнителя, расщепления или разрушения цепочек эластомера, а также выпотеванием добавок при повышенных температурах.

5.5.2. Вязкоупругие свойства

Эластомеры представляют собой сложные вязкоупругие материалы, механические характеристики которых в большой степени зависят от метода нагружения, особенностей воздействия нагрузок, а также их длительности (частоты) и температуры [39, 40]. Как правило, вязкоупругая релаксация полимерных материалов при определенной температуре растягивается на несколько десятилетий (по временной или частотной шкале).

На основании принципа суперпозиции времени и температуры можно измерить вязкоупругие свойства полимерной системы при различных значениях температуры за определенный период времени или при определенной частоте воздействия нагрузок. Эберхард и его сотрудники [41] изучили влияние наличия в материале пор на динамические механические свойства резин при сжатии. Результаты исследований указывают на то, что зависимость напряжение–деформация для пористых образцов резины имеет нелинейный характер, т. е. динамические свойства образцов зависят от условий испытаний. Значения динамического модуля упругости и модуля потерь, а также $\text{tg}\delta$ (тангенс угла потерь) зависят от степени пористости материала. Значение модуля потерь возрастает при более высоких уровнях деформации пористого материала, при этом динамический модуль упругости изменяется вследствие снижения прочности образца. Результаты определения динамических свойств образцов согласуются с данными, полученными при исследовании пористых и сплошных (компактных) образцов на флексометре. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наличие пор в материале приводит к снижению срока эксплуатации изделий из резины, поскольку они выступают в роли концентраторов напряжений, вызывающих разрушение материала и изделия, а не приводят к улучшению его динамических свойств.

Учеными были проведены исследования вязкоупругих свойств резин и СКЭПД, в состав которого введено большое количество технического углерода 138 [42], в зависимости от времени, температуры, деформации и частоты воздействия нагрузки. В результате определения релаксации относительной деформации при растяжении и восстановлении системы на основе резины была выявлена зависимость этих параметров от времени, при этом было выявлено, что такие параметры не зависят от деформации (нагрузки). При этом системы на основе резин, в состав которых вводились наполнители, характеризуются наличием зависимости их свойств и от времени нагружения, и от величины приложенной нагрузки. Спектр времени релаксации систем, содержащих наполнители, отражает нелинейное вязкоупругое поведение подобных систем. При введении больших количеств технического углерода в состав эластомера частицы наполнителя формируют в структуре матрицы сетку, что в значительной степени способствуют более интенсивной релаксации напряжений. При проведении краткосрочных испытаний исследуется одновременное влияние температуры и длительности воздействия нагрузки на систему, содержащую наполнитель. Агрегаты наполнителя адсорбируют часть молекулярных цепочек эластомера между и внутри агломератов (представляющих собой скопления агрегатов частиц), что приводит к изолированию и снижению подвижности некоторых участков цепочек матрицы.

Также ученые изучили влияние системы вулканизации и плотности сшивки полимера (густоты поперечных связей) на зависящие от величины деформации изотермические динамические механические свойства СКЭПД, наполненного техническим углеродом [43]. Полученные результаты объясняются с точки зрения концепции взаимодействия между частицами наполнителя и полимера, а также притяжения агрегатами наполнителя полимерных цепочек в пространство между ними. Динамические механические свойства эластомеров, содержащих наполнители полимерной и непolyмерной природы, описаны с использованием механистических моделей [44]. Для двухкомпонентной последовательной модели были получены уравнения, позволяющие спрогнозировать индивидуальные напряжения в каждой фазе композита,

значения которых проверены за счет изменения параметров. С помощью значения модуля потерь и квадрата амплитуды динамического напряжения на каждой фазе можно рассчитать величину гистерезиса на каждом участке композита. На основании предположения о том, что эталонный гистерезис представляет собой среднее значение отдельных составляющих гистерезиса, может быть спрогнозирована величина потерь энергии за один цикл работы последовательной механистической модели. Такой подход может быть использован и для создания двухкомпонентной параллельной модели.

5.6. Реологические свойства

Реологические свойства и характеристики потока эластомера, наполненного техническим углеродом, имеют большое значение при составлении резиновых смесей, а также в промышленности переработки эластомеров. Такие армирующие наполнители позволяют увеличить вязкость расплава [45, 46] со значительным увеличением тиксотропных свойств [47, 48]; снизить продольную усадку экструдированного потока и деформацию экструдата [49] эластомерных компаундов. Ли [50] в ходе своих исследований определил значения сдвиговой вязкости, ползучести и константы скорости сдвига для компаунда на основе СКЭПД, с объемной долей наполнителя 0,20 при температуре 100 °С (при использовании в качестве наполнителя частиц технического углерода и других материалов). Для всех компаундов было выявлено увеличение значения предела текучести и вязкости. Мюллер [51] исследовал в своей работе влияние изменения температурных условий на долговременные свойства резин, наполненных техническим углеродом. Результаты исследований указывают на то, что ползучесть при сдвиге и процессы релаксации СКЭПД-каучука, наполненного техническим углеродом и использованного в качестве антифрикционного материала, с увеличением температуры постепенно возрастают. Напротив, воздействие низких температур или кристаллизация при температурах ниже 0 °С приводит к ограничению или прекращению восстановления эластических свойств материала. Учеными были изучены реологические свойства СКЭПД-компаундов в процессе экструзии при введении вспенивающих добавок [52]. При возрастании скорости сдвига наблюдается увеличение кажущегося напряжения сдвига. Напротив, результаты исследований указывают на то, что значения кажущегося напряжения сдвига снижаются при введении вспенивающих добавок как для обычной резины, так и для компаундов, наполненных техническим углеродом. При этом наблюдается значительное снижение деформации и вязкости композита при введении вспенивающих добавок в присутствии вулканизирующих агентов по сравнению с использованием вспенивающих добавок без введения вулканизирующих агентов (отверждающих агентов). Кроме того, коэффициент снижения вязкости (КСВ) уменьшается при введении вспенивающих добавок, снижении скорости сдвига и температуры (рис. 5.7). Только на основании значения КСВ можно спрогнозировать вязкость смеси компаунда на основе СКЭПД и вспенивающей добавки с получением информации о вязкости первичного компаунда при необходимой скорости сдвига и температуре.

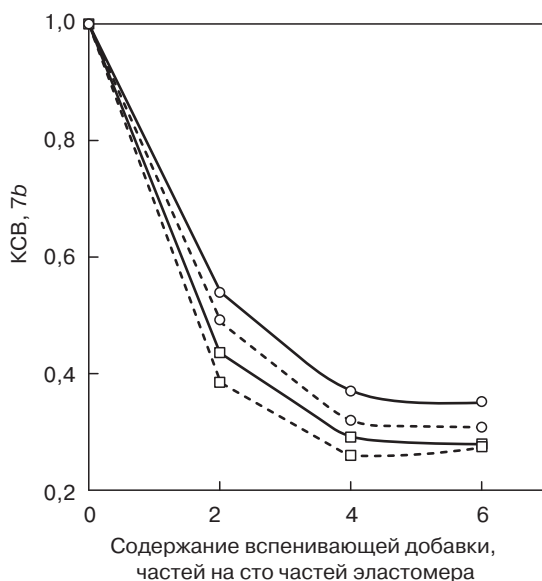


Рис. 5.7. Коэффициент снижения вязкости (КСВ) при различных скоростях сдвига в компаундах, наполненных техническим углеродом и содержащих вспенивающие добавки, при различной длительности цикла экструзии и в отсутствии вулканизирующих агентов при температуре 140 °С: (—) 3 мин; (---) 6 мин; (○) 3,074 с⁻¹; (□) 23,055 с⁻¹ (заимствовано из литературы [52])

Учеными проведены исследования влияния введения различных количеств сверхпроводящего технического углерода на реологические свойства расплава и релаксационные свойства системы на основе СКЭПД при температурах 190 и 200 °С [53]. Результаты исследований указывают на то, что расплав как ненаполненного СКЭПД, так и СКЭПД, содержащего технический углерод, характеризуется псевдопластическими свойствами или сдвиговым течением, сопровождающимся уменьшением вязкости (рис. 5.8). Увеличение количества вводимого технического углерода вызывает монотонное возрастание псевдопластических свойств СКЭПД. Введение еще больших количеств технического углерода приводит к снижению значения скорости сдвига, вызывающей разрушение образца (D_r) (рис. 5.9) и падению величины гистерезиса сдвига ниже значения предела прочности (т. е. значения, при котором происходит разрушение образца). Однако с увеличением количества введенного наполнителя наблюдается увеличение других реологических параметров, в том числе предельной вязкости сдвига (η_L), вязкости сдвига, вызывающей разрушение образца (η_r), предела текучести (τ_0) и времени релаксации (τ_R). Изменение параметров различных реологических свойств при увеличении количества вводимого технического углерода в большинстве случаев обусловлено образованием скоплений частиц наполнителя, что, в конечном счете, приводит к формированию сетки из частиц наполнителя в матрице полимера. Технический углерод вызывает структурные изменения сегментов цепочек эластомера в основном за счет физических взаимодействий, представляющих собой заполнение пор в матрице эластомера частицами наполнителя, а также, в некоторой степени, за счет протекания химических взаимодействий между молекулами или сегментами

цепочек эластомера с функциональными группами на поверхности частиц технического углерода, присутствующими на них в следовых количествах.

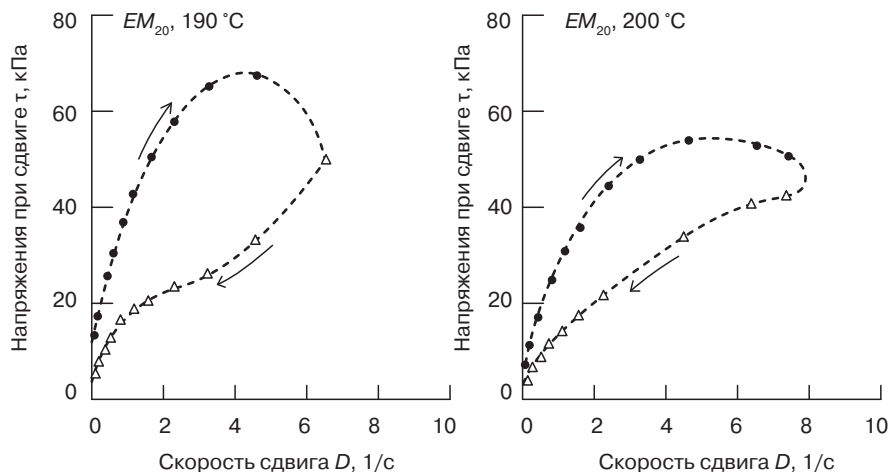


Рис. 5.8. Тиксотропный характер компаунда на основе СКЭПД, наполненного частицами проводящего технического углерода, при температурах 190 и 200 °С: кривые, представляющие собой зависимость напряжения при сдвиге от приложенной скорости сдвига в циклах с воздействием сдвиговых напряжений и без приложения таких напряжений (заимствовано из литературы [53])

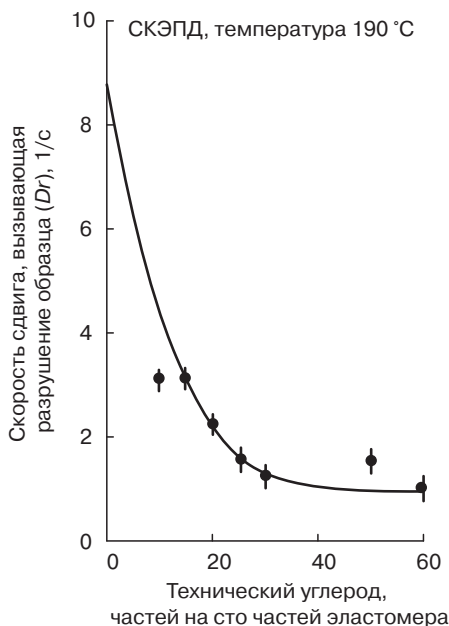


Рис. 5.9. Влияние введения различных количеств частиц электропроводящего технического углерода на скорость сдвига, вызывающую разрушение образца (D_r) для СКЭПД при температуре 190 °С (заимствовано из литературы [53])

5.7. Свойства электропроводности

Электропроводность композитов на основе полимера и технического углерода зависит от размера частиц технического углерода, его структуры, наличия пор и низкого содержания летучих веществ в составе наполнителя. Свойства электропроводности технического углерода в большинстве случаев определяются структурой и/или наличием пор; эти параметры могут быть оценены по величине абсорбции (поглощения) дибутилфталата (АДФФ) [55], позволяющей определить структуру агрегатов технического углерода. Как правило, высокое поглощение дибутилфталата свидетельствует о высокой упорядоченности структуры и насыпной плотности частиц технического углерода, что приводит к увеличению их электропроводных свойств [56]. Высокая упорядоченность структуры обусловлена образованием агломератов частиц технического углерода, включающих более 200 частиц [57]. СКЭПД широко используется для изготовления различных электротехнических изделий благодаря очень высокой электропроводности, сохранению упругости в широком диапазоне температур, а также устойчивости к действию влаги и атмосферных факторов [58]. С целью изучения диэлектрических свойств эластомеров они подвергаются вулканизации токами сверхвысокой частоты [59, 60]. Ганчев и его сотрудники [61] использовали в своих исследованиях короткозамкнутый волновод, полностью заполненный образцом, измеряя комплексную диэлектрическую постоянную компаундов на основе эластомера [61]. Было проведено исследование влияния содержания технического углерода на свойства эластомера. Результаты исследований указывают на то, что с увеличением содержания технического углерода диэлектрическая постоянная возрастает при всех частотах. При увеличении частоты амплитуда колебаний значений диэлектрической постоянной постепенно снижается. В результате исследований было также выявлено, что при возрастании процентного содержания технического углерода увеличиваются действительные и мнимые части диэлектрической постоянной резины.

Учеными была проведена оценка влияния отверждающих агентов на необработанные резиновые компаунды, содержащие различное количество (в процентах) технического углерода. Результаты исследований указывают на то, что при небольшом содержании отверждающих агентов определение диэлектрических постоянных является вполне возможным. С понижением частоты возрастает чувствительность определения величины параметров. Также в литературе имеются данные об использовании спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) для исследования анодных свойств электропроводных полимерных композитов на основе СКЭПД и смеси технического углерода, предназначенных для использования в качестве катодной защиты [62]. Эластомерные полимерные аноды являются относительно новым типом материалов, которые используются в системах катодной защиты наложенным током. Они также могут использоваться для защиты железобетонных конструкций и подземных стальных трубопроводов (инженерных сетей). Продолжительность их эксплуатации, по прогнозу, составляет 10 лет и может достигать 25 лет. Однако имеются также данные о повреждении материалов, вызванные чрезмерной высокой локальной плотностью тока [63, 64]. Результаты исследований указывают на то, что в композитах с низким содержанием технического углерода происходит увеличение сопротивления потока анодного тока [62]. Таким образом, целесообразно вводить в материалы большие количества электропроводного технического углерода. Напротив, введение слишком больших количеств технического углерода

приводит к ухудшению технологических свойств полимерной смеси. Для композитов, наполненных таким типом технического углерода, было установлено, что частичная стабильность анодной реакции существенно не изменяется. Однако электрические свойства анода, выраженные в виде увеличения сопротивления полимерного слоя, могут ухудшиться, в особенности непосредственно в зоне контакта с электролитической средой. При этом такое ухудшение проявляется в более высокой степени в случае низкого содержания технического углерода в композите и высокой плотности поляризующего тока. Метод СЭИ позволяет за короткий срок разработать новые композиты, содержащие модифицированные электропроводные компоненты, облегчает выделение кислорода или хлора и предотвращает протекание процессов окисления. Благодаря этому можно получить композиты, характеризующиеся более высокой анодной стабильностью и более низкой восприимчивостью к высокой токовой нагрузке, и при этом такой метод оказывает благотворное действие на систему катодной защиты с полимерным анодом.

Результаты определения электропроводности и диэлектрической постоянной СКЭПД, содержащего наполнитель, позволили установить, что значение концентрации перколяции при введении электропроводного технического углерода составляет 15–30 масс. ч. [32]. Изменения напряжения (V) при увеличении силы тока (I), действующего на вулканизат СКЭПД, наполненный техническим углеродом, при различных температурах, как правило, свидетельствует об омическом характере свойств композита под действием тока, превышающего критические значения. При превышении значений критического тока ($I_{кр}$) увеличение напряжения не зависит от дальнейшего увеличения тока. Таким образом, вулканизат, не содержащий наполнитель, проявляет неомический характер $I > I_{кр}$. Коэффициент экранирования (КЭ) электромагнитных помех (ЭМП), как правило, возрастает при увеличении содержания технического углерода. Процесс вулканизации приводит к значительному увеличению значения КЭ ЭМП компаундов, содержащих наполнители.

Учеными были проведены исследования, направленные на изучение влияния введения тригидрат алюминия (ТГА) и технического углерода на стойкость к образованию токопроводящих следов СКЭПД-компаундов [65]. Стойкость к образованию токопроводящих следов и устойчивость к эрозии компаундов на основе СКЭПД/ТГА значительно возрастает с увеличением содержания ТГА в составе компаунда. Введение технического углерода в количестве свыше 1,5 масс. ч. оказывает положительное влияние на увеличение стойкости к образованию токопроводящих следов до и после воздействия на образцы атмосферных факторов, смоделированных с использованием УФ-лампы спектра В. Это может быть объяснено тем, что введение углерода обеспечивает более линейное распределение напряжения, т. е. вызывает уменьшение концентрации электрического поля, обусловленное электропроводными свойствами технического углерода.

Также учеными были изучены эффекты положительного температурного коэффициента (ПТК), свойственные композитам на основе полукристаллического и аморфного СКЭПД, наполненного техническим углеродом [66]. Результаты исследований композита на основе полукристаллического СКЭПД и технического углерода выявили наличие незначительного эффекта ПТК при выраженном эффекте отрицательного температурного коэффициента (ОТК), при этом для композитов на основе аморфного СКЭПД и технического углерода характерен только ОТК. Однако при воздействии гамма-излучения наблюдается не только подавление эффекта ОТК, но и появление интенсивного

эффекта ПТК. Интенсивность ПТК составляет около шести порядков магнитуды даже для композита на основе аморфного СКЭПД и технического углерода, при этом значение температуры перехода ПТК с увеличением дозы облучения постепенно снижается. Также в литературе приводится информация о получении новых терморезисторов на основе композитов СКЭПД/карбид титана (TiC), характеризующихся новыми двойными отрицательными и положительными температурными коэффициентами проводимости (ОТКП/ПТКП) [67]. В состав композитов на основе СКЭПД, наполненных высокоабразивной печной сажей с содержанием 50 масс. ч., в процессе исследований вводился также карбид титана в различных концентрациях. На рис. 5.10 показано влияние содержания карбида титана на электропроводность композитов на основе СКЭПД. Результаты исследований указывают на то, что электропроводность композита незначительно возрастает при введении карбида титана в количестве до 40 масс. ч., при этом после достижения порога проникновения частиц наблюдается резкое увеличение электропроводности композита. При низком содержании технического углерода (высокоабразивной печной сажи) проводящие частицы свободно распределяются в матрице эластомера и между частицами (представляющими собой проводящую среду) образуются достаточно большие расстояния непроводящей среды (эластомера), которая препятствует протеканию тока подвижных носителей заряда через матрицу эластомера, что также приводит к снижению электропроводности композита. В диапазоне концентраций проникновения (20–50 масс. ч.) возрастает концентрация проводящих частиц и наблюдается сокращение расстояния между проводящими частицами. При превышении таких концентраций наблюдается резкое увеличение электропроводных свойств композита. Электрические свойства композитов на основе СКЭПД в большой степени зависят от содержания карбида титана, а также прыжковой электропроводности и свойств полупроводника *p*-типа. Влияние содержания карбида титана на интенсивность ОТКП и ПТКП показано в табл. 5.3. Значения ОТКП и ПТКП возрастают с увеличением содержания карбида титана, т. е. карбид титана вызывает увеличение степени упорядоченности и/или структурирования эластомерной матрицы. На основании таких данных можно прийти к заключению, что композиты на основе СКЭПД и карбида титана представляют собой хорошие термостаты ОТКП и ПТКП и полезны для практического использования. Значение диэлектрической постоянной линейно возрастает с увеличением температуры, без каких-либо существенных изменений свойств композитов. Введение карбида титана TiC приводит к улучшению термической стабильности и микроструктуры эластомерной матрицы.

Таблица 5.3. Значения интенсивностей ОТКП и ПТКП

Пример обозначения ¹	ОТКП, 10 ³ /°C	ПТКП, 10 ³ /°C
F0	–5,2436	5,002
F5	–6,7430	5,6754
F10	–1,7771	6,5432
F15	–8,7498	7,9876
F20	–9,2636	8,7980

Заимствовано из литературы [67].

¹ Значения 0, 5, 10, 15 и 20 отражают содержание карбида титана TiC в композите соответственно

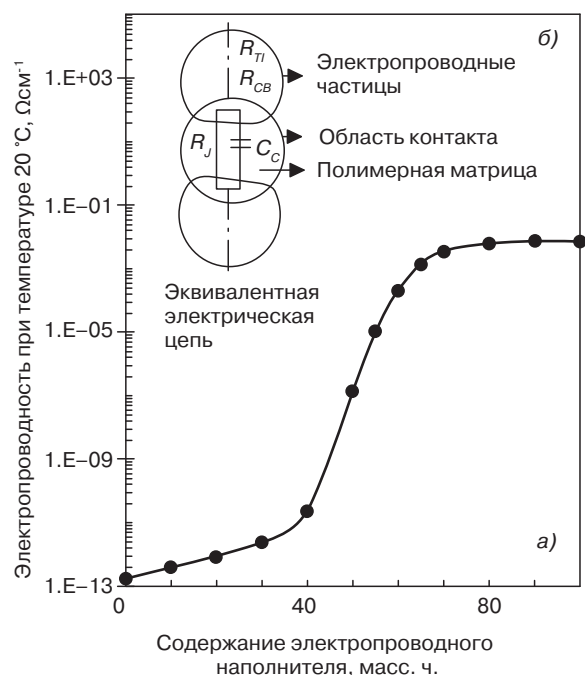


Рис. 5.10. Отображение влияния содержания карбида титана TiC на электропроводность композита на основе СКЭПД при комнатной температуре (а) и эквивалентную резистивно-емкостную цепь в области контакта электропроводных частиц в композите на основе СКЭПД (б) (заимствовано из литературы [67])

до 20 масс. ч., при этом наблюдается улучшение стойкости к образованию токопроводящих следов при введении наполнителя в количестве до 10 масс. ч. Низкие диэлектрические свойства композитов, наполненных XC-72 и ВИСС, обусловлены высокой концентрацией окисленных групп на их поверхности, в том числе групп бензохинона ($-\text{O}$), фенола ($-\text{OH}$), карбоновых кислот ($-\text{COOH}$) и органического ангидрида (лактона) ($-\text{COO}-$) [55], что повышает вероятность накопления на поверхности материала заряда статического электричества и повышению полярности материала. Введение ПУП сажи в количестве до 1,5 масс. ч. оказывает положительное влияние на его свойства и вызывает улучшение стойкости к образованию токопроводящих следов и устойчивости к действию атмосферных факторов. Увеличение стойкости к образованию токопроводящих следов может быть обусловлено тем, что электропроводность технического углерода препятствует образованию электрического поля, что приводит к линейному распределению напряжения в процессе проведения испытаний на образование токопроводящих следов. Таким образом, при введении небольших количеств технического углерода улучшаются стойкость к образованию токопроводящих следов и устойчивость материала к эрозии.

К другим электропроводным наполнителям (помимо технического углерода) относятся углеродные и графитовые волокна, частицы неорганических оксидов

Забики и Адлер [67] изучили влияние различных типов технического углерода на диэлектрические свойства композитов. Результаты их исследований указывают на то, что увеличение концентрации технического углерода (технического углерода XC-72 и высокоизносостойкой печной сажи (ВИСС)) в композитах на основе СКЭПД вызывает увеличение их предела прочности при растяжении, снижает диэлектрические свойства и стойкость к образованию токопроводящих следов. Для образцов, наполненных быстро шприцуемой печной сажой (БПС) и ПУП сажей, наблюдается медленное увеличение предела прочности при растяжении и медленное снижение диэлектрических свойств при увеличении концентрации технического углерода. Механические и диэлектрические свойства СКЭПД, наполненного среднеобрабатываемой (СО) печной сажой, не изменяются при введении наполнителя в количестве

с металлическим покрытием и металлический порошок. Однако наиболее часто в качестве наполнителя эластомеров используется все же технический углерод. Введение технического углерода не только позволяет улучшить степень электропроводности материала, но также способствует увеличению прочностных свойств эластомерной матрицы. Однако в большинстве случаев высокая электропроводность материалов имеет первостепенное значение, а механические свойства системы отводятся на второй план. Короткие углеродные волокна (КУВ) представляют собой электропроводный наполнитель, применение которого является более предпочтительным по сравнению с использованием электропроводного технического углерода, поскольку введение их позволяет увеличить электропроводные свойства системы при более низком содержании введенного наполнителя. Эластомерные композиты, наполненные КУВ характеризуются более высокой электропроводностью и пределом перколяции, который может достигаться при относительно более низком количестве введенного наполнителя по сравнению с использованием электропроводного технического углерода [69]. КУВ представляют собой длинные цепочки частиц технического углерода и образуют сплошную сеть из электропроводных частиц за счет агрегации коротких углеродных частиц в матрице эластомера.

Вследствие хрупкости углеродных волокон в процессе смешения с эластомером и переработки они измельчаются, при этом степень разрушения волокон возрастает с увеличением вязкости матрицы и количества введенных волокон. Степень армирующего действия, обеспечиваемого введением КУВ, является низкой из-за плохого взаимодействия между наполнителем и эластомерной матрицей, а также крупного размера частиц КУВ.

5.8. Особенности старения композитов

Очень серьезным недостатком полимерных материалов является их склонность к старению и деструкции при долгосрочной эксплуатации, в особенности в тех случаях, когда полимерное изделие эксплуатируется в суровых условиях окружающей среды. Для определения условий старения полимерных материалов проводов и кабелей используются различные методы, в том числе определение предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве [70]; плотности [71]; периода индукции окисления, с помощью дифференциального сканирующего калориметра за счет наблюдения за экзотермическим пиком, который возникает в изотермической среде [72]; модуля упругости с помощью индентора (по величине упругого вдавливания) [73]. Результаты недавних исследований указывают на то, что микроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) может быть успешно использована для изучения особенностей старения композитов на основе СКЭПД и технического углерода [74]. Профиль окисления, полученный по результатам исследований старения, проводимых при температуре 70 °С в течение 4, 8 и 9 дней, представлен на рис. 5.11. По истечении 4 дней экспозиции следы окисления материалов были обнаружены только на поверхности образцов с шириной поврежденных

участков около 0,05 единиц, что соответствует чуть более 0,1 мм. Спустя 8 дней экспозиции следы окисления материалов были выявлены на двух сторонах образцов с размерами поврежденных участков около 0,25 единиц. Это соответствует общему повреждению обеих сторон образца приблизительно на 0,6 мм, вызванному протеканием процессов окисления. Профиль окисления при экспозиции в течение 9 дней несколько отличается от профиля при экспозиции в течение 8 дней. Вид профиля окисления свидетельствует о том, что окисление СКЭПД начинается сразу после расходования антиоксиданта и протекает на поверхности образца. Реакция протекает очень быстро при более высокой температуре, при этом распространение и скорость протекания реакции ограничивается скоростью процесса диффузии, что приводит к формированию U-образного профиля окисления. По результатам исследований Вонга и его сотрудников [75] было установлено, что определение удельного сопротивления может успешно использоваться в качестве неразрушающего метода контроля процессов старения композитов на основе СКЭПД. Результаты исследований указывают на то, что изменение удельного сопротивления композитов на основе СКЭП, наполненных техническим углеродом, имеет максимальное значение при протекании механического разрушения структуры. На рис. 5.12 показано влияние продолжительности испытаний на старение на изменение удельного сопротивления, объемной усадки, изменение объемной доли технического углерода и изменение плотности СКЭП составляющей композита. Результаты анализа изменения массы и плотности указывают на то, что снижение удельного сопротивления обусловлено увеличением объемной доли электропроводящего технического углерода, вызванного потерей массы полимерной матрицы и усадкой образца вследствие протекания процессов термического старения.

5.9. Области применения композитов

Результаты исследований указывают на то, что эластомер СКЭПД, наполненный техническим углеродом, может быть использован в качестве материала, экранирующего микроволновое излучение в диапазоне частот X [76]. Основной областью применения СКЭПД композитов является изготовление резиновых изделий, стойких к воздействию атмосферных факторов [77], а также различных уплотнений (герметизирующие прокладки), предохраняющих от воздействия атмосферных факторов [78]. Еще одной важной областью использования композитов на основе СКЭПД является производство резиновых пружин [79] и токопроводящих резин [80]. Эффект ОТКП композитов на основе СКЭПД может оказаться полезным для получения большого количества других типов изделий, например, самоуправляемых нагревательных элементов, предохранительных элементов для защиты от сверхтоков и различных датчиков [81, 82]. Эффект ПТКП может быть полезным для производства антистатических материалов, для защиты от электромагнитного излучения и для защиты электромагнитных устройств [32, 83]. Также такие композиты используются для получения усиленных резиновых соединений, в частности, для крепления стекол в строительных сооружениях и транспортных средствах.

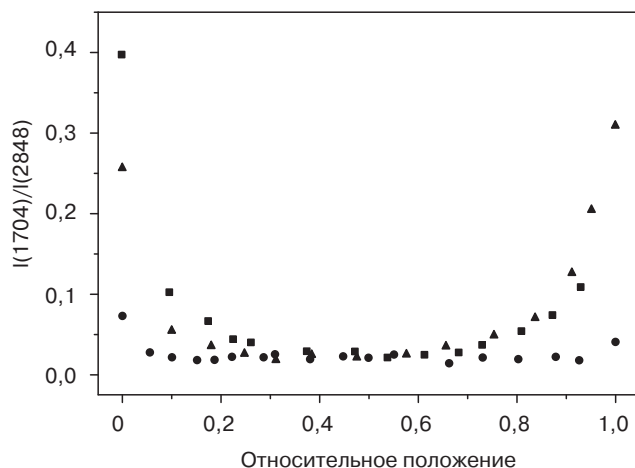


Рис. 5.11. Профили окисления СКЭПД при температуре 170 °C: (●) 4 дня; (▲) 8 дней; (■) 9 дней (заимствовано из литературы [74])

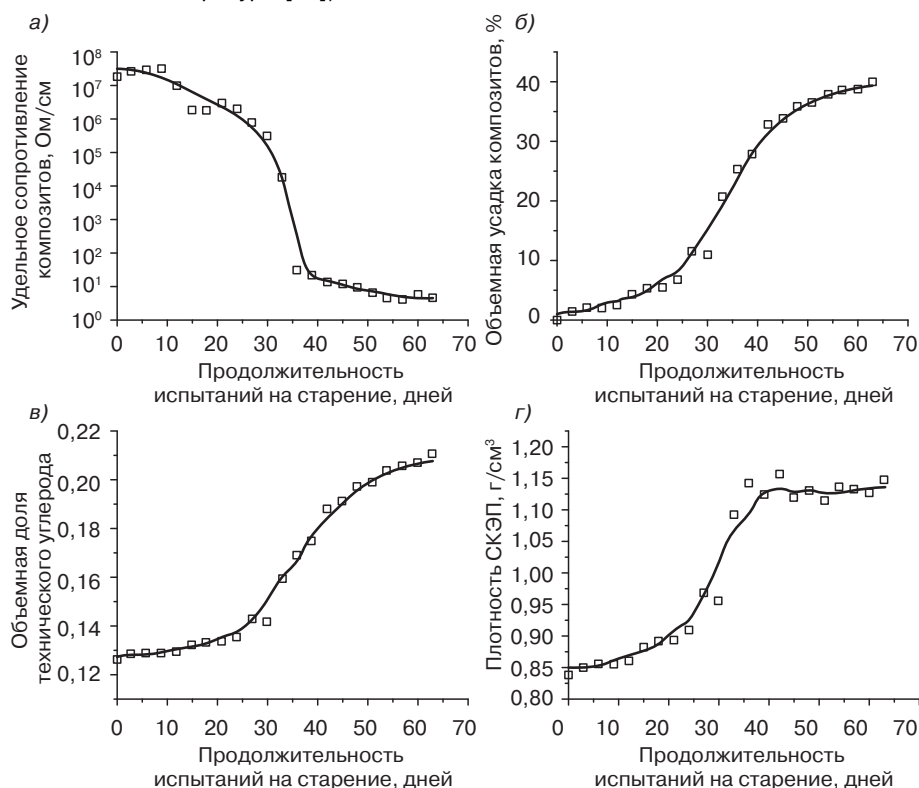


Рис. 5.12. Влияние продолжительности испытаний на старение 25 образцов технического углерода на изменение удельного сопротивления, объемной усадки, объемной доли технического углерода и плотности СКЭП составляющей композита (заимствовано из литературы [75])

5.10. Выводы

В настоящей главе представлен краткий обзор исследований в области получения композитов на основе СКЭПД, наполненного техническим углеродом. При этом в главе уделено внимание некоторым факторам, которые оказывают решающее влияние на свойства подобных композитов. Свойства композитов зависят от большого числа факторов, к которым относятся тип и размер частиц технического углерода, состав СКЭПД матрицы, взаимодействие между техническим углеродом и матрицей СКЭПД, а также морфология композита. Морфология композита неоднородна, поскольку количество введенного технического углерода превышает значения концентрации перколяции. Изменение параметров различных реологических свойств при увеличении количества вводимого технического углерода в большинстве случаев обусловлено образованием скоплений частиц наполнителя, что приводит к формированию сетки из частиц наполнителя в матрице полимера. Технический углерод и углерод, присутствующий в составе карбида титана, могут вводиться в матрицу СКЭПД в качестве электропроводных наполнителей. Наличие эффектов ОТКП и ПТКП позволяет использовать такие композиты при изготовлении различных изделий электротехнического назначения.

В заключение стоит отметить, что композиты на основе СКЭПД и технического углерода обладают большим потенциалом и представляют собой перспективную область исследований и в дальнейшем. Значительный прогресс в изучении подобных композиционных систем за последние годы свидетельствует о большом будущем подобных материалов.

Перечень условных обозначений

ТГА	Тригидрат алюминия
НПВО	Микроскопия нарушенного полного внутреннего отражения
ТУ	Технический углерод (сажа)
АДБФ	Адсорбция (поглощение) дибутилфталата
СЭИ	Спектроскопия электрохимического импеданса
ЭМП	Электромагнитные помехи
СКЭПД	Тройной сополимер этилена, пропилена и диена (этилен-пропилен-диеновый каучук)
БПС	Быстро шприцуемая печная сажа
ВАС	Высокоабразивная печная сажа
I	Ток
ВИСС	Высокоизносостойкая печная сажа
СО	Среднеобрабатываемая
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс
ОТКП	Отрицательный температурный коэффициент проводимости
ПИО	Период индукции окисления
ПТКП	Положительный температурный коэффициент проводимости
КУВ	Короткие углеродные волокна

КЭ	Коэффициент экранирования
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ППС	Полуусиливающая печная сажа
V	Напряжение
КСВ	Коэффициент снижения вязкости
D_r	Скорость сдвига, вызывающая разрушение образца
η_L	Предельная вязкость сдвига
η_r	Вязкость сдвига, вызывающая разрушение образца
τ_0	Предел текучести
τ_R	Время релаксации

Литература

1. H.R. Clauser, Industrial and Engineering Materials, McGraw-Hill, New York, 1975.
2. J.V. Masi, D.S. Dixon, and M. Avoux, in: Proceedings of IEEE International Symposium on EMC, IEEE, Atlanta, 1987, p. 183.
3. A.I. Medalia, Rubber Chem. Technol., 51, 437 (1978).
4. S. Wolff, in: Carbon Black Science and Technology, 2nd Edition, J.-B. Donnet, R. C. Bansal, and M.-J. Wang (eds.), Marcel Dekker, New York, 1993, p. 289.
5. M. Gerspacher, in: Carbon Black Science and Technology, 2nd edition, J.-B. Donnet, R.C. Bansal, and M.-J Wang (eds.), Marcel Dekker, New York, 1993, p. 377.
6. N.C. Das, T.K. Chaki, D. Khastgir, and A. Chakraborty, Adv. Polym. Technol., 20, 226 (2001).
7. D.M. Bigg, Polym. Eng. Sci., 19, 1188 (1979).
8. S. Lipatov, Y.P. Mayunyia, N.A. Gladireva, and Y.V. Lebedev, Polym. Sci. USSR, 25, 714 (1983).
9. R.H. Norman, Conductive Rubber and Plastics, Elsevier, London, 1970.
10. V.E. Grew, A Study of Electrically Conductive Polymers and their Applications, Yokogawa Shobo, 1970.
11. K. Kanamari, Japan Patent, 52-68437 (1977).
12. K. Kanamari, Int. Polym. Sci. Technol., 13(2), T47 (1991).
13. J. Regan, in: Polymer Plastic Technology and Engineering, Vol. 3, L. Natureman (ed.), Marcel Dekker, New York, p. 47.
14. D.M. Bigg, W. Merik, and D.E. Stutz, Polym. Test., 5, 169 (1985).
15. A. Sternfield, Mod. Plast. Int., 13(2), 48 (1982).
16. K. Kakizawa, Int. Polym. Sci. Technol., 13(2), T-40 (1986).
17. K. Kanamori, Int. Polym. Sci. Technol., 13(2), T-4 (1986).
18. P.A. Marsh, A.T. Voet, L.D. Price, and T.J. Mullens, Rubber Chem. Technol., 141, 344 (1968).
19. H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberge and G. Menges, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 6, Wiley, New York, 1986.
20. Y. Suzuki, M. Owaki, M. Mouri, N. Sato, H. Honda, and K. Nakashima, Toyota Tech. Rev., 48, 53 (1998).
21. E.K. Easterbrook and R.D. Allen, in: Rubber Technology, M. Morton (ed.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1987, p. 260.

22. E.E.B. Meuleman, B. Bosch, M.H.V. Mulder, and H. Strathmann, *AIChE J.*, 45, 2153 (1999).
23. C.C. Pereira, A.C. Habert, R. Nobrega, and C.P. Borges, *J. Membr. Sci.*, 138, 227 (1998).
24. R.Y.M. Huang, G.Y. Moon, and R. Pal, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 531 (2002).
25. A.G. Strong, *Elastomerics*, 116, 19 (1984).
26. R. Kidd, *Elastomerics*, 116, 37 (1984).
27. V.M. Litvinov and P.A.M. Steeman, *Macromolecules*, 32, 8476 (1999).
28. D. Raftery, B.F. Chmelka, in: *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 30, D. Fluck, G. Kosfeld and Seelig (eds.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994, p. 111.
29. K. Sperling-Ischinsky and W.S. Veeman, *J. Braz. Chem. Soc.*, 10, 299 (1999).
30. V.M. Litvinov, in: *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials*, Vol. II, N. Auner and J. Weis (eds.), VCH, Weinheim, 1996, p. 779.
31. V.J. McBrierty and J.C. Kenny, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 47, 342 (1994).
32. P. Ghosh and A. Chakrabarti, *Eur. Polym. J.*, 36, 1043 (2000).
33. J.L.M. Verschuren, R. Zeeman, L.V.D. Doss, and A. Bantjes, *Kuatsch. Gummi Kunst.*, 49, 336 (1996).
34. Q.-B. Jiang, D.-M. Jia, J. Yang, *Tanxingti*, 14, 25 (2004).
35. P.A. Kakavas, *Polym. Eng. Sci.*, 41, 589 (2001).
36. R.W. Ogden, *Proc. R. Soc. Lond.*, 326, 565 (1972).
37. A.F. Younan, A.M. Choneim, A.A.A. Tawfik, and K.N. Abd-El-Nour, *Polym. Degrda. Stabil.*, 49, 215 (1995).
38. T. Kurian, P.P. De, D. Khastgir, D.K. Tripathy, S.K. De, and D.G. Peiffer, *Polymer*, 36, 3875 (1995).
39. N.G. McCrum, B.E. Read, and G. Williams, *An elastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Wiley, New York, 1967.
40. J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymer*, 3rd edition, Wiley, New York, 1980.
41. A.I. Kasner and E.A. Meinecke, *Rubber Chem. Technol.*, 69, 223 (1996).
42. M.G. Makovic, N.K. Dutta, M. Dimopoulos, N.R. Choudhury, and J.G. Matisons, *Thermochim. Acta*, 357, 211 (2000).
43. C.S.S. Nambodiri and D.K. Tripathy, *Plasti. Rubber Comp. Proc. Appl.*, 17, 171 (1992).
44. J. Luthern, *Polymer*, 34, 4241 (1993).
45. J.L. White and J.W. Crowder, *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 1013 (1974).
46. S. Toki and J.L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 3171 (1982).
47. L. Mullins, *J. Phys. Colloid Chem.*, 54, 239 (1950).
48. Y. Suetsugu and J.L. White, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 114, 121 (1984).
49. J.L. Leblanc, *Rubber Chem. Technol.*, 54, 905 (1981).
50. L. Li, *Rubber Chem. Technol.*, 69, 628 (1996).
51. F.A. Muller, in: *Proceedings of the 5th Conference of the European Plastic Caoutch*, C. R., Vol. 2, pp. D17-1-D17-3 (1978).
52. K.Ch. Guriya, A.K. Bhattachariya, and D.K. Tripathy, *Polymer*, 39, 109 (1998).
53. P. Ghosh and A. Chakrabarti, *Eur. Polym. J.*, 36, 607 (2000).
54. J.F. Rabek, *Photodegradation of Polymers*, Elsevier Applied Sciences, London, 1990, p. 196.
55. E.K. Sichel, *Carbon Black-Polymer Composites*, Marcel Dekker, New York, 1982, p. 9.
56. J.E. Mark, B. Erman, and F.R. Eirich, *Science and Technology of Rubber*, Academic Press, New York, 1994, p. 434.
57. J.L. Leblanc, *Prog. Polym. Sci.*, 27, 627 (2002).

58. M. Brown, IEEE Electr. Insul. Mag., 10, 16 (1994).
59. B. Terselius and B. Ranby, J. Microwave Power., 13, 327 (1978).
60. H.F. Schwarz, R.G. Rosizio, M.R. Wertheimer, and D. Couderc, J. Microwave Power., 8, 303 (1973).
61. S.I. Ganchev, J. Bhattacharyya, S. Bakhtiari, N. Qaddoumi, D. Brandenburg, and R. Zoughi, IEEE Trans. on Microwave Theor. and Tech., 42, 1 (1994).
62. J. Walaszowski, J. Orlikowski, and R. Juchniewicz, Corros. Sci., 37, 1143 (1995).
63. B.S. Wyatt, in: Cathodic Protection Theory and Practice, V. Ashworth and C. Googan (eds.), Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1993.
64. W.F. Gibson and J.L. Pikas, Mater. Perform., 32(3), 24 (1993).
65. C.H. Lee and S.W. Kim, in: Proceedings of International Symposium on Electrical Insulating Materials, Toyohashi, Japan, 1998, p. 297.
66. X. He, L. Wang, and X. Chen, J. Appl. Polym. Sci., 80, 1571 (2001).
67. F. El-Tantawy, Eur. Polym. J., 38, 567 (2002).
68. R. Alder and J. Zabicky, Electrically conducting carbon black and Its composites, Thesis, July 2002.
69. K.P. Sau, T.K. Chaki, and K. Khastgir, Polymer, 39, 6461 (1998).
70. C.S. Shah, M.J. Patni, and M.V. Pandya, Polym. Sci. Symp. Proc. Polym., 1, 405 (1991).
71. K.T. Gillen, M. Celina, and R.L. Clough, Radiat. Phys. Chem., 56, 429 (1999).
72. L.R. Mason and A.B. Reynolds, J. Appl. Polym. Sci., 66, 169 (1997).
73. T.A. Shook and J.B. Gardener, EPRI Technical Report NP-5920, EPRI Publication, CA, USA, 1988, p. 68.
74. T.-T. Do, M. Celina, and P.M. Fredericks, Polym. Degrad. Stabil., 77, 417 (2002).
75. Y. Sun, S. Luo, K. Watkins, and C.P. Wong, Polym. Degrad. Stabil., 86, 209 (2004).
76. P. Annadurai, A.K. Mallick, and D.K. Tripathy, J. Appl. Polym. Sci., 83, 145 (2002).
77. I. Tadanobu and U. Mitsuo Ger. Offen, A1 19840105 (1984).
78. O. Robert, US Patent, WO2006083506.
79. N. Naven, J. Vittoser, Z. Gilmakn, and S. Puuter, Rubber Chem. Technol., 75, 265 (2002).
80. O. Tomoaki and F. Kiyoshi, Japan Patent, JP 8134294.
81. D. Saraydin, Polym. J., 29, 631 (1997).
82. F. El-Tantawy, Eur. Polym. J., 37(3), 565 (2001).
83. H. Tagachi, Physica B2, 70, 325 (1999).
84. S.J. Pierre, European Patent, FR2764032.

Глава 6. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПП И ДРЕВЕСНОЙ МУКИ: ТЕРМИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ С ТЕЧЕНИЕМ ВРЕМЕНИ

Мария М. Реборедо, Мирта И. Арангурен и Норма Е. Маркович (*Национальный университет Мар-дель-Плата, Аргентина*)

6.1. Введение

Постоянно возрастает потребность в материалах специального назначения, не наносящих вреда окружающей среде, что объясняется ограниченным количеством природных ресурсов и ужесточением требований к используемым материалам с точки зрения охраны окружающей среды [1–3]. При разработке и использовании новых материалов необходимо учитывать требования к рациональному использованию полезных ископаемых и снижению отрицательного воздействия на окружающую среду и атмосферу на городских мусорных свалках [4]. При изготовлении широкого спектра изделий, подверженных низким и средним механическим нагрузкам, все чаще в качестве армирующих компонентов используют возобновляемые сырьевые компоненты, которые представляют собой альтернативу использованию стандартных армирующих волокон (стекловолокна, углеродные волокна) [5]. Кроме того, использование материалов на основе лигноцеллюлозы в качестве компонентов композитов на основе термопластов позволяет снизить количество отходов растительной биомассы [6]. В одном из последних исследований, проведенных Джиллетом [7], было установлено, что производство изделий из пластмасс требует меньших затрат электроэнергии по сравнению с изготовлением изделий из других материалов, при этом процессы получения пластмасс и производства изделий из них наносят менее серьезный ущерб окружающей среде. Технология изготовления фоторазлагаемых (светоразлагаемых) пластмасс и результаты экспериментальных исследований биодеструкции обычного и фоторазлагаемого полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП) и полиэтилентерефталата (ПЭТ) позволяют получать

на основе термопластов и целлюлозных волокон композиты, не наносящие существенного вреда окружающей среде. Армирующие наполнители относятся к возобновляемым ресурсам, подвержены биодеструкции, при этом их использование позволяет предотвратить неэкономное использование и преждевременную утилизацию ценных и полезных целлюлозных волокон [7].

Пластмассовые профили, армированные древесными волокнами, все чаще применяются в строительстве в качестве материала для отделочных работ и имитации натуральной древесины.

В качестве матрицы для полимеров, армированных натуральными волокнами, могут использоваться системы эластомеров, термопластичный крахмал и полиолефины (ПЭ и ПП), при этом использование ПП обладает наибольшими преимуществами, в том числе экономическими (стоимость), экологическими (возможность вторичной переработки) и техническими (обладает более высокой термостойкостью по сравнению с ПЭ) [7]. Кроме того, среди коммерчески реализуемых типов термопластов ПП обладает дополнительными преимуществами, к которым следует причислить его низкую плотность, хорошую долговечность в условиях действия изгибающей нагрузки, возможность стерилизации, высокую твердость поверхности, очень хорошую абразивную стойкость, а также очень высокие электроизоляционные свойства. Само производство композитов на основе термопластов и древесной муки (ДМ) также обладает экономическими и экологическими преимуществами. Как правило, основной целью введения наполнителей на основе целлюлозы в состав термопластов является снижение их стоимости на единицу объема, а также увеличение жесткости материала [8]. Дешевые волокна на основе целлюлозы, в том числе древесная мука, древесные и целлюлозные волокна, характеризуются очень высокой жесткостью и низкой плотностью, а также могут подвергаться вторичной переработке и являются неабразивными материалами. В отличие от ПП, целлюлозные волокна обладают высокой гигроскопичностью, обусловленной наличием полярных групп в составных звеньях целлюлозы. В частности, древесные волокна благодаря своей структуре, представленной волокнами целлюлозы, расположенными в аморфной матрице гемицеллюлозы и лигнина, обладают склонностью поглощать влагу. Все перечисленные компоненты древесных волокон содержат большое количество гидроксильных групп, которые придают им сильные гидрофильные свойства [9, 10].

Армированные полипропиленовые композиции обладают механическими свойствами композитов, наполненных волокнами, и при этом могут перерабатываться различными методами, применяемыми при изготовлении изделий из термопластов, благодаря чему подобные материалы могут использоваться в различных областях промышленности, в частности при производстве товаров широкого потребления: деталей автомобилей, спортивного инвентаря, товаров бытового назначения и т. д. Ключевой особенностью полипропиленовых композитов, армированных короткими волокнами или частицами наполнителя, являются их высокие технологические свойства. Таким образом, для переработки таких композитов и формования из них изделий можно использовать практически такие же методы, как и при переработке неармированных полимеров. Кроме того, древесные волокна менее абразивные по сравнению с минеральными волокнами и не вызывают повреждения формирующего инструмента и смешительного оборудования.

В результате проведенных в недавнем прошлом исследований учеными была продемонстрирована возможность получения композитов на основе полимера и древесных волокон с микрочаеистой структурой. В настоящее время учеными проводятся исследования полипропиленовых микровспененных материалов, армированных древесными волокнами, которые представляют собой новое направление в области производства пластмассовых изделий, армированных древесными волокнами и получаемых методом литья под давлением. Бледски и Фарук [11] по результатам одного из последних своих исследований установили влияние природы различных химических вспенивающих добавок, древесных волокон и их состава, а также используемых добавок, улучшающих совместимость компонентов композиции, на физико-механические свойства микровспененных материалов на основе древесных волокон и ПП.

Однако развитие сферы получения композитов на основе целлюлозных волокон до недавнего времени в значительной степени ограничивалось тем, что предлагаемые типы целлюлозных волокон не могли обеспечивать получение композита с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Современные технологии позволяют получить волокна или ткани, состоящие из фрагментов витых целлюлозных волокон, а не непрерывные целлюлозные волокна (нити), которые способны увеличивать механические свойства полимеров [12]. По этой причине древесная мука является конкурентоспособным заменителем целлюлозных волокон, в особенности в тех случаях, когда в качестве метода переработки используют экструзию или литье под давлением. Еще более очевидной такая возможность становится при анализе процессов получения композитов на основе ПП [13]. Необходимость использования армирующих наполнителей на основе целлюлозы в сочетании с возможностью вторичной переработки пластмасс объясняют тот факт, что большая часть исследований в этой области направлена на разработку и изучение свойств композитов на основе ПП и древесных волокон или муки.

6.2. Улучшение межфазной совместимости: введение малеинизированного ПП и химическая модификация древесной муки

С целью улучшения взаимодействия между несовместимыми поверхностями в систему могут вводиться добавки, улучшающие совместимость, либо может осуществляться модифицирование поверхности волокон (или полимерной матрицы). Так, например, может быть проведена гидрофилизация ПП [14], однако чаще модифицированию подвергаются все же волокна лигноцеллюлозы [15–18]. Введение небольших количеств привитого сополимера ПП и МАПП приводит к улучшению межфазной адгезии, что вызывает улучшение эксплуатационных свойств получаемых композитов [8, 16, 19–23]. Как правило, сухое смешивание МАПП с древесными наполнителями и изотактическим ПП позволяет снизить затраты на получение композита по сравнению с использованием методов химической сшивки, которые предполагают проведение предварительной обработки древесного наполнителя [24,

25]. Одним из примеров химического модифицирования волокон целлюлозы является работа Мишры и Найка [26], которые осуществили эстерификацию отдельных волокон лигноцеллюлозы с использованием МА, после чего использовали полученный материал при получении композитов на основе ПС. Результаты проведенных учеными исследований указывают на то, что подобная обработка приводит к снижению сорбции влаги и волокнами и полученными композитами по сравнению с системами, не подвергшимися такой обработке. Клемонс и его сотрудники [27] получили схожие результаты для композитов на основе ПП и древесных волокон осины, подвергнутых эстерификации. Феликс и Гатенхольм [28] осуществили модифицирование целлюлозных волокон с использованием некоторых модификаторов поверхности волокон для улучшения их совместимости с ПП. Межфазное взаимодействие между ПП и обработанными волокнами целлюлозы усиливается с увеличением молекулярной массы связующей добавки, однако свойства получаемого композита оценке не подвергались. Позднее Ичазо и его сотрудники [9] исследовали влияние обработки древесной муки гидроксидом натрия и силаном, а также оценили воздействие использования двух МАПП на улучшение адгезии между наполнителем и полимерной полипропиленовой матрицей. Результаты проведенных исследований указывают на то, что как обработка силаном, так и введение МАПП способствуют улучшению адгезии между полимером и древесной мукой и способствуют более равномерному диспергированию частиц наполнителя в полимерной матрице, а при обработке древесной муки щелочью удастся улучшить только качество диспергирования частиц. Интересный вывод можно сделать из результатов работ Бледски и Гассана, в которых ученые осуществили химическое и физическое модифицирование целлюлозных волокон [12].

В своих исследованиях в качестве древесного армирующего наполнителя ученые использовали древесную муку эвкалиптового дерева (*Eucalyptus sp.*) (Энтре-Риос, Аргентина). При этом в исследованиях использовались только частицы древесной муки, проходящие через сито с размером ячеек 100 меш (сита серии *Tyler*). Таким образом, максимальный диаметр вводимых частиц наполнителя составил 147 мкм; при проведении исследований использовались частицы более мелкого размера.

Для осуществления химической модификации наполнителя древесная мука высушивалась до постоянной массы при температуре 70 °С в вакуумном сушильном шкафу, после чего обрабатывалась раствором МА в ксилоле (концентрацией 0,6 моль/л) и далее выдерживалась при температуре кипения растворителя (140 °С) в течение 4 ч. После этого модифицированные древесные частицы выделялись из раствора ксилола и интенсивно промывались дистиллированной водой с целью удаления непрореагировавшего ангидрида. Затем древесную муку снова высушивали при температуре 70 °С в вакуумном сушильном шкафу до постоянной массы. Содержание МА в обработанной древесной муке определялось с использованием аналитической методики [29] и составило 23,47 г МА/100 г исходной древесной муки.

В качестве полимерной матрицы использовался порошкообразный ПП марки *Moplen*, предоставленный компанией *Himont* (Италия), который характеризуется следующими показателями свойств: плотность — 0,91 г/см³, показатель текучести расплава (ПТР) — 17,2±1,3 (при температуре 230 °С, согласно методу, представленному в стандарте *ASTM 1238*), температура плавления $T_{пл} = 163,5$ °С (определена

с помощью метода динамической сканирующей калориметрии при скорости повышения температуры $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере азота) и температура стеклования $T_{\text{ст}} = 9,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (по результатам динамического механического анализа (ДМА) при скорости увеличения температуры $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$). В качестве связующей добавки использовался также ПП, модифицированный МА, МАПП (модифицированный J 300, любезно предоставленный Университетом Симона Боливара, Венесуэла). Определение степени прививки проводилось методом кислотно-основного титрования, порядок проведения которого рассматривается в работах различных авторов [30–32]. Содержание МА в составе сополимера составило $0,3 \pm 0,05\text{ \% масс.}$ Результаты исследований выбранного МАПП указывают на то, что плотность такого сополимера составляет $0,82\text{ г/см}^3$, ПТР = $6,6 \pm 1,4$ (при температуре $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, согласно методу, представленному в стандарте *ASTM 1238*), температура плавления $T_{\text{пл}} = 162,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (определена с помощью метода динамической сканирующей калориметрии при скорости повышения температуры $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере азота) и температура стеклования $T_{\text{ст}} = 3,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (по результатам динамического механического анализа (ДМА) при скорости увеличения температуры $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$). Связующая добавка вводилась в материал в количестве 5 г МАПП на каждые 100 г необработанной, исходной древесной муки.

Как правило, под действием повышенных температур механические свойства натуральных и синтетических полимеров ухудшаются. Таким образом, очень важно располагать определенными сведениями о влиянии величины рабочей температуры на продолжительность процесса переработки материала, поскольку ее изменение может приводить к развитию термических напряжений в матрице армированного композита на основе термопласта при его производстве, а также вызывать термическую деструкцию материала. Важные сведения относительно термической стабильности выбранных натуральных волокон могут быть получены по результатам термогравиметрического анализа (АТГ) [4].

Анализ термограммы, полученной с помощью динамического АТГ (со скоростью увеличения температуры $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), позволил подтвердить эффективность обработки древесной муки МА для снижения влагопоглощения (в процентном выражении потери массы при температуре $105\text{ }^{\circ}\text{C}$). Количество поглощенной воды составило менее $1,5\%$ от массы образца, при этом содержание влаги в необработанном образце составляет 6% [33]. Полученные результаты согласуются с данными, полученными различными исследователями, которые осуществляли эстерификацию образцов лигноцеллюлозы [10, 26, 27]. В табл. 6.1 приведены результаты изотермических термогравиметрических исследований обработанной и необработанной древесной муки, выполненных при температуре $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере воздуха и азота. Результаты исследований указывают на то, что в случае древесной муки, обработанной МА, наблюдаются меньшие потери массы по сравнению с использованием необработанных волокон даже на самых первых этапах испытаний. Предполагается, что потеря массы в атмосфере азота во всех случаях меньше потери массы в окислительной среде (на воздухе). К сожалению, процесс переработки ПП и композитов на основе ПП проводится при достаточно высоких температурах, которые необходимы для снижения вязкости расплава. Низкая термическая стабильность древесной муки, обработанной МА, может привести к выделению летучих органических соединений

в процессе экструзии и литья под давлением и образованию пор в конечном изделии.

Таблица 6.1. Данные о потере массы древесной муки, обработанной МА, полученные по результатам АТГ в изотермических условиях (температура 200 °С) в процентном выражении

Образец	Атмосфера	15 мин	1 ч	2 ч
Необработанная древесная мука	Азот	0,62	1,59	2,48
	Воздух	0,92	3,02	5,62
Древесная мука, обработанная МА	Азот	3,64	6,00	7,48
	Воздух	4,20	7,87	10,71

Применение химической обработки частиц древесной муки или введение добавки, улучшающей совместимость, заметно влияют на межфазное взаимодействие между волокнами и полимерной матрицей, что отчетливо прослеживается на микрофотографиях поверхности излома композита, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [34]. На рис. 6.1 приведены микрофотографии поверхности частиц древесной муки при изломе различных композитов, полученные с помощью метода СЭМ. Поверхность необработанных древесных волокон достаточно гладкая (рис. 6.1, а), при этом на ней практически не наблюдается следов полимера. С другой стороны, аналогичный вид поверхности частиц наблюдается в том случае, если предварительно частицы были обработаны МА (рис. 6.1, б) или при условии, что в состав композита в качестве связующей добавки вводился МАПП (рис. 6.1, в). В последних двух случаях на поверхности древесных частиц после излома композита заметен слой покрытия, равномерно распределенного по всей поверхности частиц, что является следствием предварительной обработки частиц или введения МАПП.

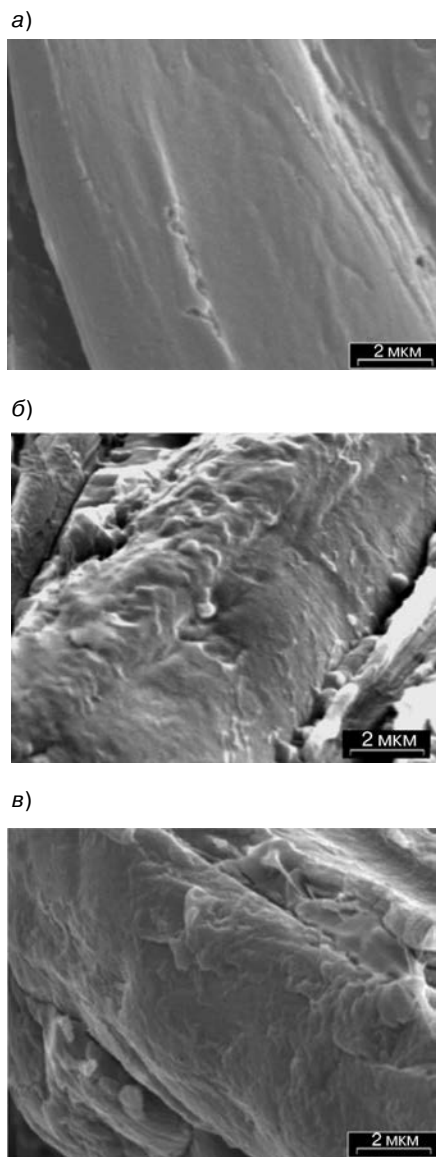


Рис. 6.1. Микрофотографии поверхности древесной муки: в композите, наполненном необработанной древесной мукой (КДМ) (а); композите, наполненном древесной мукой, обработанной МА (КДММ) (б); композите, наполненном необработанной древесной мукой с добавлением связующей добавки (МАПП) (КДМП) (в), полученные с помощью СЭМ (заимствовано из литературы [34])

6.3. Получение композитов: методы переработки

Свойства полипропиленового композита, наполненного древесной мукой, в большой степени зависят от особенностей процесса компаундирования (смешивания компонентов), а также от параметров процесса переработки. Эффективное смешение компонентов композита имеет большое значение для обеспечения оптимального диспергирования частиц древесной муки в матрице полимера, а также для оптимизации свойств получаемого композита. При этом следует учитывать тот факт, что частицы древесной муки очень чувствительны к действию повышенных температур, а воздействие на частицы высоких сдвиговых напряжений в процессе компаундирования может привести к дополнительному увеличению температуры в системе. В связи с этим процесс получения композита может вызвать термическую деструкцию частиц древесной муки, что может сказаться на изменении свойств готового композита [35].

Частицы древесной муки смешиваются с полимерной матрицей с использованием различного оборудования (обеспечивающего смешение компонентов в расплаве), при этом наиболее часто в таких целях используется двухшнековый экструдер [35]. Литье под давлением и экструзия — распространенные методы производства композитов на основе термопластов и древесной муки, и, как правило, этими методами изготавливаются заготовки из композита в листовой или призматической форме [36]. С коммерческой точки зрения литье под давлением является наиболее значимым процессом производства изделий из широкого класса термопластов. Большое внимание уделяется определению технических аспектов процесса с целью максимизации скорости производства и регулирования прочности, хрупкости, усадки и внешнего вида изделий [37, 38]. В настоящее время широко рекламируется коммерческое оборудование (двухшнековые экструдеры) для осуществления совместного вращения, перемешивания и компаундирования компонентов, позволяющее переработать «широкий спектр пластмассовых компаундов, в том числе композиционных материалов на основе древесных частиц и пластмасс, например, ПВХ, ПЭ и ПП в комбинации с наиболее распространенными типами древесины — сосной, кленом и дубом» [39].

Бледски и его сотрудники [35] сравнили использование трех методов смешения компонентов (двухвалковые вальцы, высокоскоростной смеситель и двухшнековый экструдер), которые могут использоваться для получения композитов на основе ПП и древесной муки. Результаты исследований указывают на то, что наиболее высокая прочность и наименьшее водопоглощение композита достигается в том случае, если смешение этого композита осуществлялось с использованием экструдера. Также было установлено (по результатам микроскопических исследований), что при смешении компонентов с использованием экструдера и двухвалковых вальцов происходит значительное повреждение частиц древесной муки, однако это не оказывает существенного влияния на механическую прочность готовых композитов.

Термоформование предварительно полученного листового композита на основе термопласта и древесных волокон в форме трехмерных изделий представляет собой логичный и необходимый этап процесса производства изделия [40]. Одной из самых важных работ в области исследования процесса термоформования является работа Игла и Оссвальда [41], в которой изучались свойства полипропиленовых листов, наполненных древесной мукой, и осуществлялось компьютерное

моделирование процесса термоформования при различных параметрах процесса. Результаты исследований Балатинеца и его сотрудников [42], а также Кармакера и Янгквиста [43] указывают на то, что в процессе смешения компонентов под действием повышенных сдвиговых напряжений волокна подвергаются интенсивному трению, при этом смешение представляет собой термокинетические процессы, реализуемые в методах литья под давлением и экструзии. Кроме того, реальные «волокна» могут быть ориентированы в каком-то направлении и способны переплетаться между собой, вследствие чего композиты, армированные волокнами, имеют более высокие механические свойства по сравнению со свойствами композитов, наполненных частицами. Перечисленные факторы оказывают значительное воздействие на перерабатываемость листов композитов, при этом поведение подобных материалов может существенно отличаться от характеристик композитов на основе термопластов, армированных «древесной мукой».

В ходе проведенных исследований были получены пластины (диски) с использованием двух методов формования: экструзия с последующим литьем под давлением и интенсивное смешение компонентов с последующим прессованием смеси древесной муки и ПП, при параметрах, которые представлены ниже.

Образцы, отформованные методом литья под давлением: пластинки композита получены литьем под давлением с использованием ТПА *Sandretto 8*, с усилием смыкания 60 т. Значения температуры цилиндра по зонам при литье под давлением составляли 180, 200 и 220 °С (в зоне экструзии) и 220 °С (зона впрыска). Давление поддерживалось на уровне 125 бар в зоне экструзии и 50 бар в зоне впрыска.

Образцы, полученные методом прессования: обработанные и необработанные частицы древесной муки смешивались с ПП (а в некоторых случаях и с МАПП) при интенсивном перемешивании при температуре 180 °С в течение 10 мин. Из полученного материала вырезались небольшие фрагменты, которые впоследствии помещались в алюминиевую форму. Пластинки композита получались методом прессования при температуре 180 °С при нагрузке в 5 т в течение 15 мин. Естественное охлаждение образцов на воздухе осуществлялось в форме под давлением.

В обоих случаях перед смешением компонентов наполнитель подвергался сушке, поскольку частицы древесной муки склонны к поглощению влаги, а это может привести к образованию пор в структуре композита в процессе формования изделий, что в последующем может вызвать ухудшение механических свойств композита.

В ходе испытаний были получены три различные серии композитов на основе древесной муки и пластмасс:

- 1) композиты с древесной мукой, не подвергшейся обработке (КДМ);
- 2) композиты с древесной мукой, предварительно обработанные малеиновым ангидридом (КДММ);
- 3) композиты, наполненные древесной мукой, не подвергшейся обработке, но при этом содержащие 5% МАПП (по отношению к массовому содержанию древесной муки) в качестве добавки, улучшающей совместимость (КДМП).

Во всех случаях массовое содержание наполнителя в процентном выражении указано в скобках; например, обозначение ДМ (40) свидетельствует о том, что в составе композита содержится необработанная древесная мука, введенная в соотношении 40:60 (наполнитель к ПП) или (наполнитель к ПП + МАПП).

В последующих разделах более подробно описываются результаты испытаний представленных композитов, полученных методом литья под давлением. Влияние условий смешения и формования на свойства указанных композитов проанализировано по результатам испытаний материалов на ползучесть (см. раздел 6.6).

6.4. Поведение композитов под действием повышенных температур: термическая деструкция и динамические механические характеристики

Термостойкость композитов на основе древесной муки и ПП была изучена с помощью АТГ. На рис. 6.2 приведены дериватограммы (ДТГ), т. е. кривые АТГ древеснонаполненного композита в зависимости от величины температуры при различном содержании в материале древесной муки. Воздействие тепловой энергии на ПП сначала приводит к разрушению микромолекулярных цепочек и образованию низкомолекулярных продуктов. Процесс деструкции начинается с расщепления углерод-углеродных связей макромолекул с образованием свободных радикалов. В молекулярной цепи ПП происходит расщепление связей при третичном атоме углерода, поскольку эти связи являются наиболее слабыми [44, 45]. Термическая деструкция чистого ПП происходит в одну стадию (на дериватограмме образуется только один пик), которая начинается приблизительно при 340 °С и заканчивается при 490 °С. Деструкция композитов начинается при более низких значениях температуры (приблизительно при 256, 246, 234, и 218 °С для композитов, содержащих 10, 26, 40 и 50% древесной муки соответственно), поскольку наполнитель обладает меньшей термостойкостью по сравнению с чистым ПП. Очевидно, что деструкция композитов протекает в три этапа (соответственно на ДТГ отображаются три пика), при этом первые два пика соответствуют деструкции необработанной древесной муки (они появляются при тех же значениях температур, что и пики при деструкции древесной муки в отдельности), а последний пик соответствует деструкции ПП. Поэтому можно сделать предположение о том, что величина первый двух пиков возрастет с увеличением содержания древесной муки в композите, при этом величина третьего пика уменьшится. Результаты анализа ДТГ свидетельствуют об отсутствии взаимодействия между ПП и древесной мукой; т. е. полученные ДТГ композитов представляют собой взвешенную сумму кривых ДТГ для необработанной древесной муки и ПП. Остаточное содержание обугленного остатка при 500 °С при увеличении содержания наполнителя также в некоторой степени возрастает [33], что объясняется пиролизом древесной муки, введенной в больших количествах, а также эффектом отделения обугленного остатка в ходе процесса переработки, что предотвращает термическую деструкцию оставшегося композита.

На рис. 6.3 приведено сравнение кривых ДТГ КДМ (40), КДММ (40) и КДМП (40). По результатам исследований учеными не было выявлено существенного различия характеристик КДМП по сравнению с КДМ. Однако характер термической деструкции образцов КДММ существенно отличается от характера деструкции КДМ и КДМП, поскольку деструкция древесной муки на дериватограммах КДММ проявляется в виде одного пика при 334 °С, т. е. при более низкой температуре по сравнению

с остальными двумя образцами, для которых пик деструкции древесной муки наблюдался при 360 °С. Такие различия объясняются низкой термостойкостью эстерифицированной древесной муки. Кроме того, вследствие отсутствия взаимодействия между частицами наполнителя и ПП, массовое содержание сухого остатка после деструкции древесной муки (при температуре около 383 °С) имеет приблизительно одинаковое значение для всех трех типов композитов (74, 73 и 73% для КДММ (40), КДМП (40) и КДМ (40), соответственно).

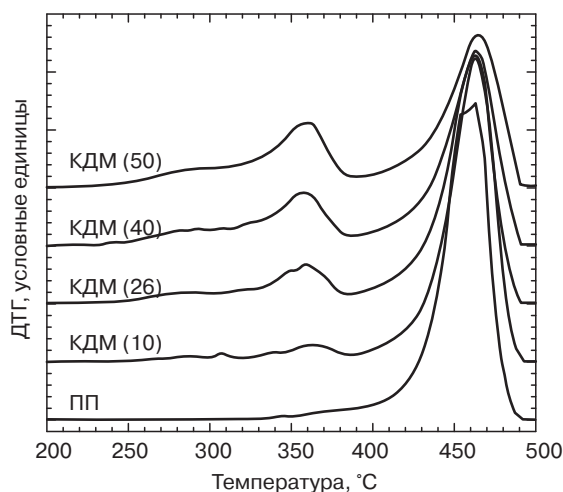


Рис. 6.2. Дериватограммы АТГ композита, наполненного древесной мукой в зависимости от величины температуры и при различном содержании древесной муки в композиционном материале

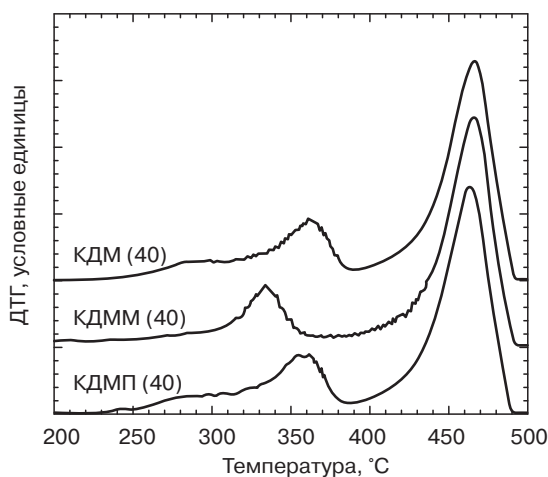


Рис. 6.3. Кривые ДТГ для КДМ (40), КДММ (40) и КДМП (40) в зависимости от температуры

Композиты, армированные натуральными волокнами, могут использоваться в качестве материалов для внутренней отделки легковых автомобилей и коммерческих транспортных средств, к которым предъявляются повышенные требования по сохранению прочности и жесткости в широком диапазоне температур от -20 до 100 °С. Для того чтобы получить сведения о свойствах таких композитов в указанном интервале температур, может быть использован метод ДМА [46].

С помощью этого метода может быть оценена степень и скорость гашения механических колебаний за счет структуры или особенностей самого материала, которое выражается с помощью значения $\tan \delta$, представляющего собой соотношение модуля потерь к динамическому модулю упругости, либо в виде соотношения величины рассеянной энергии к величине сохраненной в процессе цикла механического нагружения энергии [47]. Такое значение обусловлено процессами гашения механических колебаний матрицей композита (т. е. ее амортизирующим действием) [48]. Пик наблюдается в области $T_{\text{ст}}$ стеклования полимера, при которой материал переходит из твердой и жесткой формы в высокоэластическое состояние. Изменение свойств материала обусловлено увеличением подвижности макромолекул, что приводит к перестройке структуры углеродного скелета цепочек полимера, при этом при обычных условиях такие перестройки практически не протекают [49, 50]. Потери парциальной энергии вследствие деформации материала зачастую пропорциональны степени несовершенства эластичной структуры полимера [51]. Гашение механических колебаний (амортизация или демпфирование) является высокочувствительным индикатором всех типов молекулярного движения и фазовых переходов. В композиционной системе амортизирующие свойства изменяются при скоплении волокон. Главным образом это объясняется концентрацией сдвиговых напряжений на концах волокон, приводящих к диссипации (рассеиванию) вязкоупругой энергии в матрице материала [50].

На рис. 6.4 показаны зависимости $\tan \delta$ композита, наполненного необработанной древесной мукой, и чистого ПП от температуры. В диапазоне анализируемых температур для кривой $\tan \delta$ чистого ПП обнаружено два спада в областях температур около 10 и 100 °С. Такие обратные пики обусловлены переходом из высокоэластического в стеклообразное состояние аморфной полипропиленовой фазы, при этом максимальное значение температуры, при которой наблюдались упомянутые пики, соответствовало температуре стеклования полимера ($T_{\text{ст}}$). Высокотемпературный пик падения температуры объясняется сдвигом слоев композита и вращением молекул в кристаллической фазе [52]. Расположение низкотемпературного перехода смещено в область более низких температур вследствие увеличения содержания древесной муки, что также наблюдается и для полипропиленовых композитов, наполненных тальком [53]. Частицы древесной муки выступают в роли центров кристаллизации, что приводит к увеличению скорости кристаллизации ПП. Подобное ускорение процесса кристаллизации приводит к получению более подвижной аморфной фазы в структуре композита на основе ПП, наполненного древесной мукой, что, в конечном счете, приводит к снижению значения $T_{\text{ст}}$. Подобные результаты также были подтверждены исследованиями, проведенными с использованием метода динамической сканирующей калориметрии [33]. Предполагается, что высота пика

$\text{tg } \delta$ снижается при увеличении содержания древесной муки вследствие уменьшения доли полипропиленовой фракции.

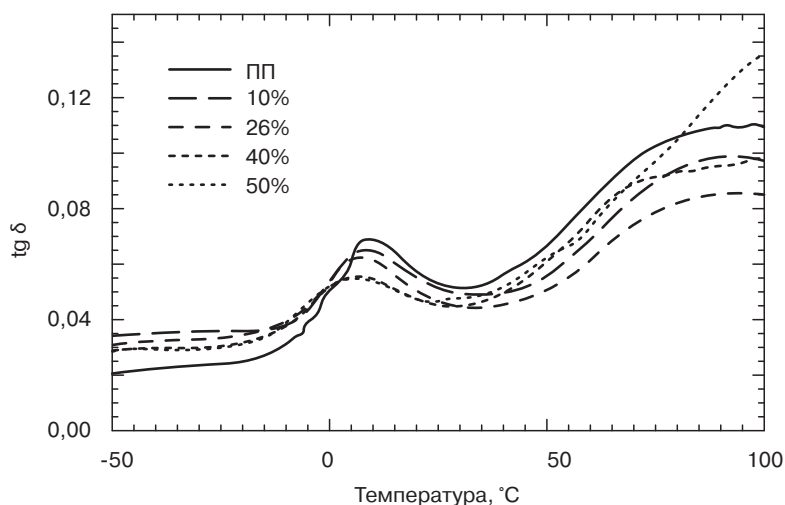


Рис. 6.4. Изменение значений $\text{tg } \delta$ чистого ПП и композитов, наполненных древесной мукой, в зависимости от температуры (заимствовано из литературы [33])

Динамический модуль упругости G' представляет собой меру способности материала сохранять эластическую (упругую) энергию за один цикл. В табл. 6.2 сведены значения динамического модуля упругости композита, наполненного древесной мукой, измеренные при температуре $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (диапазон $T_{\text{ст}}$) и при температуре $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (плато высокой эластичности на термомеханической кривой при температурах, значительно превышающих $T_{\text{ст}}$). Результаты исследований указывают на то, что введение древесной муки приводит к увеличению значения модуля чистого ПП в широком диапазоне температур, за исключением образца ДМ (50). Улучшение жесткости при возрастании содержания древесной муки представляет собой вполне ожидаемый эффект, характерный для введения жесткого наполнителя в полужесткую матрицу. Изменение значения $\Delta G'$ в процессе перехода (из стеклообразного в высокоэластическое состояния $G'_{\text{стекло}} - G'_{\text{резина}}$) для композита является менее выраженным по сравнению с ненаполненным ПП. Снижение значений динамического модуля упругости композита ДМ (50) по сравнению с ненаполненным ПП в области $T_{\text{ст}}$ полимера обусловлено тем, что частицы древесной муки при высокой концентрации наполнителя склонны образовывать скопления (агломераты). Однако значения динамического модуля упругости КДМ (50) все же превышают значения модуля упругости чистого ПП. Это объясняется тем, что частицы наполнителя обладают значительно более высокими значениями динамического модуля упругости по сравнению с полимерной матрицей в рассматриваемом диапазоне температур; кроме того, введение наполнителей подобного рода увеличивает степень механической устойчивости, что снижает подвижность молекул и их пластичность (деформируемость).

Таблица 6.2. Значения динамического модуля упругости и параметра C композитов на основе необработанных древесных волокон и ПП

	ДМ, %масс.				
	0	10	26	40	50
$G' (-50\text{ }^{\circ}\text{C})$, ГПа	1,214	1,333	1,577	1,450	1,031
$G' (80\text{ }^{\circ}\text{C})$, ГПа	0,193	0,273	0,370	0,485	0,319
C	—	0,77	0,67	0,47	0,51

При температурах, превышающих $T_{ст}$, различия значений динамического модуля упругости становится более выраженными, что объясняется более высоким соотношением модулей упругости компонентов в том случае, когда полимер находится в высокоэластическом состоянии, по сравнению с полимером, находящимся в стеклообразном состоянии. Кривые, представленные на рис. 6.5, на котором показана зависимость относительного модуля упругости, рассчитанного по уравнению (6.1) от температуры, подтверждает экспериментальные наблюдения:

$$G'_{отн} = \frac{G'_{ком}}{G'_{пол}}, \quad (6.1)$$

где $G'_{отн}$, $G'_{ком}$ и $G'_{пол}$ — относительный модуль упругости, динамический модуль упругости композита и динамический модуль упругости ненаполненного полимера соответственно.

Увеличение значения относительного модуля упругости при возрастании температуры подтверждает тот факт, что введение древесной муки оказывает влияние на значение G' . Нильсен и Льюис [54] выдвинули гипотезу о том, что изменение относительного модуля упругости композитов, армированных твердыми частицами, при изменении температуры также является результатом развития напряжений в полимере под действием температуры. Напряжения, возникающие в полимере под действием температуры, возникают вследствие различия термических коэффициентов, поскольку после формования изделия из композита при определенной температуре его охлаждают до комнатной температуры. Таким образом, полимерная матрица, окружающая частицы наполнителя и находящаяся в напряженном состоянии, характеризуется более низким значением модуля упругости по сравнению с насыщенным полимером. Поэтому увеличение относительного модуля упругости при более высоких температурах обусловлено не только снижением модуля упругости полимера в стеклообразном состоянии, но и снижением величины термических напряжений.

Влияние наполнителей на значение модуля упругости композитов может оцениваться с помощью коэффициента C с использованием следующего выражения [50, 55]:

$$C = (G_{ст} G_{вз})_{ком} / (G_{ст} G_{вз})_{пол}, \quad (6.2)$$

где $G_{ст}$ и $G_{вз}$ — динамические модули упругости в стеклообразном и высокоэластическом состояниях соответственно.

Чем выше значение коэффициента C , тем ниже эффективность использования наполнителя. Значения G , измеренные при температурах $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (произвольно выбранные температуры), использовались в качестве значений $G'_{\text{ст}}$ и $G'_{\text{отн}}$ соответственно. Значения C , полученные для композита, наполненного необработанной древесной мукой, приведенные в табл. 6.2, уменьшаются при увеличении содержания в композите древесной муки, при этом достигают своего минимального значения для КДМ (40) и далее возрастают для КДМ (50). Такой характер изменения постоянной C свидетельствует о том, что эффективность наполнителя возрастает только при введении древесной муки в количестве не более 40 %масс. Как уже было упомянуто выше, трудность диспергирования древесной муки, введенной в большем количестве (50 %масс.), снижает эффективность использования наполнителя и приводит к ухудшению свойств готового изделия из композита.

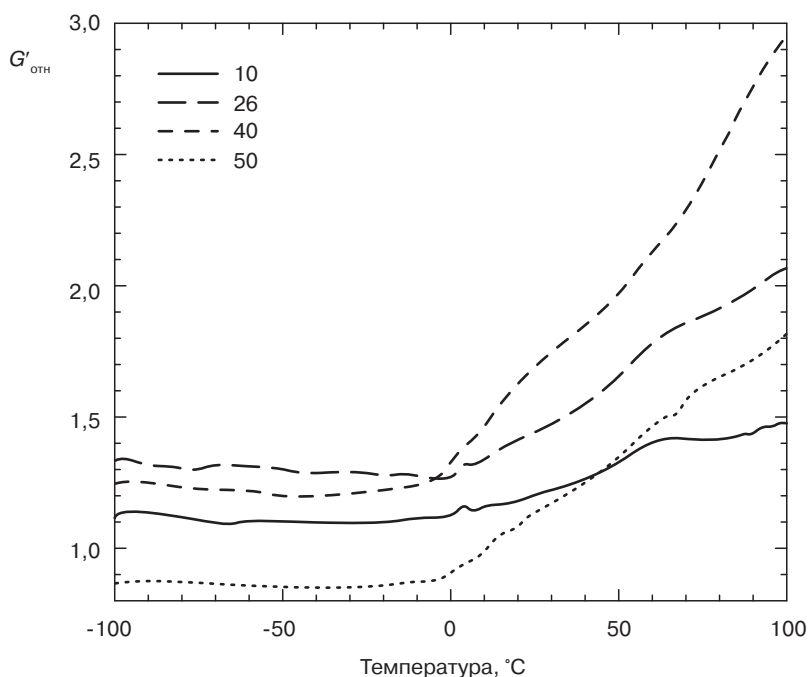


Рис. 6.5. Зависимость относительного динамического модуля упругости ($G'_{\text{отн}}$) КДМ от величины температуры при различном содержании древесной муки

В табл. 6.3 сведены значения динамического модуля упругости при температурах -50 и $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ для КДМ (40), КДММ (40) и КДМП (40). Для композитов КДМП характерны несколько более высокие значения G' при низких температурах по сравнению со значениями аналогичных параметров образцов КДМ. Подобное изменение параметров объясняется использованием МАПП для обработки поверхности частиц древесной муки, молекулы которого могут переплетаться с полипропиленовыми цепочками полимерной матрицы. Кроме того, благоприятное воздействие введения

малеинизированного ПП на улучшение прочностных свойств композитов на основе целлюлозных волокон и ПП обусловлено протеканием реакции эстерификации между гидроксильными группами целлюлозных волокон и функциональными ангидридными группами малеинизированного ПП [56, 57]. Такое взаимодействие способствует улучшению межфазного взаимодействия в структуре композита. Подобные выводы подтверждаются также результатами аналогичных исследований, проведенных другими учеными, например, Ляном и его сотрудниками [58], которые в своих работах изучали влияние размеров и содержания стеклянного порошка (гранул) на вязкоупругие свойства наполненного ПП. Упомянутые авторы выдвинули предположение о том, что на вязкоупругие свойства композитов на основе термопластов, наполненных жесткими неорганическими частицами, оказывают влияние не только прочность межфазной адгезии, размер частиц наполнителя и его концентрация, но также и морфологическая структура границы раздела фаз.

Таблица 6.3. Значения динамического модуля упругости и $T_{\text{ст}}$ для композитов, содержащих 40 %масс. древесной муки.

Композит	КДМ	КДММ	КДМП
G' ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$), ГПа	1,450	0,989	1,823
G' ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$), ГПа	0,485	0,311	0,488
T^1	6,60	7,02	7,13

¹ Температура, при которой $\text{tg } \delta$ имеет максимальное значение.

Напротив, значение G' образца КДММ имеет минимальное значение в довольно широком интервале температур. Подобное явление можно объяснить наличием пор в структуре образцов композита КДММ, которое было подтверждено результатами измерения плотности исследуемых материалов [33]. Подобные поры, вероятно, образуются в материале в процессе его переработки: частицы древесной муки, обработанные МА, начинают разрушаться при более низких значениях температуры по сравнению с необработанной древесной мукой. В результате термической деструкции волокон образуются также летучие органические соединения (под действием повышенных температур процесса переработки), вследствие чего в структуре полимерного изделия образуются поры, у изделия снижается плотность и механические свойства. Однако положение максимума на кривой зависимости $\text{tg } \delta$ конечного полипропиленового композита не изменяется при химической обработке наполнителя [33]. Это свидетельствует о том, что этап промывания волокон после их обработки позволяет эффективно удалить непрореагировавший МА. Другими словами, модификатор образует прочную связь с частицами древесной муки и не растворяется в полимерной матрице, что могло бы вызвать пластификацию полипропиленовой фазы. Кроме того, полученные результаты также свидетельствуют о том, что между обработанными или необработанными частицами древесной муки и ПП не проявляется достаточно высокой степени взаимодействия, а поэтому температура активации процессов молекулярной релаксации в структуре полимера также остается постоянной.

6.5. Механические свойства: свойства при действии изгибающей, растягивающей и ударной нагрузки

На рис. 6.6 отражено влияние концентрации древесной муки на механические свойства композитов при растяжении. На рис. 6.6, *а* показано соотношение предела прочности при растяжении композита к модулю упругости ненаполненного ПП ($1,22 \pm 0,16$ ГПа) в зависимости от содержания в композиционном материале древесной муки. Во всех случаях значение модуля упругости увеличивается с возрастанием содержания древесной муки, однако увеличение значения модуля упругости является более выраженным для КДМ за исключением тех случаев, когда древесная мука вводится в материал в большом количестве. Модуль упругости композитов, армированных короткими волокнами, в основном зависит от содержания введенных волокон, длины волокон и модуля упругости полимерной матрицы и материала волокон. Содержание древесной муки и полипропиленовой матрицы является одинаковым без учета композиционной системы. Введение 5 %масс. МАПП, модуль упругости которого имеет более низкое значение по сравнению с модулем упругости чистого ПП, не оказывает влияния на модуль упругости при растяжении композиционного материала. Напротив, использование древесной муки, обработанной МА, или введение МАПП вызывает улучшение качества диспергирования (распределения) наполнителя, что приводит к увеличению модуля упругости Юнга композитов (при введении древесной муки в небольших количествах). При этом значение модуля упругости при растяжении композита КДМ достигает своего максимального значения при содержании древесной муки в количестве 40 %масс. и снижается при увеличении количества введенной древесной муки. При введении частиц необработанной древесной муки в количестве свыше 40 %масс. частицы наполнителя образуют скопления (агрегаты или агломераты). Между частицами наполнителя проявляются достаточно слабые непосредственные физические связи, которые могут довольно легко разрушаться под действием растягивающих напряжений, что объясняет снижение модуля упругости при введении частиц наполнителя в больших количествах.

На рис. 6.6, *б* отражены значения относительного предела прочности при растяжении различных композитов. Значения предела прочности образцов КДМ превышают значения предела прочности образцов КДММ (за исключением образцов, содержащих 50 %масс. древесной муки). Интересным является тот факт, что КДМП (50) характеризуется самыми высокими значениями модуля упругости и прочности, а также самым большим значением максимальной деформации по сравнению с композитами, наполненными необработанными или эстерифицированными частицами древесной муки (рис. 6.6, *в*). Следствием введения наполнителя является снижение максимальной относительной деформации, вызванное уменьшением деформируемости матрицы (ограниченной за счет введения жестких частиц). Введение наполнителей, обладающих более высокой жесткостью по сравнению с матрицей, может приводить к увеличению модуля упругости композитов, однако, как правило, их введение в состав композита приводит к резкому снижению значения относительного удлинения при разрыве композиционного материала, поскольку удлинение материала происходит за счет полимерной матрицы. Такой эффект наблюдался для всех композитов, наполненных древесной мукой (рис. 6.6, *в*). Зависимость предела текучести композита от содержания наполнителя имеет аналогичный характер.

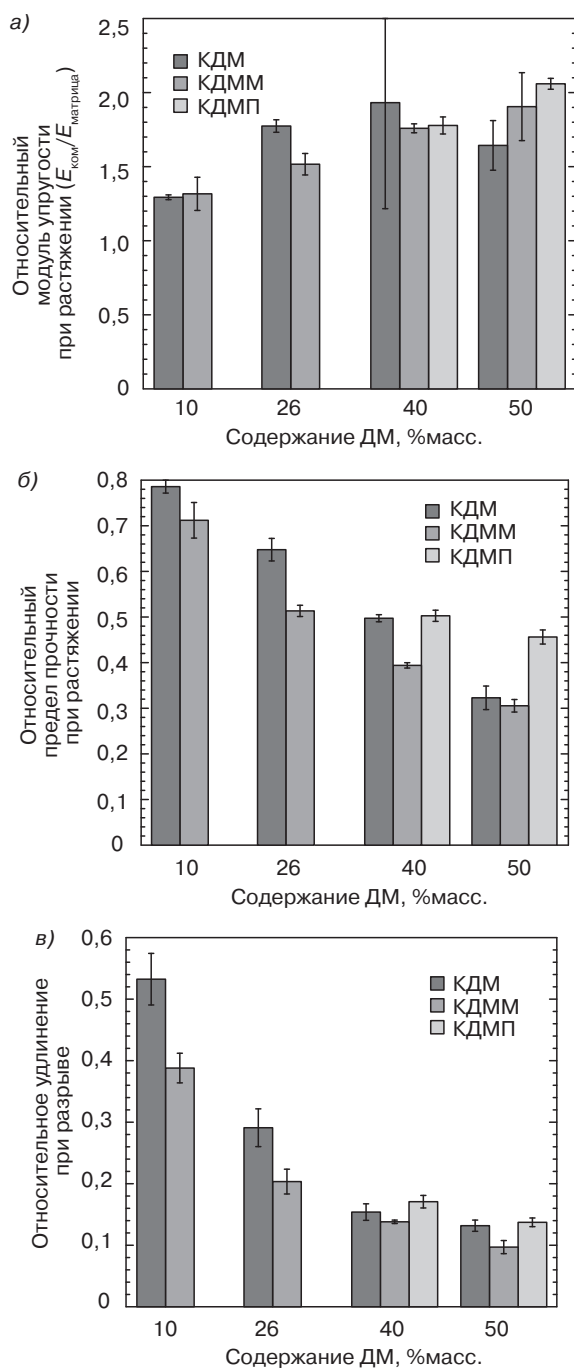


Рис. 6.6. Влияние концентрации древесной муки на механические свойства композитов при растяжении: а — относительный модуль упругости; б — относительная прочность; в — относительная максимальная деформация

На рис. 6.7 приведены зависимости значений относительного модуля изгиба ($E_{\text{изг}}$, рис. 6.7, а) и предела текучести ($\sigma_{\text{тек}}$, рис. 6.7, б) различных композитов от количества введенного наполнителя. Результаты испытаний на растяжение указывают на то, что значения модуля упругости возрастают с увеличением количества введенного наполнителя, однако в случае КДММ модуль упругости увеличивается в большей степени, чем в случае КДМП. Также результаты исследований указывают на то, что все образцы композитов характеризуются более низкими значениями предела текучести по сравнению с чистым ПП, при этом предел текучести снижается при увеличении количества вводимого наполнителя.

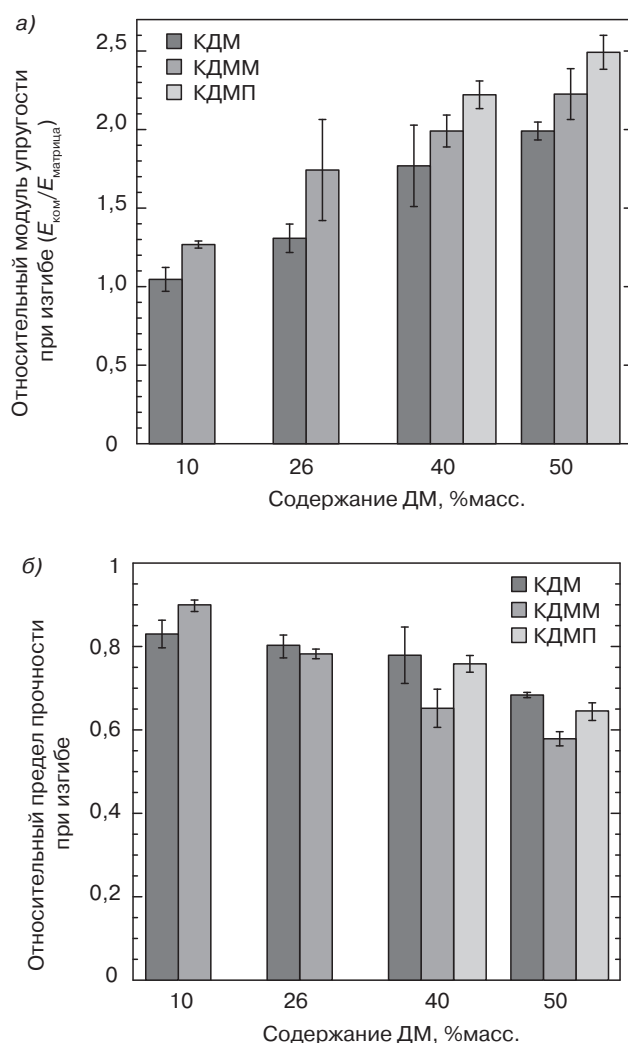


Рис. 6.7. Влияние концентрации древесной муки на механические свойства композитов при изгибе: а — относительный модуль изгиба; б — относительный предел текучести

Увеличение значения предела прочности при изгибе образцов КДМП по сравнению со значениями этого параметра, характерными для композита КДМ, может быть объяснено увеличением совместимости наполнителя и полимерной матрицы. Качество диспергирования древесной муки в полипропиленовой матрице улучшается, что приводит к усилению армирующего действия древесной муки по сравнению с обычным композитом КДМ. Хорошо известно, что сильное взаимодействие может приводить к увеличению жесткости полимерной матрицы в области контакта с частицами наполнителя [59]. Следовательно, можно сделать вывод о том, что улучшение взаимодействия между частицами древесной муки и полипропиленовой матрицей благодаря введению МАПП может вызывать увеличение значения модуля упругости композита по сравнению с модулем упругости КДМ. Этот эффект был более выраженным при проведении испытаний на изгиб, а не в испытаниях на растяжение, поскольку при проведении испытаний на изгиб на образцы в большей степени действуют сдвиговые напряжения.

Несмотря на то что частицы древесной муки предварительно были обработаны МАПП для улучшения их сродства с полипропиленовой матрицей (в композитах КДММ) и более полного и качественного распределения по всей массе материала, результаты исследований указывают на то, что такая обработка приводит также к увеличению скорости процесса термической деструкции композита, которая проявляется в потемнении образцов. Деструкция образцов приводит к ухудшению их свойств (например, образование пор) и такое ухудшение свойств более заметно при проведении испытаний на растяжение, по сравнению с проведением испытаний на изгиб.

Образование пор в процессе формования композита КДММ методом литья под давлением может также снизить значения предела текучести образцов КДММ при растяжении и изгибе по сравнению с КДМ. Кроме того, следует также учитывать влияние свободного межфазного пространства между эстерифицированными частицами древесной муки и ПП, поскольку группы малеинового ангидрида на поверхности частиц древесной муки не могут связываться с полипропиленовой матрицей. Результаты исследований модификаторов с различными значениями молекулярной массы, проведенные Феликсом и Гатенхольмом [60], указывают на то, что чем длиннее углеродная цепочка модификатора, тем более интенсивная связь образуется на границе раздела фаз. Процедура эстерификации с использованием МА улучшает совместимость (смачиваемость) наполнителя и полимерной матрицы, однако не приводит к усилению интенсивности межфазного взаимодействия.

В большинстве опубликованных работ об использовании МАПП для улучшения совместимости наполнителя и матрицы в системах на основе ПП, наполненного лигноцеллюлозой, приводится информация о том, что подобная обработка улучшает механические свойства композита [23, 61] — полипропиленовые цепочки МАПП совместимы с полипропиленовой матрицей композита и могут образовывать с ней прочные связи. В данном случае преимущества использования добавок, улучшающих совместимость, являются более заметными при введении наполнителя в большом количестве, поскольку за счет улучшения совместимости с полипропиленовой матрицей удастся получить композит с более высокими значениями предела прочности при растяжении и модуля упругости при растяжении. Композиты, наполненные необработанными волокнами в количестве 50 %масс., характеризуются отсутствием смачиваемости частиц наполнителя полимерной матрицей и снижением модуля упругости ниже максимального значения.

График зависимости ударной вязкости по Изоду образцов композитов с надрезом от содержания древесной муки в %масс. представлен на рис. 6.8. Значение ударной вязкости по Изоду композитов превосходит значение ударной вязкости по Изоду ненаполненного ПП при содержании древесной муки в композите не более 10%, что объясняется дополнительными механизмами поглощения энергии в процессе излома композитов, содержащих наполнители. Однако ударная вязкость армированного ПП возрастает с дальнейшим увеличением содержания древесной муки, при этом наблюдается одновременное увеличение и жесткости композита. Несмотря на то, что стойкость к ударным нагрузкам армированных термопластов при увеличении количества введенного наполнителя, как правило, снижается, достаточно часто максимальное значение сопротивления ударным нагрузкам достигается при низком или среднем (менее 15 %об.) количестве введенного наполнителя. Максимальное значение вероятнее всего является результатом различных конкурирующих процессов микромеханической деформации, оказывающих влияние на взаимодействие между наполнителем и матрицей, а также на взаимодействие между частицами наполнителя [62].

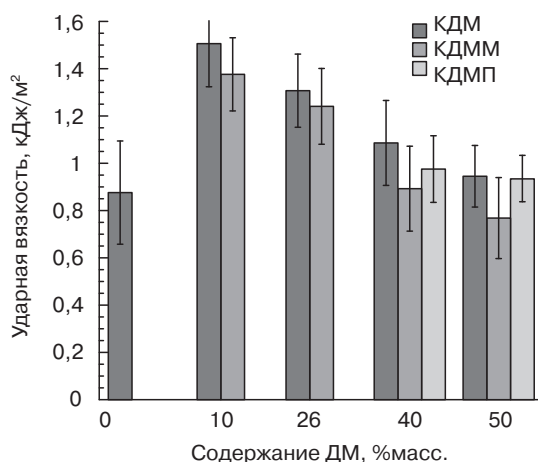


Рис. 6.8. Зависимость величины ударной вязкости по Изоду образцов композитов с надрезом от содержания древесной муки в %масс.

При увеличении концентрации древесной муки материал становится более жестким, а значение его ударной вязкости снижается. При увеличении содержания древесной муки характер поведения композита при изломе изменяется от пластичного до более хрупкого, что объясняется присутствием жестких частиц древесной муки. Напротив, несмотря на то что введение жестких частиц в состав полимерной матрицы приводит к снижению прочности наполненного материала, результаты исследований указывают на то, что в таком материале распространение трещин становится более сложным [63]. В рассматриваемой работе уменьшение ударной вязкости при возрастании количества введенной древесной муки объясняется увеличением количества торцов волокон в структуре композита, которые могут стимулировать процесс образования трещин и, следовательно, вызвать потенциальный разлом композита [64].

Кроме того, при более высоком содержании волокон возрастает вероятность их скопления [65], что приводит к образованию областей концентрации напряжений, в которых для образования трещин или их распространения требуется гораздо меньше энергии.

Очевидно, что ударная вязкость, измеренная для образцов КДММ, как правило, имеет более низкое значение по сравнению с соответствующими значениями для образцов КДМ, что объясняется более высоким объемным содержанием пор в таких композитах. Поведение образцов с надрезом под действием приложенных ударных нагрузок в большой степени определяется факторами, оказывающими влияние на распространение разлома, начинающегося от места концентрации основных напряжений вокруг конца разреза. На процесс распространения трещины затрачивается меньше энергии, поскольку в материале в области разреза присутствуют поры. Кроме того, поскольку адгезия между волокнами и матрицей улучшается за счет эстерификации частиц древесной муки, взаимодействие между волокнами и матрицей в области границы раздела фаз в композитах КДММ превышает интенсивность взаимодействия наполнителя и полимера в КДМ. Разрушение связей между целлюлозными волокнами и их оболочками, что характерно в основном для КДМ, также способствует протеканию дополнительных механизмов поглощения энергии. Таким образом, более высокое значение ударной вязкости по Изоду образцов с надрезом согласуется с тем фактом, что слабое взаимодействие между фазами приводит к более высоким значениям сопротивления ударным нагрузкам [66, 67].

Введение МАПП в качестве добавки, улучшающей совместимость, оказывало лишь незначительное, либо не оказывало вовсе влияния на ударную вязкость образцов с надрезом. В литературе представлены различные результаты испытаний композитов. Так, результаты исследований Майерса и его сотрудников [23] указывают на то, что введение МАПП не только не приводит к улучшению композита, но и вызывает снижение значения ударной вязкости при увеличении содержания МАПП. Результаты исследований Йэрвелл и его сотрудников [23] указывают на то, что МАПП в области границы раздела фаз между матрицей и наполнителем выполняет функцию сшивающего агента (вещества, способствующего образованию поперечных связей), поскольку группы малеинового ангидрида в цепочках МАПП могут вступать во взаимодействие с –ОН-группами древесной муки, что приводит к усилению межфазного взаимодействия. Кроме того, полипропиленовый компонент добавки МАПП представляет собой обычный ПП, т. е. введение МАПП вызывает усиление взаимодействия между матрицей и наполнителем. Такое взаимодействие может также ограничивать подвижность молекул полимера и ввиду этого приводить к снижению способности системы поглощать энергию в процессе распространения трещины. Усиление межфазного взаимодействия приводит к увеличению значения модуля упругости, однако снижает ударную вязкость композитов. По данным других авторов [21, 61, 69] при проведении испытаний образцов композитов без надреза выявляется совершенно противоположное поведение образцов. Рана и его сотрудники [69] объясняли такое поведение композита миграцией добавки, улучшающей совместимость, вокруг волокон. Добавка выступает в роли гасителя ударной волны при воздействии ударных нагрузок, равномерно распределяемых на волокна. В данном случае наблюдается лишь незначительное различие между поведением композитов, наполненных необработанными и обработанными волокнами.

6.6. Изменение свойств композитов с течением времени: краткосрочная и долгосрочная ползучесть материалов

6.6.1. Влияние условий процесса и концентрации древесной муки на свойства композитов

Полимеры, используемые в качестве конструкционных материалов, достаточно часто подвергаются воздействию существенных нагрузок или повышенных температур в течение длительного периода времени или эксплуатируются в условиях изменения температуры. Воздействие упомянутых факторов приводит к изменению свойств материалов, при этом степень подобного изменения зависит от длительности пребывания материала при таких условиях. Поэтому для прогнозирования или, по крайней мере, оценки поведения материала при указанных условиях необходимо точно знать особенности вязкоупругих свойств материала [70]. Ползучесть представляет собой деформацию материала под действием постоянной нагрузки в зависимости от длительности нагружения изделия (образца). Такая деформация может быть упругой, вязкоупругой и пластической и поэтому после снятия нагрузки деформация образца может не восстанавливаться. Под действием постоянной нагрузки материал подвергается мгновенной упругой деформации, которая сопровождается стремительным замедлением скорости ползучести с течением времени. Затем скорость ползучести достигает постоянного значения, после чего резко возрастает, и материал разрушается. Таким образом, ползучесть может привести к необратимой деформации материала и нарушению его структуры, поэтому свойства ползучести имеют большое значение для конструкционных пластмасс и композитов [1, 71, 72]. В особенности для полимеров процесс деформации под действием нагрузки в большой степени зависит от подвижности цепочек, которая зависит не только от температуры, но и от времени приложения нагрузки.

Кратковременная ползучесть образцов композита на основе ПП и необработанных частиц древесной муки (КДМ), полученных методом литья под давлением, представлена на рис. 6.9. Предполагается, что скорость ползучести чистого ПП в процессе испытаний имеет более высокое значение. При введении древесной муки в небольших количествах (10 %масс.) ползучесть снижается и продолжает уменьшаться при увеличении содержания древесной муки приблизительно до 40 %масс. Образцы, содержащие 50 %масс. древесной муки, подвергаются более высокой деформации по сравнению с образцами, содержащими 40 %масс. древесной муки. Как уже было отмечено выше, при более высокой концентрации наполнителя в составе композита содержится недостаточное количество полимера для полного смачивания частиц наполнителя, вследствие чего частицы образуют скопления в полимерной матрице, что приводит к ухудшению механических свойств композита.

Также проводились испытания и на кратковременную ползучесть КДМ, полученных путем интенсивного смешения с последующим прессованием образцов. Несмотря на зависимость деформации ползучести от концентрации древесной муки в составе композита, формально такая зависимость характерна для образцов, полученных методом литья под давлением, при этом было отмечено два различных механизма

разрушения образцов. Прежде всего, могут быть получены композиты с более высоким содержанием древесной муки (свыше 60% древесной муки) и к тому же деформация ползучести всех образцов, полученных путем прессования (даже ненаполненного ПП), имеет значительно более низкое значение по сравнению со значением деформации образцов, полученных литьем под давлением. Как уже упоминалось ранее, при увеличении концентрации наполнителя величина деформации снижается, что объясняется увеличением жесткости композита.

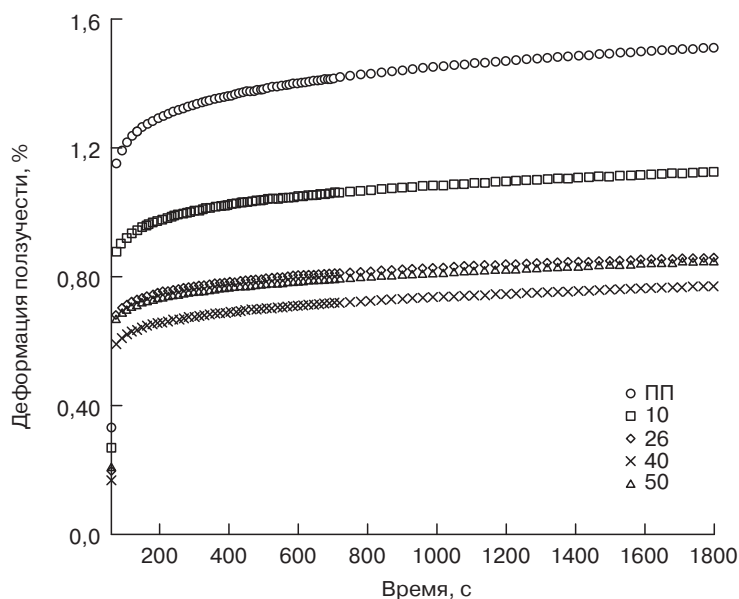


Рис. 6.9. Кратковременная ползучесть образцов композита на основе ПП и необработанных частиц КДМ, полученных методом литья под давлением. Испытания проводились при температуре 20 °С (заимствовано из литературы [34])

При этом методом интенсивного смешения компонентов с последующим прессованием могут быть получены образцы, содержащие 60 %масс. древесной муки при достаточной степени смачиваемости частиц наполнителя. При такой высокой концентрации наполнителя сопротивление ползучести снижается за счет наличия взаимодействия между частицами наполнителя, образующими между собой физические или механические связи, которые могут быть легко разрушены под действием деформации образца композита. Кроме того, образцы КДМ, полученные путем интенсивного смешения с последующим прессованием, характеризуются более низким значением деформации ползучести при содержании древесной муки в количестве 50% по сравнению с образцами, наполненными 40% наполнителя, что объясняется улучшением качества диспергирования частиц в процессе интенсивного смешивания компонентов. Таким образом, введение частиц древесной муки вызывает увеличение жесткости композита, по крайней мере, в том случае, если наполнитель хорошо смачивается полимерной матрицей и достигается эффективное диспергирование частиц наполнителя.

Для упрощения сравнения свойств композитов с различным содержанием наполнителя на рис. 6.10 представлены характеристики ползучести КДМ при температуре 20 °С, наполненных 0, 40 и 50 %масс. древесной муки и полученных при двух различных параметрах переработки. Композиты, полученные на основе полукристаллических термопластов и жестких наполнителей, характеризуются различными механическими свойствами, которые определяются составом материала и условиями его переработки. Конечные свойства композитов в большой степени зависят от реологических характеристик расплава в процессе переработки материала [73], а также от индивидуальных свойств компонентов и взаимодействия между матрицей и частицами наполнителя на границе раздела фаз. Кроме того, стоит отметить, что различные характеристики ползучести композитов были получены не только вследствие улучшения качества диспергирования частиц наполнителя, поскольку для ненаполненного полимера кривые напряжение–время также существенно различаются между собой. В частично кристаллизующемся полимере подвижность связанных молекул в аморфной фазе в значительной степени ограничивается кристаллической фазой [70]. Образцы композитов и полимеров, полученные методом литья под давлением, обладают особой многослойной структурой, в которой тип, размер, структура и ориентация аморфной и кристаллической фаз полимера непрерывно изменяются в направлении от внешней поверхности (периферии) к центру [73–76]. Такие результаты могут объясняться различным содержанием аморфных фаз образцов, полученных при различных условиях переработки. Образцы, полученные методом литья под давлением, обладают более плотной оболочкой, т. е. в них содержится большее количество полимера, быстро охлажденного из расплава. Вследствие этого образцы, полученные литьем под давлением, содержат большее количество аморфной фазы, что подтверждается результатами исследований и других ученых [77]. Кроме того, в образцах, полученных методом литья под давлением, и обе фазы полимера, и фаза анизометрических частиц являются высокоориентированными. Внутренняя структура образцов также не является однородной или изотропной, что подтверждается результатами исследований других ученых [77–79]. Напротив, образцы, полученные путем прессования, охлаждаются в прессе в воздушной среде медленно, поэтому подобные образцы характеризуются достаточно высоким содержанием кристаллической фазы. Результаты сравнения двух рассматриваемых методов переработки композитов указывают на то, что при получении композитов наибольшее значение имеет быстрое отвердевание при длительном охлаждении. Необходимо найти компромисс между экономическими преимуществами быстрого формования образцов методом литья под давлением и улучшенными характеристиками ползучести образцов, полученных в две стадии.

6.6.2. Влияние модификации межфазной границы на свойства композитов

Также учеными было изучено влияние различных типов адгезии между матрицей и армирующим наполнителем, улучшенной за счет введения различных добавок, улучшающих совместимость, на характеристики ползучести образцов, полученных путем интенсивного смешения компонентов. На рис. 6.11 отображены характеристики ползучести различных композитов, содержащих 40 %масс. древесной муки, при температуре

20 °С. Для всех рассматриваемых образцов характерны меньшие значения деформации по сравнению со значениями деформации их полимерной матрицы в отдельности, под действием одинаковой нагрузки (10 МПа). Значительное снижение деформации ползучести наблюдается при введении в состав композита МАПП в качестве добавки, улучшающей совместимость (5 %масс. по отношению к содержанию древесной муки). При введении 10 %масс. МАПП наблюдается дальнейшее снижение ползучести, однако различие между ползучестью такого композита и композита, в состав которого было введено 5 %масс. МАПП, является незначительным и, по всей вероятности, с экономической точки зрения введение большего количества добавки, улучшающей совместимость, является неоправданным и нецелесообразным. На рисунке, где представлены образцы, содержащие 10 %масс. МАПП, заметно снижение деформации ползучести на 45% по сравнению с полимерной матрицей и на 25% по сравнению с композитом, наполненным необработанными волокнами, в конце испытания.

6.6.3. Влияние температуры

На рис. 6.12 отражена сильная зависимость характеристик ползучести композита, содержащего 26 %масс. необработанных древесных волокон, полученного путем интенсивного смешения компонентов с последующим прессованием образцов, от температуры. В конце испытаний степень деформации образцов при температурах 50 и 80 °С возросла соответственно в 2,15 и 3,93 раза по сравнению с деформацией при температуре 20 °С. При температуре 80 °С конец кривой ползучести отражает начало последней стадии деформации образцов, в ходе которой скорость деформации с течением времени возрастает, что, в конечном счете, приводит к окончательному разрушению образца.

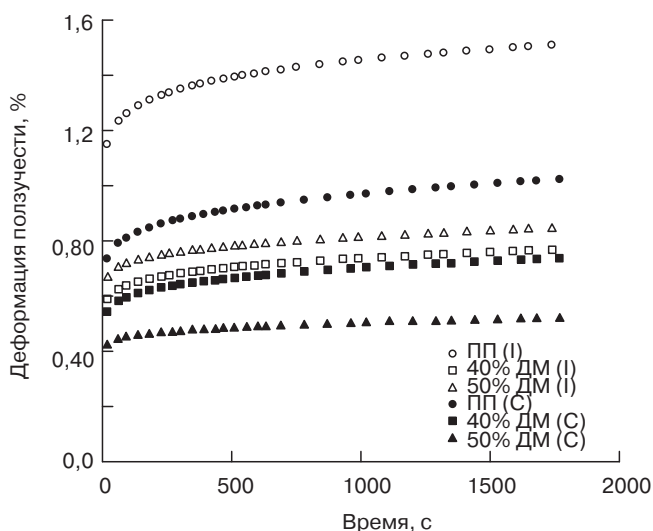


Рис. 6.10. Характеристики ползучести КДМ при температуре 20 °С, наполненных 0, 40 и 50 %масс. древесной муки и полученных при двух различных параметрах переработки: / — образцы, полученные литием под давлением; С — образцы, полученные прессованием

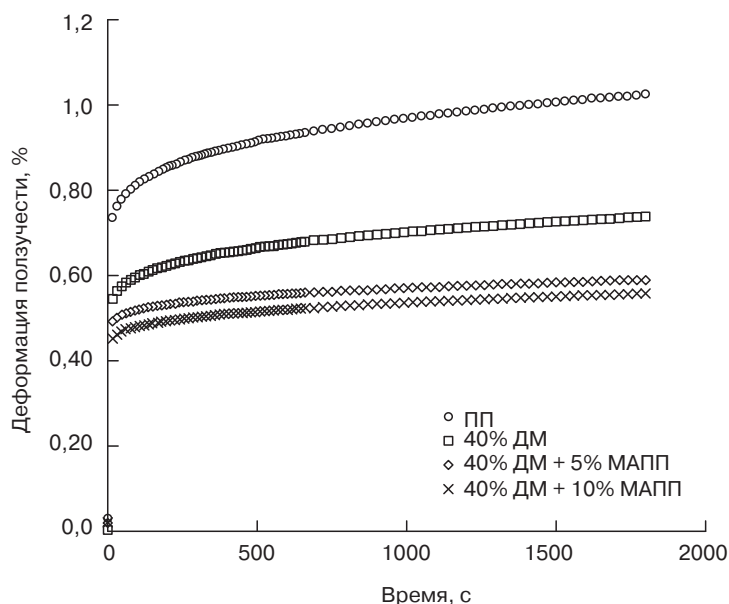


Рис. 6.11. Характеристики ползучести ненаполненного ПП и композита, содержащего 40 %масс. древесных волокон и полученного путем интенсивного смешения компонентов с последующим прессованием образцов, при температуре 20 °С (заимствовано из литературы [70])

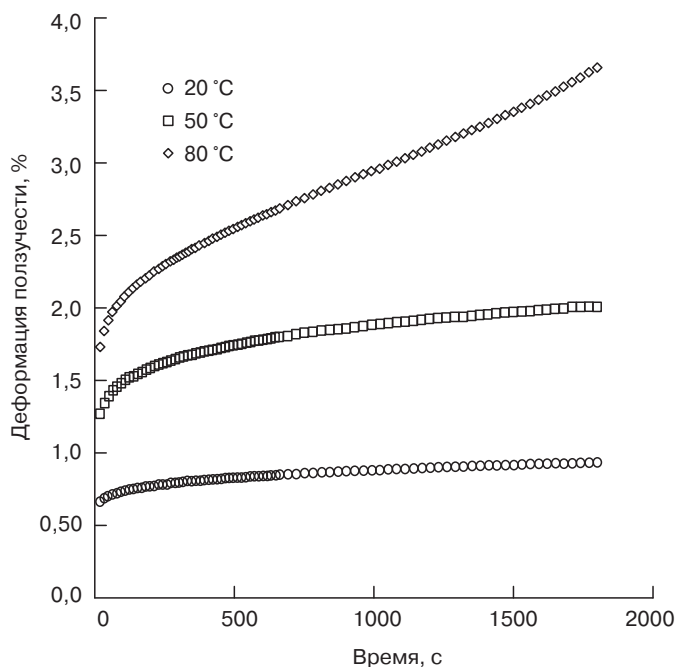


Рис. 6.12. Зависимость характеристик ползучести композита, содержащего 26 %масс. не-обработанных древесных волокон, полученного путем интенсивного смешения компонентов с последующим прессованием образцов, от температуры (заимствовано из литературы [70])

В частично кристаллизующихся полимерах, которые находятся в вязкоупругом состоянии, характеристики ползучести зависят от структуры материала, которая, в свою очередь, в большой степени зависит от температуры испытаний. В широком диапазоне анализируемых температур, не превышающих значения температуры плавления полимера, в кристаллической фазе полимера не происходит каких-либо изменений. Напротив, наблюдается изменение подвижности связей между молекулами и самих молекул в аморфной фазе. При увеличении температуры подвижность полимерных цепочек возрастает, что приводит к увеличению деформации ползучести при одинаковой нагрузке [80–82].

Долговременные характеристики ползучести могут быть спрогнозированы по результатам кратковременных испытаний в том случае, если для исследуемого материала применим принцип суперпозиции время–температура (СВТ). Таким образом, могут быть построены основные кривые для получения информации об изменении характеристик ползучести материала в течение длительного периода времени, превышающего продолжительность проведения эксперимента. Метод суперпозиции основан на чувствительности процесса молекулярной релаксации к температуре. При условии принятия определенных упрощений может быть получена количественная зависимость между временем и температурой. Таким образом, долговременные характеристики ползучести материалов могут быть спрогнозированы по результатам кратковременных испытаний при повышенных температурах. Несмотря на то что такой метод априори не может быть применен для анализа многофазных систем, все же он является эффективным для анализа различных композиционных материалов [70, 83–86]. Нуньез и его сотрудники [70] на основании результатов о деформации ползучести материала при различных температурах, после их обработки с помощью принципа СВТ, построили основную кривую ползучести материала. В качестве базовой температуры испытаний была выбрана температура 60 °С. На рис. 6.13 изображена «основная кривая», построенная по результатам краткосрочных испытаний, полученная для композитов, содержащих 40% необработанной древесной муки и 10% МАПП и полученных путем интенсивного смешения компонентов с последующим прессованием образцов.

Несмотря на то что «основную кривую» построили подобным способом, это не является достаточным основанием для подтверждения эффективности принципа СВТ. Одной из причин появления случайных различий между экспериментальными результатами и основной кривой является физическое старение материала [82, 85, 87, 88]. В полностью аморфных полимерах стеклование материала происходит в относительно узком диапазоне температур, ниже которых материал подвержен старению. Напротив, в частично кристаллизующихся полимерах, где аморфные фазы располагаются вблизи кристаллических областей, содержащиеся в них полимерные цепочки могут быть частично включены в обе фазы и, следовательно, подвижность цепочек может быть сильно ограничена. Энергия активации процесса релаксации таких цепочек является значительно более высокой. Это же распространяется и на «связанные молекулы», которые находятся в различных узлах кристаллической решетки и таким образом представляют собой промежуточные аморфные участки. Вследствие этого стеклование таких полимерных фракций происходит при более высоких значениях температуры. Такой тип перехода характерен для ПП и происходит при температуре 80 °С, при этом при комнатной температуре этот полимер может подвергаться

старению. Нагревание образцов до $T_{ст}$ вызывает эффективную очистку материала от следов более раннего старения, т. е. как бы «омолаживает» полимер. Начальные исследования уже подтвердили изменения свойств ПП при комнатной температуре. При этом по результатам исследований не было обнаружено каких-либо изменений в кристаллической фазе образцов, однако плотность образцов непрерывно возрастала. Результаты исследований сорбции и диффузии газов позволили установить тот факт, что такие изменения свойств материалов происходят за счет изменения аморфной фазы [89–93].

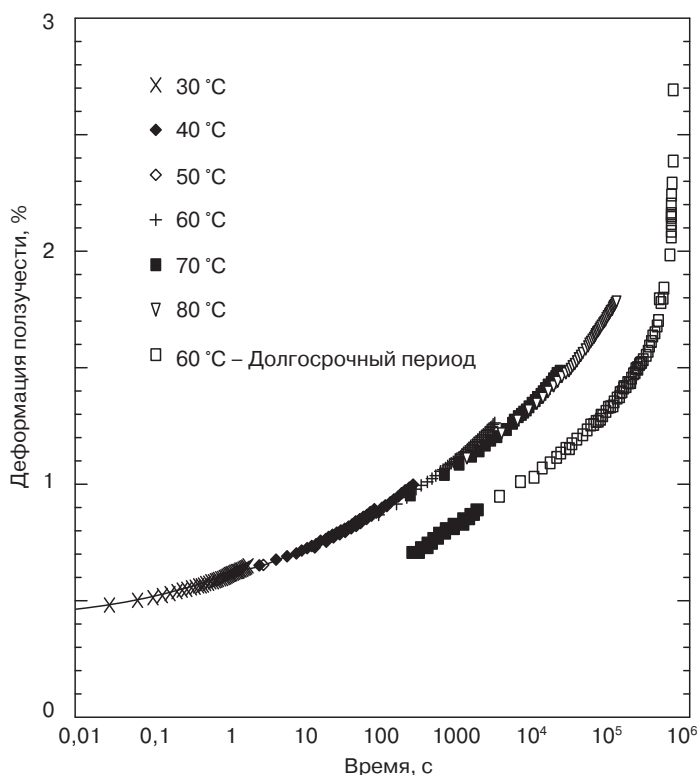


Рис. 6.13. Результаты долгосрочных испытаний, выполненных при температуре 60 °C и основная кривая (базовая температура 60 °C), построенная по результатам краткосрочных испытаний при различных температурах, для композита, содержащего 40% необработанной древесной муки и 10% МАПП и полученного путем интенсивного смешения компонентов с последующим формованием образцов методом прессования

Таким образом, если в процессе ползучести полимер также подвергается старению, то в результате совместного протекания процессов материал деформируется в меньшей степени. При проведении краткосрочных испытаний можно пренебречь физическим старением материалов, которому подвержены образцы в процессе проведения испытаний, поскольку в этом случае испытания проводятся в течение довольно короткого

промежутка времени. Напротив, при проведении долгосрочных испытаний материал может быть подвержен физическому старению при одновременной деформации ползучести. Таким образом, «основная кривая», построенная по результатам краткосрочных испытаний, может не в полной мере соответствовать долговременной ползучести материалов, определенной по результатам соответствующих испытаний. Для проверки правильности прогнозирования долговременной ползучести были проведены долговременные испытания ползучести материалов (композитов, содержащих 40% необработанной древесной муки и 10% МАПП, и полученных путем интенсивного смешения компонентов) при температуре 60 °С до разрыва материала, который наблюдался спустя 6,87 дня. На рис. 6.13 представлены экспериментальные результаты долговременной ползучести материалов при температуре 60 °С, а также изображена основная кривая, построенная по результатам краткосрочных испытаний при различных температурах. Из рисунка отчетливо видно, что из построенной кривой могут быть получены завышенные значения деформации ползучести материала, поскольку при ее построении не было учтено старение материала, происходящее при температуре, не превышающей 80 °С. Прогнозируемые данные в значительно более высокой степени совпадают с экспериментальными данными вблизи $T_{ст}$, поскольку при таких температурах старение полимера является незначительным [70].

6.7. Выводы

Очевидно, что композиты на основе древесной муки и ПП не характеризуются столь же высокой прочностью и модулем упругости, как привычные композиты с высокими эксплуатационными характеристиками (т. е. армированные арамидными или углеродными волокнами); однако они все же имеют более высокую прочность по сравнению с ненаполненными пластмассами или композитами со средними эксплуатационными характеристиками (например, пластмассами, армированными стекловолокном). Кроме того, свойства подобных композитов превышают свойства обычной древесины (например, обладают меньшим водопоглощением).

При введении МАПП в качестве связующей добавки механические свойства композита при растяжении и изгибе повышаются. Необходимое количество связующей добавки зависит от типа исследуемого материала (т. е. зависит от количества –ОН-групп, содержания МАПП или МА, значений молекулярной массы МАПП и ПП и т. д.). После насыщения поверхности волокна добавкой, улучшающей совместимость, вокруг волокна образуется избыток добавки, цепочки которой связываются между собой, а не с цепочками полимерной матрицы, вследствие чего механические свойства композита в некоторой степени снижаются. Также стоит отметить, что избыток связующей добавки также не является целесообразным, поскольку стоимость МАПП значительно превышает стоимость ПП. Напротив, композиты, наполненные древесной мукой, обработанной МА, характеризуются сниженными механическими свойствами, что обусловлено уменьшением термостойкости наполнителя.

Деформация ползучести композитов может быть снижена за счет увеличения количества вводимой древесной муки, поскольку полимерная матрица достаточно

эффективно смачивает волокна. Введение МАПП и/или улучшение качества диспергирования наполнителя за счет интенсивного смешения компонентов вызывает увеличение критической концентрации, при которой происходит полное смачивание поверхности наполнителя.

Поскольку ПП является частично кристаллизующимся полимером, параметры процесса его переработки оказывают очень значительное влияние на процесс его кристаллизации, а также на количество и совершенство формирующихся кристаллов, что впоследствии оказывает влияние на механические характеристики получаемых композитов.

Композиты на основе древесных волокон и ПП в настоящее время находят применение при изготовлении большого количества различных изделий, при этом предполагается, что объем производства таких изделий в будущем будет увеличиваться при одновременном расширении номенклатуры и ассортимента изделий из материалов подобного типа. Поскольку такие армированные материалы не наносят ущерба окружающей среде и здоровью человека, не токсичны, стоят недорого и достаточно легко перерабатывается по сравнению с композитами, наполненными традиционными добавками, например, стекловолокном, волокнами «кевлар» или асбестовыми волокнами, их можно использовать в качестве альтернативы натуральной древесины, в частности, для отделки помещений (например, при изготовлении полов, перегородок, а также в качестве материала поверхности столов при изготовлении столешниц). Кроме того, подобные композиты могут применяться и для получения изделий, эксплуатируемых за пределами помещений, в том числе кровель, дренажных труб, деталей автомобилей, при изготовлении соединительных элементов проводки, а также более крупных изделий, например, легких рыбацких лодок.

Кроме того, при разработке композитов на основе натуральных волокон и ПП необходимо учитывать и другие факторы. Одной из наиболее важных проблем является деструкция композитов под действием внешней среды и воздействия внешних факторов, например, влаги, солнечного света или микроорганизмов. Плохая устойчивость древесной муки к поглощению влаги может оказать негативное влияние на механические свойства и стабильность размеров изделий из композита. Следовательно, дальнейшие исследования должны быть направлены на обеспечение эквивалентных или более высоких технических характеристик и периода эксплуатации композитов по сравнению с другими синтетическими материалами, которые планируется заменить анализируемыми композитами.

Перечень условных обозначений

C	Коэффициент, отражающий влияние наполнителя на модуль упругости композита
АТГ	Термогравиметрический анализ
ДМА	Динамический механический анализ
ДТГ	Дифференцированный сигнал термогравиметрической кривой
$E_{изг}$	Относительный модуль изгиба

G'	Динамический модуль упругости
$G'_{\text{ком}}$	Динамический модуль упругости композита
$G'_{\text{ст}}$	Динамический модуль упругости при температуре стеклования
$G'_{\text{пол}}$	Динамический модуль упругости ненаполненного полимера
$G'_{\text{вз}}$	Динамический модуль упругости в высокоэластическом состоянии
$G'_{\text{отн}}$	Относительный динамический модуль упругости
МА	Малеиновый ангидрид
МАПП	Полипропилен, модифицированный малеиновым ангидридом
ПТР	Показатель текучести расплава
КДММ	Композиты с древесной мукой, предварительно обработанной МА
ПЭ	Полиэтилен
ПП	Полипропилен
ПВХ	Поливинилхлорид
КДМП	Композиты, наполненные необработанной древесной мукой, в состав которых в качестве добавки, улучшающей совместимость, введен МАПП
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
$T_{\text{ст}}$	Температура стеклования
$T_{\text{пл}}$	Температура плавления
СВТ	Принцип суперпозиции время-температура
ДМ	Древесная мука
КДМ	Композиты с древесной мукой, не подвергшейся обработке
δ	Угол сдвига фаз
$\Delta G'$	Изменение динамического модуля упругости при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние ($G'_{\text{ст}} - G'_{\text{вз}}$)
$\sigma_{\text{изг}}$	Предел текучести при изгибе

Литература

1. S.-Y. Lee, H.-S. Yang, H.-J. Kim, C.-S. Jeong, B.-S. Lim, and J.-N. Lee, *Compos. Struct.*, 65, 459 (2004).
2. J. Son, H.-J. Kim, and P.W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 2709 (2001).
3. J. Son, H.-S. Yang, and H.-J. Kim, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 17, 509 (2004).
4. B. Wielage, Th. Lampke, G. Marx, K. Nestler, and D. Starke, *Thermochim. Acta*, 337, 169 (1999).
5. Th. Kretschmer and J. Kohlhoff, *Werkstoffe in der Fertigung*, 5, 3 (1997).
6. F.M.B. Coutinho and T.H.S. Costa, *Polym. Test.*, 18, 581 (1999).
7. J. Guillet, *Macromol. Symp.*, 123, 209 (1997).
8. K. Oksman and C. Clemons, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 1503 (1998).
9. M.N. Ichazo, C. Albano, J. González, R. Perera, and M.V. Candal, *Compos. Struct.*, 54, 207 (2001).
10. N.E. Marcovich, M.M. Reboredo, and M.I. Aranguren, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 2069 (1998).
11. A. K. Bledzki and O. Faruk, *Composites A*, 37(9), 1358 (2006).
12. A.K. Bledzki and J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.*, 24, 221 (1999).

13. J. Karger-Kocsis, in: *Polypropylene: Structure, Blends, and Composites*, J. Karger-Kocsis (ed.), Chapman & Hall, London, 1995.
14. R. Karnani, M. Krishnan, and R. Narayan, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 476 (1997).
15. R. Gauthier, C. Joly, A.C. Coupas, H. Gauthier, and M. Escoubes, *Polym. Compos.*, **19**, 287 (1998).
16. M. Avella, L. Casale, R. Dell'erba, B. Focher, E. Martuscelli, A., and J. Marzetti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1077 (1998).
17. B. Pukánszky, F. Tudos, J. Jancar, and J. Kolarik, *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 1040 (1989).
18. F.M.B. Coutinho, T.H.S. Costa, and D.L. Carvalho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1227 (1997).
19. S. Takase and N. Shiraishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 645 (1989).
20. X. Chen, Q. Guo, and Y. Mi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1891 (1998).
21. A.R. Sanadi, D.F. Caulfield, R.E. Jacobson, and R.M. Rowell, *I&EC Res.*, **34**, 1889 (1995).
22. H.D. Rozman, G.B. Peng, and Z.A. Mohd Ishak, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 2647 (1998).
23. G.E. Myers, I.S. Chahyadi, C.A. Coberly, and D.S. Ermer, *Int. J. Polym. Mater.*, **15**, 21 (1991).
24. D. Harper and M. Wolcott, *Composites A*, **35**, 385 (2004).
25. J.Z., Q. Lu, and H.S., McNabb, *Wood Fiber Sci.*, **32**, 88 (2000).
26. S. Mishra and J.B. Naik, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 681 (1998).
27. C. Clemons, R.A. Young, and R.M. Rowell, *Wood Fiber Sci.*, **24**(3), 353 (1992).
28. J.M. Felix and P. Gatenholm, *Evaluation of surface treatments for cellulose fibers and interfacial interactions in composites*, in: *Controlled Interphases in Composite Materials*, H. Ishida (ed.), Elsevier, New York, 1990.
29. J. Urbanski, in: *Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics*, J. Urbanski, W. Czerwinski, K. Janicka, F. Majewska, and H. Zowall (eds.), Wiley, Poland, 1977.
30. C.-W. Lin and W.-L. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 383 (1998).
31. N.G. Gaylord, M. Mehta, and R. Mehta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2549 (1987).
32. N.G. Gaylord, R. Mehta, V. Kumar, and M. Tazi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 359 (1989).
33. A.J. Nunez, J.M. Kenny, M.M. Reboredo, M.I. Aranguren, and N.E. Marcovich, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 733 (2002).
34. A.J. Nunez, P.C. Sturm, J.M. Kenny, M.I. Aranguren, N.E. Marcovich, and M.M. Reboredo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 1420 (2003).
35. A.K. Bledzki, M. Letman, A. Viksne, and L. Rence, *Composites: A*, **36**, 789 (2005).
36. D. Nabi Saheb and J.P. Jog, *Adv. Polym. Technol.*, **18**, 351 (1999).
37. Baer E., *Engineering Design for Plastics*, SPE Polymer Science and Engineering Series, Reinhold, New York, 1964.
38. E.C. Bernhardt, *Processing of Thermoplastics Materials*, SPE Plastics Engineering Series, Reinhold, New York, 1959.
39. NFM Welding Engineers, www.nfm.net/products/products.aspx.
40. D. Bhattacharyya, M. Bowis, and K. Jayaraman, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 353 (2003).
41. S.A. Igl and T.A. Osswald, *A study of the thermoformability of wood fibre-filled polyolefin composites, wood-fibre/polymer composites: fundamental concepts, processes, and material options*, Forest Products Society, Madison, WI, USA, 1993.
42. J.J. Balatinecz, B.D. Park, R.T. Woodhams, R.A. Fructl, P.R. Garand, and S. Iaboni, *Reactive processing of wood fibre composites. Wood-fibre/polymer composites: fundamental concepts, processes and material options*, Forest Products Society, Madison, WI, USA, 1993.
43. A.C. Karmaker and J.A. Youngquist, *Fibre attrition during injection moulding and its effect on the mechanical performance of natural fibre-reinforced polypropylene composite*, in: *Proceedings*

- of the Conference on Woodfibre–Plastic Composites: Virgin and Recycled Wood Fibre and Polymers for Composites, Forest Products Society, Madison, WI, USA, 1995, pp. 96–98.
44. M.Y. Fuad, J. Mustafah, M.S. Mandor, Z.A. Mohd Ishak, and A.K. Mohd Omar, *Polym. Int.*, 38, 33 (1995).
 45. R.G. Gann, R.A. Dipert, and M.J. Drews, Flammability, in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 7, 2nd edition J.I. Kroschwitz (ed.) 2nd Wiley, New York, 1985.
 46. B. Wielage, Th. Lampke, H. Utschick, and F. Soergel, *J. Mater. Process. Technol.*, 139, 140 (2003).
 47. A. O'Donnell, M.A. Dweib, and R.P. Wool, *Compos. Sci. Technol.*, 64, 1135 (2004).
 48. S.H. Aziz and M.P. Ansell, *Compos. Sci. Technol.*, 64, 1231 (2004).
 49. J.D. Ferry, The nature of viscoelastic behavior, in: *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York, 1980.
 50. L.A. Pothan, Z. Oommen, and S. Thomas, *Compos. Sci. Technol.*, 63, 283 (2003).
 51. L.E. Nielsen and R.F. Landrel, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1994.
 52. A. Amash and P. Zugenmaier, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 1143 (1997).
 53. S. Díez-Gutiérrez, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. De Saja, and J.I. Velasco, *Polymer*, 40, 5345 (1999).
 54. L.E. Nielsen and T.B. Lewis, *J. Polym. Sci.*, 7, 1705 (1969).
 55. B.A. Acha, N.E. Marcovich, and J. Karger-Kocsis, *Plast. Rubber Compos.*, 35(2), 73 (2006).
 56. M. Kazayawoko, J.J. Balatinez, and R.T. Woodhams, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 1163 (1997).
 57. P.V. Joseph, G. Mathew, K. Joseph, G. Groeninckx, and S. Thomas, *Composites A*, 34, 257 (2003).
 58. J.Z. Liang, R.K.Y. Li, and S.C. Tjong, *Polym. Test.*, 19, 213 (2000).
 59. F. Stricker, M. Bruch, and R. Mülhaupt, *Polymer*, 38, 5347 (1997).
 60. M. Felix and P. Gatenholm, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 699 (1993).
 61. H. Dalvåg, C. Klason, and H.E. Strömvall, *Int. J. Polym. Mater.*, 11, 9 (1985).
 62. B. Pukánszky, in: *Polypropylene. Structure, Blends and Composites*, Vol. 3, 1st edition, J. Karger-Kocsis (ed.), Chapman & Hall, Cambridge, 1995.
 63. A.J. Kinloch and R.J. Young, *Fracture Behavior of Polymers*, Applied Science Publishers, London, 1983.
 64. M.J. Folkes, in: *Short Fibre Reinforced Thermoplastics*, M. J. Devis (ed.), John Wiley & Sons, Ltd, Herts, UK, 1982.
 65. L. Mascia, *The Role of Additives in Plastics*, Edwar Arnold, London, 1974, Chap.3.
 66. T.Q. Li, C.N. Ng, and R.K.Y. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 1420 (2001).
 67. V.N. Hristov and R. Lach, W. Grellmann, *Polym. Test.*, 23, 581 (2004).
 68. P.A. Järvelä, L. Shuca, and P.K. Järvelä, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 2003 (1997).
 69. K. Rana, A. Mandal, B.C. Mitra, R. Jacobson, R. Rowell, and A.N. Banerjee, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 329 (1998).
 70. A.J. Nunez, N.E. Marcovich, and M.I. Aranguren, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1594 (2004).
 71. D.P.N. Vlasveld, H.E.N. Bersee, and S.J. Picken, *Polymer*, 46, 12539 (2005).
 72. B.-D. Park and J.J. Balatinez, *Polym. Compos.*, 9, 377 (1998).
 73. S. Díez-Gutiérrez, M.A. Rodríguez-Pérez, J.A. De Saja, and J.I. Velasco, *Polymer*, 40, 5345 (1999).
 74. J.P. Trotignon and J. Verdu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 29 (1987).
 75. M. Fujiyama, T. Wakino, and Y. Kawasaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 29, (1988).
 76. P. Singh and M.R. Karmal, *Polym Compos.*, 10, 344 (1989).
 77. J.I. Velasco, C. Morhain, A.B. Martínez, M. A. Rodríguez-Pérez, and J.A. de Saja, *Polymer*, 43, 6813 (2002).

78. M. Fujiyama and T. Wakino, *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 2739 (1991).
79. M. Fujiyama, *Int. Polym. Process.*, 7, 165 (1992).
80. B.E. Read and P.E. Tomlins, *Polym. Eng. Sci.*, 37, 1572 (1997).
81. P.E. Tomlins and B.E. Read, *Polymer*, 39, 355 (1998).
82. D.S. Matsumoto, *Polym. Eng. Sci.*, 28, 1313 (1988).
83. V.P. Cyras, J.F. Martucci, S. Iannace, and A. Vázquez, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 15, 253 (2002).
84. A. Vázquez, V.A. Dominguez, and J.M. Kenny, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 12, 253 (1999).
85. C. Marais and G. Villoutreix, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 1983 (1998).
86. M. Sumita, T. Shizuma, K. Miyasaka, and K. Ishikawa, *J. Macromol. Sci. Phys.*, B22, 601 (1983).
87. D. Dean, M. Husband, and M. Trimmer, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 70, 2971 (1998).
88. L.C. Brinson and T.S. Gates, *Int. J. Solid Struct.*, 32, 827 (1995).
89. J. Fiebig, M. Gahleitner, C. Paulik, and J. Wolfschwenger, *Polym. Test.*, 18, 257 (1999).
90. G.W. Schael, *J. Appl. Polym. Sci.*, 10, 901 (1966).
91. S. Kapur and C.E. Rogers, *J. Polym. Sci. A-2*, 10, 2107 (1972).
92. M.K. Agarwal and J.M. Schultz, *Polym. Eng. Sci.*, 21, 776 (1981).
93. V. Vittoria, *Polymer*, 29, 1118 (1988).

Глава 7. ПОВЕДЕНИЕ ПРИ РАЗРУШЕНИИ И ДЕФОРМАЦИЯ ПП, АРМИРОВАННОГО НАТУРАЛЬНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Селина Р. Бернал (*Институт технологий и прикладных наук университета Буэнос-Айреса, Аргентина*)

7.1. Введение

На протяжении последних нескольких лет термопластам, армированным натуральными волокнами, ученые начали уделять все большее внимание, что объясняется повышенными механическими свойствами этих материалов при относительно низкой стоимости [1]. Термопласты, армированные натуральными волокнами, имеют небольшую плотность, достаточно высокую прочность и жесткость, небольшую стоимость, а также могут относительно легко перерабатываться в изделия с использованием традиционных методов переработки пластмасс, например, экструзии и литья под давлением [2]. В настоящее время натуральные волокна используются в качестве армирующих наполнителей для полимерных материалов при получении широкого спектра изделий, используемых в строительстве, автомобилестроении, производстве упаковки, мебели и даже аэрокосмической отрасли. Натуральные волокна представляют собой альтернативный тип армирующего наполнителя и все чаще используются вместо традиционного стекловолокна, поскольку помимо экологической безопасности, натуральные волокна обладают также и некоторыми другими преимуществами [3]. Они имеют относительно низкую стоимость по сравнению с традиционными армирующими наполнителями. Кроме того, натуральные волокна относятся к возобновляемым сырьевым материалам и могут вводиться в полимеры в большом количестве, имеют низкую плотность и характеризуются высокими специальными свойствами, а также подвергаются биодеструкции. Подобные волокна являются менее абразивными материалами, а поэтому их применение не приводит к существенному увеличению степени износа дорогого перерабатывающего и смесительного оборудования. Однако следует отметить, что потенциальное использование натуральных волокон в качестве армирующих наполнителей существенно ограничивается некоторыми факторами, что объясняется несовместимостью подобных волокон с гидрофобной полимерной

матрицей (в особенности с полиолефинами) [4], плохой влагостойкостью и склонностью образовывать агрегаты (скопления) частиц в процессе переработки материала [5, 6]. Кроме того, наиболее существенным недостатком использования натуральных волокон является их качество, которое в большой степени зависит от множества разнообразных внешних факторов, в том числе климата, в котором произрастали растения, влажности, метода культивации растений, а также способа сбора и предварительной обработки волокон [7].

Плохие механические и физические свойства композитов, армированных натуральными волокнами, часто обуславливаются небольшой силой межфазного взаимодействия между волокнами и полимерной матрицей вследствие их плохой совместимости. Поэтому основные исследования в области использования натуральных волокон в качестве армирующих наполнителей полимеров направлены на разработку эффективных способов улучшения совместимости полимерной матрицы и волокон [8].

В литературе приводятся данные о том, что определенные виды модификации полимерной матрицы, а также различные способы обработки поверхности волокон способствуют улучшению совместимости между волокнами и матрицей в композитах на основе полимеров, армированных натуральными волокнами [1, 4, 6, 9–16]. Результаты исследований указывают на то, что модифицирование как волокон, так и матрицы способствует улучшению межфазной адгезии на границе раздела волокно/матрица, а также повышению механических характеристик композитов. Кроме того, в результате химической обработки натуральных волокон происходит не только модифицирование поверхности раздела фаз волокно/полимер, но и различные изменения границы раздела между элементарными волокнами, а также изменение плотности и структуры поверхности технических волокон [17, 18]. Другие факторы, обусловленные сложной структурой композита, армированного натуральными волокнами, усложняют зависимость его механических свойств от методов обработки волокон [19–21].

Кроме того, наиболее широко используемыми в промышленности термопластами являются полиолефины. Среди последних наиболее привлекательным крупнотоннажным полимером, обладающим превосходными свойствами, является полипропилен (ПП), он характеризуется низкой плотностью, может подвергаться стерилизации, обладает высокой твердостью поверхности, очень высокой абразивной стойкостью, превосходными электропроводными свойствами, а также хорошими механическими и барьерными свойствами по отношению к воде и влаге. Кроме того, он недорого стоит, производится во всем мире, довольно легко перерабатывается, при горении не выделяет токсичных газов, безопасен для персонала в процессе переработки, а также может подвергаться вторичной переработке (рециклингу). Однако использование ПП в качестве конструкционного материала в настоящее время ограничивается его высокой хрупкостью при комнатной температуре и относительно невысокой стойкостью к распространению трещин [22, 23]. ПП широко используется для получения на его основе композитов, армированных натуральными волокнами [24–37].

В литературе [38] приводятся данные о том, что при введении стекловолокна в полипропиленовую матрицу межфазный передел прочности при сдвиге (сопротивление сдвигу) между ПП и стекловолокном имеет очень низкое значение, поэтому смачивание волокон полимером также является недостаточным, кроме того, усадка в процессе кристаллизации также приводит к некоторому ухудшению смачиваемости волокон.

К тому же шероховатость поверхности стекловолокна не способствует его механическому укреплению и фиксации в полимерной матрице. Однако межфазная адгезия может быть существенно улучшена за счет использования полимерных связующих добавок, например, сополимеров полиолефинов и эластомеров. Результаты исследований указывают на то, что при введении связующей добавки жесткость композита практически не изменяется, а прочностные характеристики материала существенно улучшаются. Кроме того, введение связующей добавки оказывает отрицательное влияние на величину ударной вязкости композита вследствие ограничения деформации матрицы. Помимо этого, при введении в бинарную систему, состоящую из ПП с привитой акриловой кислотой и наполнителя, дополнительно третьего эластомерного компонента результирующая величина ударной вязкости композита может быть увеличена или снижена в зависимости от того, произошла ли инкапсуляция частиц наполнителя эластомерным компонентом [38].

Для полипропиленовых композитов, армированных натуральными волокнами, введение связующих добавок (в особенности ПП с привитым малеиновым ангидридом (МАПП)) приводит к улучшению межфазной адгезии вызывает улучшение некоторых свойств материала. В том случае, если МА присоединяется к углеродному скелету ПП, то происходит образование ковалентных эфирных и водородных связей с гидроксильными группами, расположенными на поверхности целлюлозы [2]. С целью изучения этой проблемы учеными было проведено множество исследований [2, 14, 15, 39–42], результаты которых подтвердили положительное влияние введения МАПП на улучшение механических характеристик композитов на основе ПП, армированного древесным наполнителем. Однако структурные особенности межфазных взаимодействий изучены специалистами в меньшей степени и лишь в некоторых работах приводятся данные о морфологических изменениях и особенностях деформации, а также механизмах разрушения образцов при таком улучшении адгезии [2].

Кроме того, большое количество работ было направлено на изучение влияния силанов, вводимых в качестве связующих и сшивающих добавок, на физические и механические свойства композитов на основе ПП и натуральных волокон. В литературе приводятся данные о том, что гидрофильные группы силанов, вводимых в качестве связующей добавки, вступают в химическое взаимодействие с функциональными группами на поверхности древесных волокон. Гидрофобная группа должна реагировать или иметь относительно высокую совместимость с полимерной матрицей [8].

Кроме того, широко известно, что макроскопические особенности гетерогенных материалов зависят от большого количества факторов, в том числе состава, особенностей каждого компонента, геометрического расположения фаз и свойств поверхности раздела фаз. В случае полимеров, армированных натуральными волокнами, сложная структура технических волокон даже затрудняет взаимодействие матрицы и наполнителя. Техническое волокно имеет многоклеточное строение с неоднородной кристаллической структурой [43] и называется целлюлозой. Подобный материал состоит из упорядоченных областей (кристаллитов), распределенных в массе аморфного материала. Целлюлоза — наиболее важный химический компонент натуральных волокон, в особенности при получении композитов [44]. Другими компонентами натуральных волокон являются гемицеллюлоза и лигнин. Лигнин образует матрицу для волокон, которая удерживает структуру в соединенном состоянии. Кроме того, небольшую

часть структуры волокон составляют воски. Линейное объединение этих компонентов приводит к получению нитевидных структур, называемых микрофибриллами, которые можно наблюдать с помощью электронного микроскопа при средней кратности увеличении [45]. Микрофибриллы представляют собой кристаллические целлюлозные ядра, окруженные гемицеллюлозой. В большинстве натуральных волокон такие микрофибриллы ориентируются под определенным углом относительно оси волокна, который называется углом микрофибрилл или микрофибрилярным углом [43]. И целлюлозные, и нецеллюлозные компоненты (т. е. лигнин и гемицеллюлоза) играют важную роль в определении характеристических свойств волокон [46].

В последнее время для прогнозирования механических свойств натуральных волокон в отдельных моделях стали учитывать структурные особенности клеточных стенок. В таких моделях учитывается спиралевидный угол целлюлозных фибрилл, а также соотношение целлюлозных и некристаллических областей [46, 47].

Натуральные волокна наиболее часто используются в форме дискретных (дисперсных) армирующих компонентов (частиц, волокон), при этом полимеры, армированные натуральными волокнами, не обладают такой же высокой прочностью и жесткостью по сравнению с композитами, армированными традиционными волокнами. Благодаря своей низкой стоимости и легкости переработки натуральные волокна являются наиболее оптимальными армирующими наполнителями при производстве широкого спектра изделий [48]. Иногда для армирования полимеров натуральные волокна используются также и в непрерывной форме [15, 49, 50].

В случае композитов, армированных дискретными (измельченными или рубленными) волокнами, в зависимости от длины волокна могут быть идентифицированы различные механизмы диссипации энергии. В композитах, армированных короткими волокнами, активируется большое количество механизмов неупругого разрушения вблизи образовавшейся трещины. Такие механизмы вносят свой вклад в образование зоны разрушения образцов с соответствующим медленным ростом трещины, предшествующим протеканию нестабильного разрушения [51, 52]. В термопластах, армированных короткими волокнами, волокна субкритической длины скорее вытягиваются из материала при разрушении образца, а не разламываются, поскольку они имеют слишком малую длину. В этом случае процесс диссипации энергии протекает по соответствующим механизмам, в том числе по механизму разрушения связей, смещения волокон, незначительного вытягивания волокон, а также хрупкого или пластического разрушения матрицы, которые более подробно рассматриваются в дополнительной литературе [48]. Другие механизмы разрушения, в том числе расщепление волокон на мельчайшие ячейки (клетки), удлинение и разматывание микрофибрилл до клеток или волокон, поперечное микрорастрескивание и множественное разрушение (излом) элементарных клеток также описаны в дополнительной литературе, посвященной изучению полимеров, армированных натуральными волокнами [53–55].

За прошедшие несколько лет было проведено множество исследований, целью которых являлось изучение свойств ПП, армированного натуральными волокнами [4–5, 7, 14–16, 24–37, 56], а также изучение особенностей механизмов разрушения полимеров, армированных волокнами [57–61]. Кроме того, было проведено также некоторое количество исследований, в ходе которых изучались две указанные проблемы одновременно: оценивались особенности разрушения и излома термопластов, армированных

натуральными волокнами [3, 62, 63]. Кроме того, небольшое количество исследований также было посвящено изучению особенностей разрушения и излома ПП, армированного натуральными волокнами [2, 8, 39, 64, 65].

В настоящей главе представлены последние из результатов исследований, посвященных изучению механизмов и особенностей разрушения композитов на основе ПП, армированного натуральными волокнами, с особым акцентом на деформационных характеристиках материалов, а также на механизмах разрушения и излома подобных композитов.

7.2. Влияние условий воздействия нагрузок

В литературе приводятся сведения о том, что особенности разрушения и механические свойства полимерных композитов в большой степени зависят от условий воздействия нагрузок, в частности, от температуры и скорости деформации образцов.

В одном из последних исследований, проведенных Кутинхо и его сотрудниками [67], было изучено воздействие скорости проведения испытаний на особенности деформации образцов полипропиленовых композитов, армированных древесными опилками. Результаты таких исследований подтвердили тот факт, что увеличение скорости проведения испытаний оказывает аналогичное влияние на деформацию композитов, как и уменьшение температуры испытания. При высокой скорости проведения испытаний (400 мм/мин) и полипропиленовый образец, и образец композита подвергались хрупкому разрушению с очень малой величиной относительного удлинения при разрыве (рис. 7.1). При низкой скорости проведения испытаний (5 и 0,1 мм/мин) для полипропиленового образца был характерен механизм холодной вытяжки, а при скорости 0,1 мм/мин — и вовсе разрыв с образованием шейки. Режим разрушения композитов в значительной степени зависел от скорости проведения испытаний. При высокой скорости испытаний материалу свойственно хрупкое разрушение вследствие образования плоскости трещины. Напротив, при низкой скорости испытаний матрица подвергается сильной пластической деформации, свидетельствующей о наличии фибрилл, а разрушение образца является полностью пластическим. При средней скорости испытаний наблюдается смешанный тип разрушения образца, на котором проявляются участки как хрупкого, так и пластического излома.

Кроме того, Кэбрэл и его сотрудники [56] выявили влияние скорости испытаний на механические характеристики полипропиленовых композитов, армированных натуральными волокнами. Результаты подобных исследований указывают на то, что в процессе разрушения композитов на основе ПП и джутовых волокон под действием квазистатической нагрузки полимерная матрица подвергается пластической деформации, характерной для шероховатой поверхности, при этом вследствие деформации на поверхности образцов также наблюдается образование белых пятен (рис. 7.2, *а*). Разрушение образцов при проведении испытаний на ударную вязкость по Изоду, напротив, не протекает по механизму пластической деформации материала матрицы (рис. 7.2, *б*).

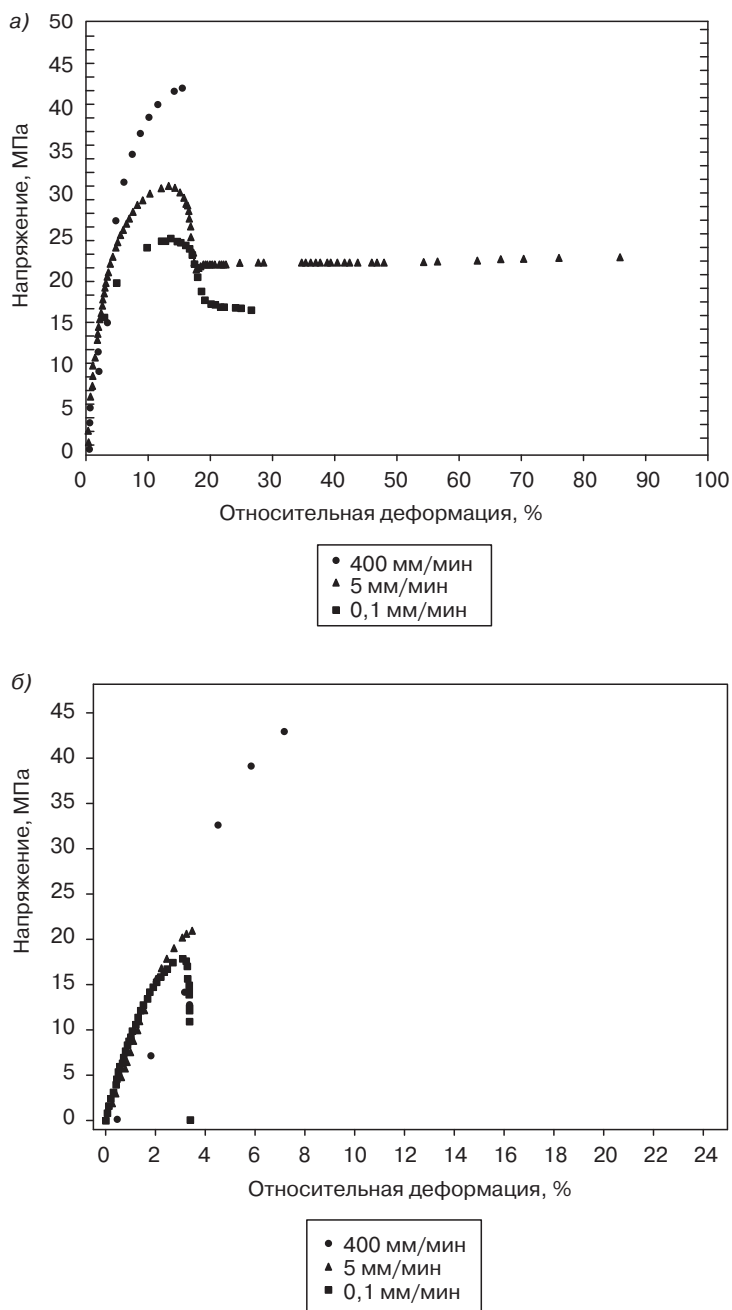


Рис. 7.1. Кривые зависимости напряжения от деформации для образцов ПП, армированного древесными опилками, при различной скорости испытаний: а — ненаполненный ПП; б — ПП композит, содержащий 20 %масс. древесных опилок (заимствовано из литературы [67])

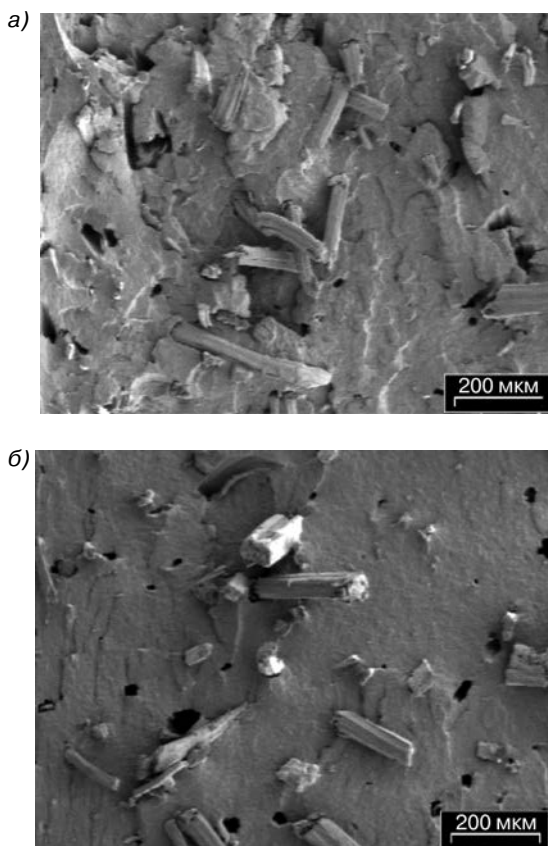


Рис. 7.2. Общее изображение поверхности излома образцов композита, содержащего 6 %об. джутовых волокон: а — образец, разрушенный под действием растягивающей нагрузки в статических условиях, фотография получена с помощью метода сканирующей электронной микроскопии; б — образец, разрушенный при проведении испытаний на ударную вязкость по Изоду; фотография получена с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (заимствовано из литературы [56])

7.3. Влияние микроструктуры материала на его свойства

Термопласты, армированные короткими волокнами, имеют сложную микроструктуру. Обусловлено это длиной волокон и их ориентацией в процессе формования, а также наличием границы раздела фаз, что оказывает влияние на механические характеристики и концентрацию напряжений на концах волокон.

7.3.1. Повреждение волокон

Очень важным аспектом влияния микроструктуры материала на его свойства, оказывающим воздействие на механические характеристики композитов, является постепенное

повреждение волокон, которое происходит при получении композитов (и изделий из них) методом экструзии [3, 68, 69]. Результаты исследований указывают на то, что подобный эффект более выражен при увеличении содержания волокон в композите. В экструдере композиты, содержащие большее количество волокон, подвергаются более интенсивной сдвиговой деформации, что объясняется повышенным значением вязкости расплава более высоконаполненного композита. Вследствие этого повышается и температура процесса переработки (выделение тепловой энергии пропорционально величине вязкости материала). Сочетание более высоких по величине сдвиговых напряжений и повышенных температур приводит к более полному разрушению композита (при более высоком содержании волокон).

Для натуральных волокон, которые, как упоминалось выше, главным образом представляют собой целлюлозные фибриллы, расположенные в лигнингемицеллюлозной матрице, разрушение волокон также приводит к дефибрилляции, что, в свою очередь, может привести к значительному снижению диаметра волокон [70]. Результаты исследований композитов на основе ПП и джутовых волокон, проведенных Доуном и его сотрудниками [71], указывают на то, что при увеличении содержания волокон в композите кривая распределения длины волокон стремится к более низким значениям. Они объясняли этот феномен повреждением волокон вследствие их взаимодействия между собой при более высокой их концентрации. Кэбрэл и его сотрудники [56] по результатам исследований образцов композитов на основе ПП и джутовых волокон, полученных с помощью метода экструзии с последующим формованием образцов методом литья под давлением, выявили уменьшение соотношения геометрических размеров волокон с увеличением содержания волокон в композите (табл. 7.1). По результатам исследований упомянутых авторов была выявлена тенденция к уменьшению длины отслоившихся волокон при увеличении содержания волокон в композите, которая объясняется более короткой изначальной длиной волокон, измельченных в процессе переработки. Схожие результаты ранее были получены Вазкезом и его сотрудниками [27] при анализе композитов на основе ПП и волокон жмыха сахарного тростника.

Таблица 7.1. Объемная доля волокон и соотношение геометрических размеров волокон в композитах на основе ПП и джутовых волокон (заимствовано из литературы [56])

Объемная доля волокон v_f	Геометрическое соотношение размеров волокон l/d (длина/диаметр)
0,06	11,4
0,12	10,9
0,18	9,2
0,23	8,4
0,29	8,1
0,34	7,2
0,45	6,2

Кроме того, Джозеф и его сотрудники [26] изучили влияние параметров процесса переработки на механические характеристики полипропиленовых композитов,

армированных волокнами сизаля. Результаты их исследований указывают на то, что при определенной продолжительности смешения компонентов получаемый композит обладает максимальными механическими характеристиками при растяжении, что объясняется протеканием конкурирующих процессов, т. е. улучшением степени диспергирования (распределения) волокон и разрушением волокон при увеличении длительности смешения компонентов. Также было определено максимальное значение предела прочности при растяжении, достигаемое при увеличении температуры процесса смешения. При более низких значениях температуры высокая вязкость и сдвиговые напряжения в смеси вызывают повреждения волокон. При более высокой температуре происходит термическая деструкция волокон, а также наблюдается плохое качество распределения волокон по полимерной матрице. Скорость смешения оказывает такое же влияние на свойства композитов, как и длительность смешения компонентов.

Следует отметить, что в случае синтетических волокон истирание волокон непосредственно связывается со снижением величины соотношения их геометрических параметров и, соответственно, с уменьшением механических характеристик материала. С другой стороны, механическая деструкция натуральных волокон может также сопровождаться дефибрилляцией волокон (разрушением волокон). Поэтому меньшая длина волокон вовсе не подразумевает более низкое соотношение их геометрических размеров. Следовательно, при анализе влияния разрушения волокон на механические характеристики композитов, армированных натуральными волокнами, необходимо учитывать некоторые особенности и природу материалов.

7.3.2. Агломерация волокон

Другой важной особенностью микроструктуры композита является агломерация волокон. Несоответствие между полярностью поверхностей ПП и натуральных волокон не позволяет добиться высокого качества диспергирования волокон в полипропиленовой матрице. Неполлярная гидрофобная поверхность ПП отталкивает полярные (гидроксильные) группы, расположенные на поверхности натуральных волокон, которые имеют гидрофильную природу [5]. Поэтому полярные группы натуральных волокон притягиваются друг к другу, что приводит к образованию агломератов. Такая склонность к образованию агломератов может оказать нежелательное влияние на механические характеристики композита. Влияние агломератов волокон в большей степени вызывает неоднородность структуры материала, в результате чего оказывается армирующее действие. Результаты исследований композитов на основе ПП и джутовых волокон, проведенных Доуном и его сотрудниками [71], указывают на то, что механические свойства при растяжении таких композитов существенно возрастают при увеличении содержания волокон, при этом значение ударной вязкости подобных материалов в некоторой степени снижается. Такой результат упомянутые авторы объясняют изменением характера разрушения образца композита при увеличении содержания волокон от пластического к хрупкому типу излома, а также увеличением возможности агломерации волокон при более высоком содержании волокон. Вероятность скопления волокон также возрастает при увеличении содержания волокон, что приводит к образованию областей концентрации напряжений, в которых для образования трещин или их распространения требуется гораздо меньшее

количество энергии. Нуньез и его сотрудники [14] также установили, что в необработанных композитах на основе ПП и древесной муки с содержанием наполнителя свыше 40% частицы наполнителя образуют агрегаты. Кэбрэл и его сотрудники [56] также рассматривали образование агрегатов как дополнительный фактор, вызывающий снижение механических характеристик композитов на основе ПП и джутовых волокон.

7.3.3. Ориентация волокон

Ориентация волокон является еще одним важным фактором, который необходимо учитывать при анализе механических свойств композитов, независимо от того, какой тип армирующего наполнителя в нем используется.

Кэбрэл и его сотрудники [56] использовали метод оптической микроскопии для изучения отлитых под давлением гладких образцов, продольно разрезанных в средней части (рис. 7.3). Результаты исследований указывают на то, что в процессе переработки волокон происходит их ориентация. Волокна при этом ориентируются во внешнем слое материала вдоль направления заполнения формы, при этом в центре материала они ориентируются случайным образом. В литературе [72, 73] приводятся данные о том, что полимерные композиты, наполненные короткими волокнами и отформованные методом литья под давлением, как правило, имеют трехслойную структуру, обусловленную особенностями процесса их переработки. В верхних слоях композита волокна, как правило, ориентируются параллельно направлению заполнения формы, при этом в середине волокна в основном располагаются перпендикулярно направлению заполнения формующего инструмента. Результаты исследований Кэбрэла и его сотрудников [56] указывают на то, что такой эффект является более выраженным при более высоком содержании волокон и оказывает влияние на механические характеристики композитов.

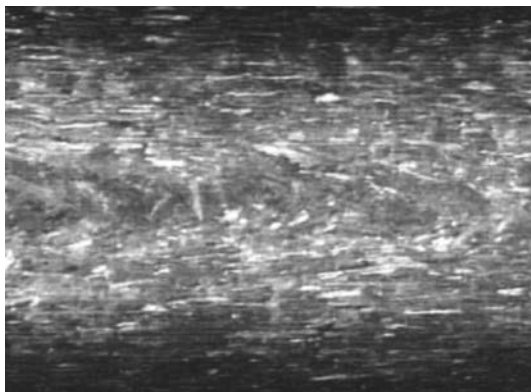


Рис. 7.3. Микрофотографии средней части отформованных методом литья под давлением образцов композита, содержащего 45 %об. джутовых волокон, полученные с помощью оптического микроскопа, выполненные в направлении заполнения формующего инструмента (заимствовано из литературы [56])

Джозеф и его сотрудники [26] также изучили влияние ориентации волокон на свойства композита на основе ПП, армированного натуральными волокнами. Результаты исследований этих ученых указывают на то, что прочность композитов, в которых волокна ориентируются в одном направлении (поперечном) имеет более низкое значение по сравнению с прочностью композитов, в которых волокна ориентируются случайным образом. В форме волокна выравниваются перпендикулярно к направлению введения компонентов, поэтому их введение не вызывает увеличения прочности композиционного материала. Напротив, прочность композитов, в которых волокна ориентируются в осевом направлении, превышает значение прочности композитов, в которых волокна ориентируются случайным образом. Подобные результаты также были получены Альварезом и его сотрудниками [63] при анализе композитов на основе крахмала, армированных волокнами сизаля, и Хорнсби и его сотрудниками [63] при анализе полипропиленовых композитов, наполненных пшеничными волокнами и волокнами из льняной соломы.

Кроме того, из литературных данных [38] широко известно, что ориентация волокон также оказывает влияние и на величину ударной вязкости композитов. Кроме того, явление структурирования волокон (расслоение или ориентация по отношению к распространению трещины) может приводить к увеличению значения ударной вязкости образцов, полученных методом литья под давлением. Ко взаимосвязанным факторам, которые оказывают влияние на величину ударной вязкости композита, следует отнести структурирование волокон, увеличение или ослабление прочностных свойств образцов, полученных методом литья под давлением, а также соотношение геометрических размеров волокон и качество их распределения в полимерной матрице. Поэтому перечисленные факторы включаются в эмпирические выражения, предназначенные для оценки коэффициентов интенсивности критического напряжения термопластов, армированных короткими волокнами [38].

В одном из последних исследований, проведенном Чигани [65], было выявлено, что значения коэффициентов интенсивности критического напряжения (ККН) полипропиленовых композитов, армированных волокнами льна, в параллельном направлении превышают значения аналогичных коэффициентов в поперечном направлении. При этом подобные данные соответствуют значениям коэффициентов, характерных для матрицы, поскольку в направлении перемещения материала не наблюдается увеличения прочности композита при введении наполнителя. Схожие результаты получены также Алварезом и его сотрудниками [63] при анализе композитов на основе крахмала и волокон сизаля.

Результаты исследований указывают на то, что в ПП, армированном натуральными волокнами, влияние ориентации волокон аналогично влиянию ориентации волокон в композитах, наполненных неорганическими наполнителями.

7.3.4. Транскристалличность

В полукристаллических полимерах армирующие наполнители могут выступать в роли зародышей кристаллообразования для протекания гетерогенной кристаллизации, что может привести к феномену, называемому транскристалличностью [38]. Для реализации процесса транскристалличности плотность активных центров кристаллизации

на поверхности армирующих частиц должна быть высокой и достаточной для того, чтобы препятствовать росту сферолитов в латеральном (боковом) направлении. Таким образом, происходит рост кристаллов в перпендикулярном направлении по отношению к поверхности армирующей частицы. Такой процесс носит название «ориентированной кристаллизации» и в том случае, если плотность центров кристаллизации на поверхности субстрата имеет более высокое значение по сравнению с поверхностью полимера, то кристалл приобретает колончатую морфологию. Влияние транскристалличности на механические характеристики композитов в литературе все еще описывается неоднозначно, многие ученые имеют противоположные мнения на этот счет. Несмотря на то что большинство исследователей подтверждают факт улучшения механических свойств при наличии слоев транскристалличности [74, 75], другие авторы свидетельствуют о том, что транскристалличность композита не оказывает влияния на его характеристики [38]. Поэтому в будущем должны быть проведены дополнительные исследования для более детального изучения этого вопроса.

7.4. Поведение при деформации

Бледски и Гассан [1] представили очень сложную обзорную статью, посвященную композитам, армированным волокнами на основе целлюлозы. Некоторые из аспектов, которые были рассмотрены в упомянутой работе, представляют собой наиболее значимые результаты исследования влияния различных связующих и сшивающих добавок на механические характеристики полимеров, армированных натуральными волокнами. Согласно информации этих авторов, в литературе имеются данные о значительном улучшении предела прочности при растяжении и модуля упругости Юнга полипропиленового композита, армированного натуральными волокнами (например, волокнами льна, древесной массой, целлюлозой, волокнами соломы пшеницы, джутовыми волокнами), при введении различных связующих добавок (диметилкарбамида, полиметилена полифенилизоцианата, сополимера малеинового ангидрида и полипропилена).

В одном из последних исследований, проведенных Доуном и его сотрудниками [71], было установлено, что в системах на основе ПП и джутовых волокон без введения связующих добавок волокна выступают в роли добавки, ухудшающей механические характеристики композита, что объясняется плохой межфазной адгезией волокон и полимерной матрицы. Введение связующей добавки в количестве 2 % масс. (МАПП) в полимерную матрицу приводит к увеличению значений предела прочности при растяжении, однако при увеличении количества вводимых волокон наблюдается тенденция к уменьшению значения этого параметра. Отрицательное влияние введения волокон на прочностные свойства ПП также подкрепляется и другими литературными данными [14, 27, 33, 67], в которых описано введение в полипропиленовую матрицу опилок, волокон жмыха сахарного тростника и волокон сизаля. Однако введение свыше 10% МАПП в композиты на основе ПП и опилок [76] позволяет улучшить значение предела прочности при растяжении композита при незначительном изменении его упругих и пластических свойств. В исследованиях Вазкеза и его сотрудников [27] также наблюдалось улучшение прочностных свойств композита

при растяжении при предварительной обработке волокон жмыха сахарного тростника изопианатом или концентрированным раствором щелочи.

Напротив, для различных полипропиленовых композитов, наполненных лигно-целлюлозой, была установлена склонность к увеличению значений модуля упругости Юнга и/или предела прочности при растяжении при увеличении содержания волокон, независимо от типа модификатора и степени модифицирования матрицы и волокон [39, 56]. Результаты исследований Аха и его сотрудников [15] указывают на то, что модуль упругости композитов на основе ПП и джутовой ткани увеличивается с увеличением содержания джутовой ткани, однако значение относительной деформации при разрыве уменьшается вследствие снижения величины деформации матрицы, наполненной волокнами. В проведенных исследованиях было также выявлено увеличение предела прочности при растяжении при возрастании содержания джутовой ткани до 25%. Кроме того, композиты, в которые вводились два типа доступных в продаже сополимеров ПП и МА, характеризовались более высокими значениями предела прочности при растяжении по сравнению композитами, в которые добавки для улучшения совместимости не вводились, либо по сравнению с ненаполненной полимерной матрицей. Значение относительного удлинения при разрыве композитов, в состав которых вводились добавки для улучшения совместимости фаз, напротив, были ниже значений, полученных другими исследователями [5, 77, 78].

Результаты исследований, проведенных Зейном и его сотрудниками [79], указывают на то, что значение предела прочности при растяжении возрастает при увеличении количества вводимого низкомолекулярного малеинового ПП в качестве добавки, улучшающей совместимость, а затем достигает равновесного значения и не изменяется при дальнейшем введении еще большего количества добавки, улучшающей совместимость. Такие результаты свидетельствуют о том, что введение выбранной низкомолекулярной добавки, улучшающей совместимость, вызывает улучшение смачиваемости волокон полимерной матрицей, что приводит к более равномерному распределению частиц наполнителя по объему полимерной матрицы. Следовательно, в таком случае повышается эффективность передачи напряжений от матрицы на волокна.

В одном из последних исследований, проведенном Се и его сотрудниками [64], посвященном изучению влияния введения сополимера стирол-(этилен-со-бутилен)-стирола (СЭБС) с привитым МА в качестве добавки, улучшающей совместимость, на улучшение интенсивности межфазного взаимодействия между ПП и волокнами сизаля. Результаты исследований указывают на то, что при увеличении содержания СЭБС с привитым МА наблюдается незначительное снижение значения модуля упругости Юнга композитов на основе ПП, СЭБС с привитым МА и волокон сизаля, что объясняется уменьшением модуля упругости полимерной матрицы при возрастании содержания эластомерной фазы. Однако в результате исследований было выявлено увеличение значения предела прочности при растяжении композитов на основе ПП/СЭБС с привитым МА/волокон сизаля по сравнению с композитами на основе ПП и волокон сизаля. Полученные результаты были объяснены [64] улучшением межфазного взаимодействия между волокнами сизаля и ПП вследствие введения СЭБС с привитым МА, что было подтверждено результатами исследований, проведенных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Фунг и его сотрудники [80] предложили подвергать волокна сизаля предварительной обработке, и только после этого формовать образцы (изделия) методом литья под давлением. Такая обработка позволяет понизить температуру переработки композита в литьевой машине и улучшить интенсивность межфазного взаимодействия между волокнами сизаля и ПП. Следовательно, такая процедура позволяет усилить армирующее действие наполнителя. Предварительная обработка волокон сизаля ПП с привитым МА осуществляется в экструдере, в результате чего получают нити обработанных волокон. Таким образом, в исследовании волокна сизаля были тщательно обработаны добавкой, улучшающей совместимость, поскольку в процессе переработки в экструдере волокна были подвержены интенсивной вытяжке благодаря хорошей смачиваемости обоих компонентов.

Из представленных результатов исследований можно сделать вывод, что обобщение влияния введения натуральных волокон на механические характеристики композитов представляет собой достаточно сложную задачу. По данным некоторых ученых увеличение содержания волокон приводит к улучшению механических свойств композитов, а также к увеличению значений модуля упругости Юнга и предела прочности при растяжении, а другие исследователи заявляют об обратной тенденции. Большое количество факторов, оказывающих влияние на механические характеристики композитов, армированных волокнами, при введении натуральных наполнителей еще в большей степени увеличивается, что объясняется сложной структурой самих технических волокон. Как правило, введение добавок, улучшающих совместимость, приводит к улучшению механических свойств композитов по сравнению с системами, не подвергнутыми такому модифицированию, что объясняется улучшением смачиваемости волокон полимерной матрицей, увеличением химического взаимодействия между компонентами, более равномерным распределением частиц армирующего наполнителя или комбинацией этих факторов. Кроме того, механические свойства добавок, улучшающих совместимость, также оказывают влияние на свойства композита, что, несомненно, следует учитывать при анализе влияния добавок на свойства композита. Введение эластомерного компонента в состав добавки, улучшающей совместимость, является очень эффективным средством улучшения характеристик разрушения полипропиленовых композитов, наполненных натуральными волокнами, о чем будет более подробно написано ниже.

Следует отметить, что большая часть из упомянутых исследований была посвящена скорее изучению изменения механических характеристик композитов при введении добавок, улучшающих совместимость, а не детальному исследованию особенностей деформации полипропиленовых композитов, армированных натуральными волокнами. Попытка пролить свет на эту проблему предпринята в следующем разделе, в котором приводятся ссылки на соответствующие работы.

Как правило, для ненаполненного ПП характерна упругая деформация под действием одноосной растягивающей нагрузки, которая характеризуется снижением деформации после превышения значения предела текучести (снижение деформации), после чего происходит пластическая деформация до полного разрушения образца [22, 23, 81]. Напротив, в полипропиленовых композитах, армированных натуральными волокнами [27, 56], достаточно часто не наблюдается пластической деформации. Для последних характерен более хрупкий тип разрушения по сравнению с ненаполненным ПП,

что объясняется снижением величины пластической деформации полимерной матрицы за счет введения волокон. При этом по результатам исследований Вазкеза и его сотрудников [27], деформация композита не зависит от особенностей и параметров процесса переработки или выбранного типа обработки волокон.

Ли и его сотрудники [39] изучали прочностные свойства при растяжении полипропиленовых композитов, армированных древесными опилками, с различным содержанием наполнителя (рис. 7.4). Результаты исследований ученых указывают на то, что для всех композитов на основе ПП и древесной муки, за исключением образца с содержанием наполнителя в количестве 5%, характерна интенсивная деформация (проявляющаяся в виде побеления образцов) и полухрупкое разрушение образцов после пластической деформации. Согласно данным Кэбрала и его сотрудников [56], в исследованиях Ли и сотрудников [39] не наблюдалось образования шейки или вытяжки образцов при содержании наполнителя в количестве 10% или более. Независимо от того, вводился ли в материал МАПП в качестве добавки, улучшающей совместимость, учеными была обнаружена тенденция к росту значения модуля упругости при растяжении композита при увеличении содержания наполнителя. Напротив, в случае предела прочности при растяжении могут проявляться обратные тенденции в зависимости от наличия МАПП в составе композита. Значения деформации при пределе текучести и деформации при разрушении при введении МАПП в некоторой степени увеличиваются. Результаты исследований Ли и его сотрудников [39] свидетельствуют о влиянии введения МАПП на улучшение качества диспергирования наполнителя, а также на достижение более полного межфазного смачивания компонентов.

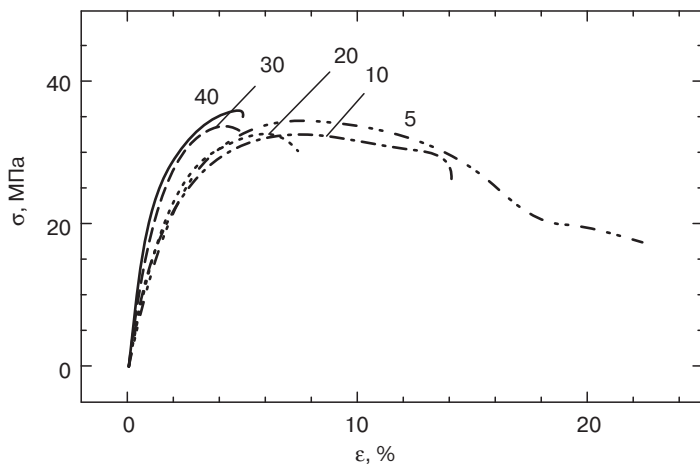


Рис. 7.4. Кривые зависимости напряжения от деформации для композитов на основе ПП, МАПП и древесного наполнителя (число отражает содержание наполнителя) (заимствовано из литературы [39])

При исследовании композитов на основе ПП и джутовой ткани Ака и его сотрудники [15] выявили существенное различие в ходе кривых зависимости напряжения от деформации для композитов, в которые были введены добавки для улучшения

совместимости по сравнению с композитами, в которые такие добавки не вводились. В композитах, в состав которых добавка для улучшения совместимости не вводилась, величина напряжений монотонно уменьшается после достижения максимального значения, что объясняется вытягиванием некоторого количества волокон. Однако в композитах, в состав которых вводилась добавка для улучшения совместимости, благодаря улучшению межфазной адгезии при использовании модифицированной матрицы величина напряжения после разрушения резко падает до нуля.

Также стоит отметить, что результаты макроскопических исследований образцов после разрушения (одноосное растяжение) (рис. 7.5), проведенных Кэбрэлом и его сотрудниками [56], свидетельствуют о побелении материала с выраженным образованием шейки, стабилизировавшейся под действием нагрузки, с последующим разрушением образца по механизму пластической деформации. В образцах на основе ПП и джута, напротив, шейка не образуется, а белая линия на образце располагается перпендикулярно направлению приложения нагрузки. Ака и его сотрудники [15] установили, что белая линия располагается перпендикулярно оси растягивающих усилий. Концентрация подобных линий, согласно результатам исследований Кэбрэла и его сотрудников [56], снижается при увеличении содержания джутового наполнителя (рис. 7.5). Значит, при увеличении содержания волокон снижается доля пластической деформации матрицы, поскольку волокна, как упоминалось выше, ограничивают протекание пластической деформации образцов. Кутино и его сотрудники [67] получили подобные результаты при исследовании композитов на основе ПП, содержащего 20 %масс. опилок. При этом следует отметить, что для ненаполненного ПП характерна холодная вытяжка при низкой скорости испытаний (5 мм/мин), а для композита — разрыв с образованием шейки при очень низкой скорости проведения испытаний (0,1 мм/мин). Наличие фибрилл свидетельствует о том, что матрица композита не подвергается значительной пластической деформации при очень низких скоростях проведения испытаний.



Рис. 7.5. Образцы для проведения испытаний на растяжение композитов на основе ПП и джутового наполнителя, содержащего 0, 6, 12, 18 и 23 %об. джутового наполнителя, согласно данным Кэбрэла и его сотрудников (неопубликованные данные) (содержание волокон в образцах возрастает в направлении сверху вниз)

Недавно Христовым и его сотрудниками [2] было изучено влияние степени прививки малеинового ангидрида в малеинизированном ПП, используемом в качестве улучшающей совместимости добавки, на механизмы деформации композитов на основе ПП и древесной муки. Результаты исследований ученых указывают на то, что введение малеинизированного ПП приводит к улучшению механических свойств композита при растяжении, что согласуется с результатами, полученными другими учеными. Кроме того, учеными было определено оптимальное количество привитого МА в составе добавки, улучшающей совместимость, при котором предел прочности при растяжении композита имеет максимальное значение. Дальнейшее увеличение содержания привитого МА приводит к снижению предела прочности при растяжении практически до значения предела прочности при растяжении, характерного для необработанного полипропиленового композита, наполненного древесной мукой. Результаты исследований указывают на то, что при небольшой концентрации МА наблюдается образование тонкого межфазного слоя, по которому происходит растяжение полимерных фибрилл под действием нагрузок, при этом для обычной полипропиленовой матрицы характерно образование пор и хрупкое разрушение. При более высокой концентрации групп МА на полипропиленовых цепочках наблюдается более интенсивное взаимодействие между ПП и частицами древесной муки с образованием, по всей вероятности, химических связей между группами малеинового ангидрида МАПП и гидроксильными группами целлюлозы. Следовательно, наблюдается хрупкий излом образцов, характеризующийся когезионным разрушением ПП и частиц древесной муки и снижением пластичности полимерной матрицы. При определении значений относительного удлинения при разрыве упомянутыми авторами были получены ожидаемые результаты. В частности, результаты исследований указывают на то, что введение наполнителей, обладающих более высокой жесткостью по сравнению с полимерной матрицей, приводит к резкому снижению значения относительного удлинения при разрыве. Однако введение МАПП приводит к увеличению пластичности, которая также становится более выраженной при большом содержании МА в составе добавки, улучшающей совместимость. В композитах с низкой концентрацией МА в процессе испытаний наблюдалась пластическая деформация, а на поверхности образцов появлялась интенсивная белая линия, при этом для композитов с высоким содержанием МА было характерно преимущественно хрупкое разрушение без существенной пластической деформации образца перед разрушением.

Ранее У и его сотрудники [8] изучили механические свойства при растяжении ПП, армированного древесными волокнами, подвергшимися различной обработке. Ученые установили, что для композитов на основе ПП и древесных волокон, как правило, характерно более высокое значение модуля упругости при растяжении, повышенные значения предела текучести и предела прочности при растяжении по сравнению с ненаполненным ПП или смесью ПП/СЭБС с привитым МА. Кроме того, прочностные свойства при растяжении композитов, наполненных необработанными древесными волокнами, имеют наиболее низкие значения и почти равняются значениям, характерным для ненаполненного ПП, при этом следует отметить, что предварительная обработка таких волокон позволяет существенно улучшить представленные свойства композита. У и его сотрудники [8] также выявили, что введение связующих добавок на основе силанов приводит к улучшению адгезии с образованием тонкого межфазного слоя,

который связывает эти компоненты композита за счет химического и физического взаимодействия между слоем связующей добавки, волокнами и полимерной матрицей. Упомянутые ученые изучили также особенности введения в композицию сополимера стирол-этилен-бутилен-стирола с привитым МА (СЭБС с привитым МА) в качестве добавки, улучшающей совместимость, непосредственно при получении композита. Результаты исследований ученых указывают на то, что армирующее действие древесных волокон несколько компенсируется пластификатором (смягчающей добавкой), т. е. сополимером СЭБС с привитым МА, вследствие чего прочностные свойства при растяжении получаемого композита по своим значениям приближаются к свойствам ненаполненного ПП. Однако при введении в состав композитов СЭБС с привитым МА и древесных волокон наблюдается существенное увеличение значения ударной вязкости по Шарпи образцов с надрезом, что будет более подробно описано ниже. Очень сложная характеристика механизмов разрушения композитов представлена в работах Христова и его сотрудников [2] и У и его сотрудников [8]. Результаты исследований этих ученых более подробно рассмотрены в разделе 7.6.

7.5. Поведение при разрушении

7.5.1. Условия квазистатического нагружения

Как правило, в испытаниях с воздействием квазистатических нагрузок ненаполненному ПП свойственен нелинейный характер кривой зависимости напряжений от деформации с незначительным медленным ростом трещины до полного разрушения образца [22, 23, 82]. На начальном этапе наблюдается устойчивое распространение трещины и при определенном значении нагрузки на кривой зависимости напряжений от деформации режим распространения трещины резко изменяется. Процесс распространения трещины становится нестабильным, и образец разрушается на две части [22, 23]. Параметр J -интеграла при нестабильности (J_c) использовался Монтойя и его сотрудниками [23] для характеристики квазихрупкого разрушения [83] подобного материала. По данным исследователей, значение этого параметра составило около 10 кДж/м^2 [22, 23], что попадает в диапазон значений для гомополимеров ПП, полученных другими авторами [22, 84]

В случае большинства полимеров и композитов процесс их разрушения протекает по механизму распространения трещины; поэтому применение механики линейного эластического разрушения (ЛЭР) для таких материалов является затруднительным. Особенности разрушения композитов на основе термопластов, армированных текстильными тканями, в еще большей степени усложняется, что объясняется более обширной зоной повреждения, форма которой может изменяться даже в процессе роста трещины [85]. Для надлежащей характеристики особенностей разрушения таких систем должны быть построены соответствующие кривые зависимости сопротивления (зависимость параметра разрушения от роста трещины) по результатам наблюдения за вершиной трещины и ростом трещины под действием нагрузки. Методы визуального наблюдения и калибровки в этом случае невозможно использовать.

В литературе приводятся данные о том, что для наблюдения за ростом трещины под действием нагрузки может успешно использоваться метод инфракрасной термографии (ИТ) с применением акустической эмиссии (АЭ) и выделения тепловой энергии. В одном из последних исследований, проведенных Романи и его сотрудниками [85], был изучен процесс распространения трещин в композитах на основе термопластичного крахмала, содержащего поперечные квази-однонаправленные волокна льна с использованием метода локализации акустической эмиссии. Кроме того, ученые применяли также метод ИТ для подтверждения экспериментальных данных с математической точки зрения. Такие методы являются также перспективными и для характеристики процесса распространения трещины в ПП, армированном натуральными волокнами.

Несколько позднее Чигани [65] изучил сопротивление распространению трещины и определил размер зоны повреждения композитов на основе ПП, армированного волокнами льна. Результаты проведенных исследований указывают на то, что значения вязкости разрушения подобных композитов сопоставимы со значениями вязкости разрушения композитов, армированных обычным стекловолокном и углеродными волокнами (значение ККН составляло от 5,1 до 13,8 МПа·м^{1/2}). Однако результаты исследований указывают также на то, что размер области повреждения подобных композитов меньше размера области повреждений композитов, армированных синтетическими волокнами. По мнению исследователей, это явление обусловлено недостаточной адгезией между полимерной матрицей и волокнами, поскольку связь между компонентами является достаточно сложной, и при этом отсутствуют какие-либо различия полярностей и взаимодействующих групп. Данные о существенно более узкой области повреждения композитов, армированных натуральными волокнами, по сравнению с композитами, наполненными синтетическими волокнами, были получены несколько ранее Хьюзом и его сотрудниками [86] в ходе исследований композитов на основе полиэфира, армированного измельченными джутовыми волокнами. По мнению авторов, наличие такого эффекта приводит к снижению значения вязкости разрушения полимеров, армированных натуральными волокнами, по сравнению с композитами, содержащими синтетические наполнители.

7.5.2. Условия действия ударных нагрузок

В исследованиях Ли и его сотрудников [39] были определены значения ударной вязкости разрушения композитов на основе вторичного ПП, наполненного опилками. Результаты исследований указывают на то, что под действием ударных нагрузок ненаполненному ПП и композитам свойственен тип хрупкого разрушения образцов, характеризующийся резким снижением величины напряжений до нулевой отметки после достижения максимального значения. Ли и его сотрудники для характеристики ударного разрушения материалов применяли механику линейного эластического разрушения с использованием параметра скорости высвобождения энергии деформации G_c . Результаты их исследований указывают на то, что параметр G_c , характерный для композитов, как правило, имеет более низкое значение по сравнению со значением этого параметра, характерным для ненаполненного ПП (рис. 7.6). Полученные результаты ученые объясняли тем, что вблизи вершины трещины наблюдается меньшая

по величине пластическая деформация. При этом G_c композита, не содержащего добавки, улучшающей совместимость, имеет значительно более низкое значение по сравнению со значением G_c , характерным для ПП, и не зависит от содержания наполнителя в композиции. При введении в состав композита ПП с привитым МА значение G_c возрастает при увеличении содержания наполнителя, однако все же не превышает значение G_c , характерное для полимерной матрицы. Кроме того, Ли и его сотрудники [39] в ходе своих исследований также определили значения вязкости разрушения композитов K_{Ic} в условиях действия максимальных нагрузок. Результаты исследований указывают на то, что значения K_{Ic} возрастают при увеличении содержания наполнителя, независимо от наличия в материале добавки, улучшающей совместимость, что объясняется армирующим действием древесного наполнителя (рис. 7.7). Более высокое значение K_{Ic} , характерное для композитов, в состав которых введена добавка для улучшения совместимости, как правило, свидетельствует о более интенсивном взаимодействии вдоль границы раздела фаз в условиях действия ударных нагрузок. Для измерения прочности материала при наличии дефекта может использоваться такой параметр, как коэффициент интенсивности критического напряжения [86]. Поэтому можно сделать вывод о том, что значение этого коэффициента возрастает при увеличении содержания армирующего наполнителя и сопровождается увеличением прочности, а также зависит от интенсивности межфазного взаимодействия. В результате исследований Ли и его сотрудники [39] обнаружили также образование более крупной области зоны пластической деформации перед вершиной трещины в композитах, в состав которых вводился МАПП, что, по всей вероятности, связано с наблюдаемым увеличением значения G_c . Однако увеличение размера зоны пластической деформации, вызванное введением МАПП, оказалось недостаточным для противодействия отрицательному влиянию наличия волокон, поскольку значения G_c полученного композита все же меньше значения этого параметра, характерного для матрицы.

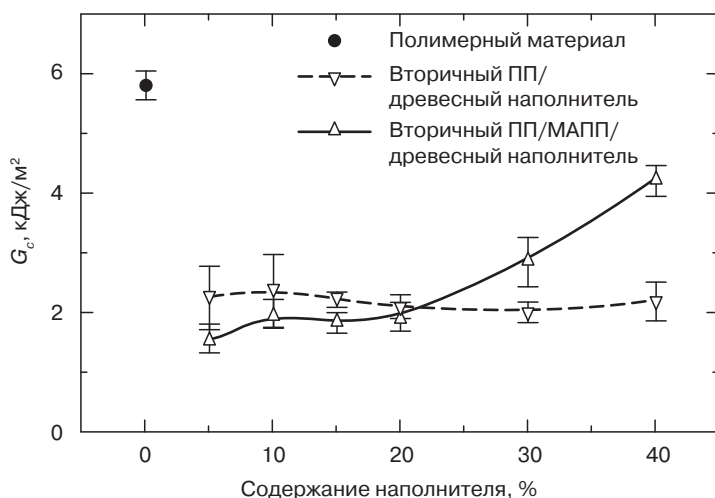


Рис. 7.6. Зависимость значений параметра G_c от содержания наполнителя для композитов на основе ПП, МАПП и древесного наполнителя (заимствовано из литературы [39])

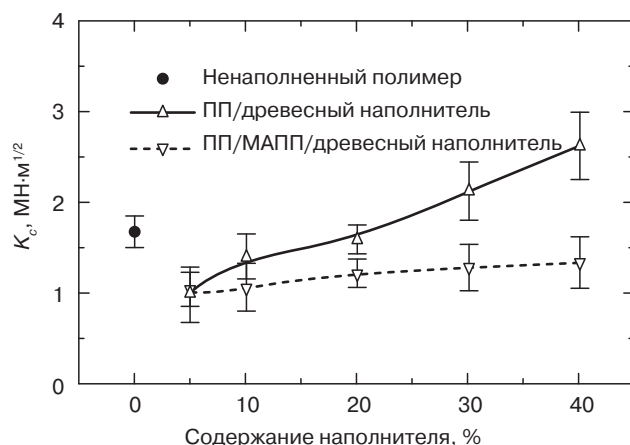


Рис. 7.7. Зависимость значения параметра K_c от содержания наполнителя для композитов на основе ПП, МАПП и древесного наполнителя (заимствовано из литературы [39])

Кроме того, Христовым и его сотрудниками [2] были построены кривые зависимости деформации от нагрузки при испытании на ударную вязкость по Шарпи для композитов на основе ПП, наполненных древесной мукой, в состав которых в качестве добавки для улучшения совместимости фаз вводился малеинизированный ПП с различным содержанием привитого МА. Согласно результатам, полученным Ли и его сотрудниками [39], немодифицированным композитам свойственен тип хрупкого разрушения, характеризуемый практически линейной кривой нагружения с резким падением нагрузки после максимального значения, с ограниченной пластической деформацией в области образования трещины и нестабильным ростом трещины. Ширина плато при максимальной нагрузке возрастает с увеличением концентрации МА в составе добавки, улучшающей совместимость, вследствие пластической деформации материала в области вершины трещины. Однако в случае композитов, добавка для улучшения совместимости фаз которых содержит 1,5% МА, ширина плато при максимальной нагрузке уменьшается вследствие снижения пластичности композита. Значение ударной вязкости по Шарпи образцов композита с надрезом ниже значения этого параметра для полимерной матрицы, главным образом, из-за изменения распределения локальных напряжений и уменьшения степени выделения энергии удара полипропиленовой матрицей [2]. Введение малеинизированного полипропилена в состав композита вызывает улучшение адгезии между матрицей и древесной мукой, что, в конечном счете, приводит к возрастанию значения ударной вязкости. Максимальное значение ударной вязкости было установлено для композита, в котором в добавке для улучшения совместимости фаз содержится 1 %масс. МА. Незначительное снижение ударной вязкости для композитов, в добавке для улучшения совместимости которых содержится 1,5 %масс. МА, обусловлено более сильным взаимодействием между фазами. После воздействия ударной нагрузки на указанный композит пластическая деформация полипропиленовой матрицы подавляется под действием высокой скорости деформации, а также снижается за счет наличия более жесткого наполнителя. Материал в области вершины трещины подвергается плоской деформации, и распространение

трещины по полипропиленовой матрице осуществляется по механизму низкой пластической деформации [2].

Зайн и его сотрудники [79] изучили влияние содержания малеинизированного ПП на значение ударной вязкости по Изоду образцов композитов на основе ПП (с надрезом и без), наполненного отходами газетной бумаги. Результаты их исследований указывают на то, что ударная вязкость образцов с надрезом, как правило, имеет более низкое значение по сравнению со значением этого параметра, характерным для образцов без надреза. Обусловлено это тем, что для инициирования образования трещин в последних образцах необходима дополнительная энергия. Значение ударной вязкости образцов с надрезом несколько снижается при введении связующей добавки и при этом практически не зависит от ее содержания. Напротив, значение ударной вязкости образцов без надреза при увеличении содержания связующей добавки возрастает. Авторы объясняют подобное явление тем, что с увеличением концентрации связующей добавки достигается однородное диспергирование волокон в массе полимера за счет улучшения их смачиваемости полимерной матрицей. Вследствие этого более равномерно распределяются приложенные нагрузки, а поэтому для разрушения связи между волокнами и матрицей и вытягивания волокон необходимо приложить большее усилие (требуется большая энергия). Введение связующей добавки оказывает большое воздействие на процесс образования трещины, который является основным фактором, определяющим значение ударной вязкости образцов без надреза.

Результаты исследований Си и его сотрудников [64] указывают на то, что значение удельной энергии удара при испытании по Изоду существенно возрастает с увеличением содержания СЭБС с привитым МА в композитах на основе ПП, СЭБС с привитым МА и волокон сизаль. Результаты испытаний падающим грузом указывают на то, что введение СЭБС с привитым МА в состав композитов на основе ПП и волокон сизаля сдерживает процесс образования и распространения трещины, увеличивает продолжительность этих процессов и вызывает увеличению значения энергии ударного разрушения, что приводит к улучшению ударной вязкости композита.

Основной вклад в ударную вязкость композитов на основе полимеров, армированных короткими волокнами, матрица которых обладает высокими пластическими свойствами, например, композиты на основе ПП, вносят механизмы поглощения энергии матрицей композита, например, сдвиговая деформация матрицы [8]. Кроме того, если разрушение связи между волокнами и матрицей происходит на концах волокон, на которые приходятся максимальные сдвиговые напряжения [59], то будет развиваться локальная пластическая деформация матрицы. Напротив, если разрушения связей между матрицей и волокнами не наблюдается, трехосное напряжение в матрице может существенно ограничивать пластическую деформацию матрицы и, соответственно, материал будет подвергаться хрупкому разрушению. Отрицательное влияние введения натуральных волокон в состав ПП на свойства материала при ударном разрушении может быть объяснено как увеличением хрупкости матрицы под действием ударных нагрузок, так и снижением пластической деформации матрицы вследствие введения натуральных волокон. Аналогичные результаты также получены и для полистирола, армированного волокнами сизаля [3]. Кроме того, межфазная адгезия также оказывает влияние на свойства материала при разрушении. При относительно слабой межфазной адгезии разрушение связей между волокнами и матрицей может

вызвать локальную сдвиговую пластическую деформацию ПП матрицы с последующим увеличением ударной вязкости. Напротив, если вследствие сильного межфазного взаимодействия разрушения связей между матрицей и волокнами не происходит, то материал подвергается хрупкому разрушению, а поэтому увеличения значения ударной вязкости не происходит.

Следует также отметить, что в настоящее время проведено лишь небольшое число исследований особенностей разрушения полипропиленовых композитов, армированных натуральными волокнами. Кроме того, в литературе можно встретить лишь небольшое количество информации о значениях вязкости разрушения композитов под действием ударных нагрузок и в условиях квазистатического нагружения. Если материалы такого типа предназначены для использования в качестве конструкционных или полуконструкционных материалов, то, помимо данных о прочности и жесткости, необходимо также располагать информацией и об их вязкости разрушения.

7.6. Механизмы разрушения

Широко известно, что наиболее важными механизмами диссипации (рассеяния) энергии в композитах, армированных натуральными волокнами, являются разрушение связей между волокнами и матрицей, вытягивание волокон, сдвиговая пластическая деформация матрицы и разрушение матрицы и волокон. Их протекание зависит от типа и свойств используемых волокон, полимерной матрицы и особенностей границы раздела фаз между указанными компонентами. Тип механизма диссипации энергии в композите зависит от нескольких факторов, в том числе от природы используемых армирующих наполнителей, характеристик полимерной матрицы, свойств границы раздела фаз, соотношения геометрических размеров частиц армирующего наполнителя и условий нагружения образцов материала. Как уже упоминалось ранее [8], основной вклад в значение ударной вязкости композитов на основе пластичной матрицы, наполненной короткими волокнами, вносит матрица композита, в частности определяющее значение имеет сдвиговая деформация матрицы. Однако при соответствующих условиях [38] решающее влияние на свойства композита при разрушении оказывают механизмы диссипации энергии, связанные с особенностями вводимого наполнителя (могут увеличивать или ограничивать влияние матрицы на свойства композита при разрушении), в частности разрушение связей между наполнителем и матрицей, вытягивание наполнителя и его разрушение. Образование трещин в матрице может привести к вытягиванию волокон под действием сдвиговой пластической деформации с последующим улучшением значения ударной вязкости. Напротив, ударная вязкость композитов также может быть уменьшена вследствие снижения пластичности системы, обусловленной наличием армирующего наполнителя (снижение пластичности за счет введения жестких волокон). Концентрация напряжений на концах волокон, перекрещивание волокон либо наличие участков волокон, несмоченных полимерной матрицей, также могут привести к снижению ударной вязкости композита. При этом уменьшение значения ударной вязкости зависит от того, происходит ли деформация матрицы и компенсируется ли этот эффект, наличие которого приводит к увеличению области повреждения композита.

Достаточно часто отрицательное или положительное влияние введения волокон обусловлено особенностями образующегося межфазного взаимодействия между волокнами и матрицей, которое должно быть не слишком сильным, но и не слишком слабым; только в этом случае наблюдается улучшение величины вязкости разрушения [8]. Механизмы увеличения жесткости материалов, армированных волокнами, очень сложны, поскольку при подобных процессах имеет место как деформация матрицы, так и разрушение материала, связанное с особенностями волокон [38].

В одном из последних исследований, проведенных Романи и его сотрудниками [87], был изучен тип и особенности разрушения технических волокон льна под действием приложенной нагрузки с использованием метода СЭМ и акустической эмиссии (АЭ). Результаты исследований указывают на то, что механизм разрушения обусловлен иерархическим строением натуральных волокон (осевое расщепление технических волокон вдоль элементарных структурных элементов, радиальное разрушение элементарных фибрилл и множественное их разрушение). Кроме того, для процесса разрушения одного волокна упомянутыми авторами были получены два типа кривых зависимости нагрузки от деформации. Некоторые кривые отражают монотонное увеличение нагрузки, при этом на других кривых наблюдается резкое снижение нагрузки («скачок») при одновременном увеличении значения приложенных усилий. По мнению исследователей, это обусловлено раздвоением трещины, при котором вторичная трещина постепенно становится основной. Кроме того, наблюдались некоторые изменения плоскости и направления распространения трещины, что объясняется сложной микроструктурой натуральных волокон. Результаты исследований Романи и его сотрудников [87] с использованием метода СЭМ указывают на то, что разрушение натуральных волокон начинается с осевого расщепления связей и выпадения волокон вдоль границ элементарных волокон, что, по их мнению, обусловлено как значением коэффициента поперечной деформации (коэффициент Пуассона), так и особенностями микроструктуры волокон. Результаты исследований ученых указывают также на то, что спиралевидное выравнивание микрофибрилл и элементарных волокон вдоль оси волокна под определенным углом приводит к разложению полисахаридного связующего вещества, обладающего более низкой прочностью по сравнению с кристаллическими фрагментами волокна (элементарными волокнами, микрофибриллами). Затем происходит микрорастрескивание элементарных фибрилл в радиальном направлении. Вследствие протекания такого процесса, а также вытягивания волокон, происходит перераспределение локальных напряжений, что приводит к образованию слабого участка, находящегося в некотором отдалении от первичного участка разрушения материала. Для такого случая характерно разрушение образцов материалов с быстрым распространением трещины в зигзагообразном направлении вдоль всего образца, с выделением элементарных фибрилл. Множественное разрушение элементарных фибрилл и микрофибрилл, входящих в их состав, приводит к окончательному разрушению образца [87].

Очень сложные механизмы разрушения натуральных волокон под действием приложенных нагрузок подробно описаны в работе [87], в которой говорится, что в качестве армирующего наполнителя полимера, наполненного натуральными волокнами, использовались волокна льна, а в качестве полимерной матрицы был выбран ПП. Некоторые механизмы разрушения, характерные для ПП, армированного натуральными волокнами, представлены на рис. 7.8.

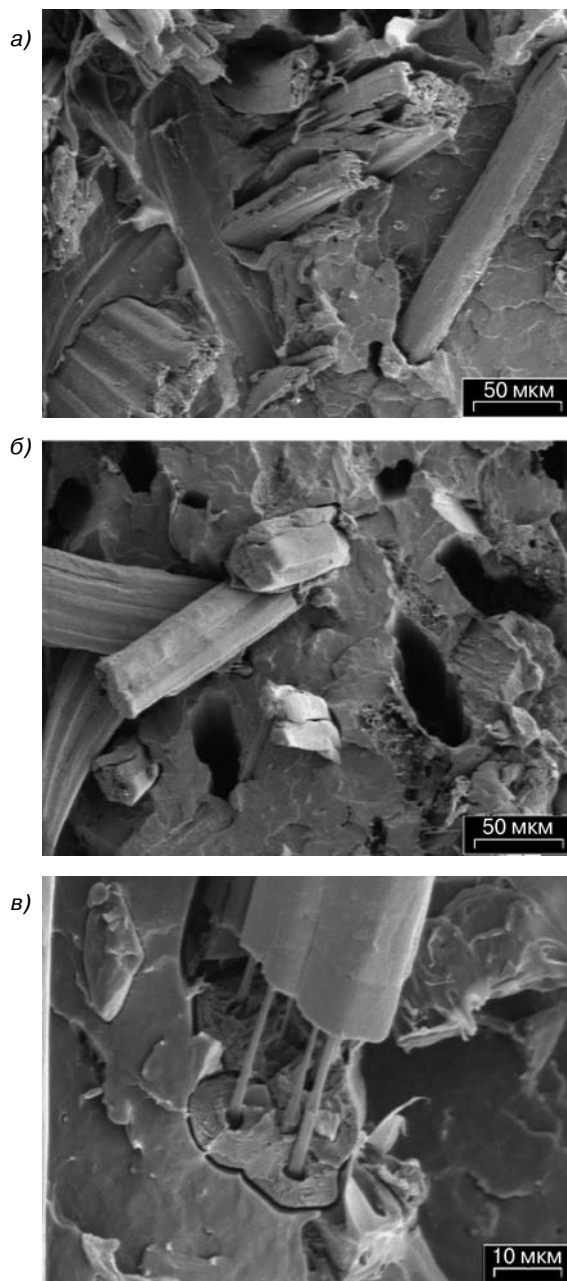


Рис. 7.8. Микрофотографии образцов композитов на основе джутовых волокон и ПП, полученные Кэбрэлом и его сотрудниками (неопубликованные результаты) с помощью метода СЭМ, на которых показаны механизмы разрушения ПП, армированного натуральными волокнами: а — расщепление волокна до элементарных клеток, разрушение связей между волокнами и матрицей, а также вытягивание технических волокон; б — вытягивание технических волокон; в — вытягивание элементарных фибрилл и локальная пластическая деформация матрицы

Кутино и его сотрудники [67] изучили влияние введения МАПП в состав полипропиленовых композитов, армированных древесными опилками, на механические характеристики получаемых материалов. Результаты исследований указывают на то, что введение МАПП не вызывает изменения механизмов разрушения матрицы, поскольку для таких композитов характерна шероховатая поверхность и наличие конических отметин. Однако имеются различия между морфологией разрушения композитов на основе ПП/МАПП и ПП под действием растягивающих нагрузок. Разрушение композитов, как правило, протекает по механизму поперечного разрушения в плоскости матрицы. Если сильной адгезии между волокнами и матрицей не наблюдается, то для композитов характерно вытягивание волокон при разрушении. В противном случае наблюдается одновременное вытягивание волокон и их разрушение.

Кроме того, результаты исследований Аха и его сотрудников [15] указывают на то, что образцы ненаполненного ПП подвергаются хрупкому разрушению при проведении испытаний с падающим грузом с боковым измерительным инструментом. При введении в материал джутовой ткани протекают другие механизмы поглощения энергии. Следовательно, существенно возрастает величина общей энергии, поглощенной образцом под действием ударной нагрузки. Механизм повреждения материалов под действием ударных нагрузок является очень сложным, включает различные механизмы разрушения образцов, в том числе растрескивание полимерной матрицы и ее пластическую деформацию, изгибание поверхности, расслоение образцов, вытягивание волокон и их разрушение. Кроме того, при введении связующей добавки не происходит расщепления связи между волокнами, и разрушение композита протекает по механизму разрушения однофазного материала.

Макроскопический анализ образцов, подвергшихся воздействию ударных нагрузок, проведенный Аха и его сотрудниками [15], показал, что для ненаполненного ПП характерно образование трещин в радиальном направлении, при этом при исследовании образцы композита подвергались ромбовидному расслаиванию в направлении нитей основы и утка ткани. Увеличение степени расслоения ткани, обусловленное несоответствием значений жесткости при изгибе ткани и матрицы, ограничивается шероховатостью и искривлением поверхности ткани, что обуславливается переплетением нитей. Результаты исследований, проведенных упомянутыми учеными, указывают на то, что, независимо от того, вводилась ли в материал специальная добавка для улучшения совместимости фаз, под действием приложенных нагрузок происходит разрушение композитов, сопровождаемое вытягиванием волокон. Однако, если добавка для улучшения совместимости в состав композита не вводится, вытягиваемые волокна имеют большую длину, а поверхность разрушения имеет большую шероховатость. Результаты испытаний на разрушение композитов, в состав которых добавка для улучшения совместимости вводилась, подтвердили улучшение межфазного взаимодействия.

Результаты исследований поверхностей фрагментов образцов композитов, подвергнутых воздействию растягивающих напряжений до разрушения, проведенные Христовым и его сотрудниками [2] с использованием метода СЭМ, указывают на то, что в немодифицированных полипропиленовых композитах, наполненных древесной мукой, наблюдается довольно слабая адгезия между частицами наполнителя и полимерной матрицей. Вдоль поверхности разрушения, по данным Христова и его сотрудников, наблюдается вытягивание большого количества древесных частиц из полимерной

матрицы. При этом при исследовании разрушению без пластической деформации подвергались как частицы древесного наполнителя, так и полипропиленовая матрица. По мнению ученых, преждевременное хрупкое разрушение образцов происходит вследствие интенсивного образования пор в полимерной матрице с последующим объединением пор с формированием полостей и трещин. В результате испытаний образцов модифицированных композитов, в состав которых в качестве связующей добавки вводился МАПП с содержанием МА 0,5%, не было выявлено существенных различий процессов их разрушения по сравнению с немодифицированными материалами. Однако разрушение таких материалов происходит только вдоль границы раздела фаз. Незначительная пластическая деформация и очень маленькие расстояния между полостями в полипропиленовой матрице и древесными частицами свидетельствуют о более интенсивной адгезии между фазами, которая, по всей вероятности, обусловлена некоторым физическим взаимодействием между добавкой, улучшающей совместимость, и частицами древесной муки [2]. С другой стороны, были выявлены существенные различия в механизмах деформации композитов, наполненных древесной мукой и модифицированных добавкой для улучшения совместимости фаз, содержащей 1 % масс. привитого МА, по сравнению с немодифицированными композитами. По всей вероятности, частицы древесного наполнителя покрываются тонким и неравномерным слоем полимера, для которого характерен пластический тип деформации, при этом фибриллы подвергаются вытягиванию между частицами древесного наполнителя и ПП. Такие фибриллы образуются на определенной стадии процесса деформации материала, при этом склонность фибрилл к ориентации в определенном направлении под действием растягивающих напряжений приводит к формированию области пластической деформации вокруг частиц древесного наполнителя. Таким образом, разрушение материала, как правило, протекает вдоль границы раздела фаз, а не в полимерной матрице или древесных частицах. Области пластической деформации, как правило, образуются вокруг частиц древесного наполнителя, при этом в полимерной матрице наблюдается образование полостей и происходит ее разрушение по механизму хрупкого излома. Для композита, в который вводилась связующая добавка, содержащая 1,5% МА, основным механизмом деформации является образование пор и хрупкое разрушение матрицы. Межфазная адгезия между матрицей и частицами древесного наполнителя, как правило, очень сильная, вследствие этого происходит не расщепление связи между волокнами и матрицей и вытягивание волокон из полимерной матрицы, а разрушение частиц древесного наполнителя.

Результаты исследований Христова и его сотрудников [2] указывают на то, что величина межфазной адгезии может изменяться за счет использования подходящей добавки, улучшающей совместимость. Из представленных выше результатов испытаний следует, что степень адгезии может оказывать незначительное влияние на механизм разрушения композита.

Также стоит отметить, что введение эластомерной добавки в качестве связующей представляет собой наиболее перспективный способ улучшения ударной вязкости композита, в результате которого не происходит ухудшения других важных механических свойств композита, например, прочности и жесткости.

Результаты исследований Се и его сотрудников [64] указывают на то, что для немодифицированных композитов на основе ПП и волокон сизаля характерна плохая

межфазная адгезия, а также вытягивание волокон большой длины. Разрушение матриц, расщепление связи между волокнами и матрицей, а также вытягивание волокон представляют собой основные механизмы поглощения энергии. При введении эластомера СЭБС с привитым МА снижается интенсивность расщепления связей между матрицей и наполнителем, а также наблюдается уменьшение степени вытягивания волокон. Деформация частиц СЭБС с привитым МА, пограничного слоя СЭБС с привитым МА между ПП и волокнами сизаля, а также разрушение волокон представляют собой основные механизмы разрушения подобных композитов.

У и его сотрудники [8] изучили влияние различных способов предварительной обработки волокон связующими добавками на основе силанов (винил-триметоксисилан) на механизмы разрушения композитов на основе ПП и древесной муки. Результаты исследований указывают на то, что в случае налипания частиц ПП на волокна межфазная адгезия между частицами наполнителя и матрицей имеет более высокое значение, а полипропиленовая матрица подвергается разрушению по механизму когезионного излома, что приводит к хрупкому разрушению образцов композитов. С другой стороны, при наличии полостей между натуральными волокнами и матрицей наблюдается довольно слабое межфазное взаимодействие, а некоторые волокна подвергаются вытягиванию из матрицы с незначительной пластической деформацией матрицы. По данным упомянутых выше авторов, смешением волокон, подвергнутых различной модификации поверхности, с полипропиленовой матрицей, или смешением полипропиленовой матрицы для модификации с СЭБС с привитым МА, удастся лишь незначительно улучшить ударную вязкость материала. Напротив, при введении сополимера СЭБС с привитым МА и древесной муки в состав ПП наблюдается синергетическое воздействие на прочностные характеристики получаемого композита. Введение СЭБС с привитым МА в состав композитов на основе древесной муки и ПП приводит к образованию пластичного полимерного или эластомерного слоя между древесной мукой и полимерной матрицей. Малейновый ангидрид, входящий в состав сополимера, может вступать во взаимодействие с гидроксильными группами на поверхности частиц древесной муки, а поэтому сополимер может образовывать специфический слой на поверхности волокон. Молекулы СЭБС могут проникать в полипропиленовую фазу, что приводит к улучшению межфазной адгезии с ПП. Благодаря взаимодействию с ПП, древесной мукой и СЭБС с привитым МА сополимер закрепляется на границе раздела фаз волокна/матрица. Граница раздела фаз, на которой располагается эластомерный СЭБС, характеризуется высокими пластическими свойствами и в условиях плоской деформации подвергается релаксации в боковом направлении, при этом происходит разрушение связей с образованием полостей за счет распутывания цепочек. Такая межфазная релаксация предотвращает преждевременное хрупкое разрушение материала по границе раздела фаз волокна/матрица или разрушение матрицы. В зависимости от прочности межфазных связей могут изменяться и механические характеристики композитов. Результаты исследований У и его сотрудников [8], полученные с помощью метода СЭМ, подтвердили предложенные механизмы.

Несколько ранее результаты исследований Оксмана и Линдберга [16] показали, что введение СЭБС с привитым МА в качестве добавки для улучшения совместимости между частицами древесной муки и матрицей позволяет существенно повысить механические свойства композитов на основе ПЭНП и древесной муки. По мнению

ученых, механизм улучшения совместимости между СЭБС с привитым МА и поверхностью древесных частиц зависит от силы химической связи (эстерификации) и водородной связи между группами МА и ОН-группами на поверхности древесных частиц. Можно сделать предположение о том, что такие результаты могут быть распространены и на композиты на основе ПП.

Из представленных выше данных следует, что для полипропиленовых композитов, армированных натуральными волокнами, характерны такие же механизмы разрушения, что и для композитов, армированных синтетическими наполнителями. Дополнительные механизмы поглощения энергии, обусловленные сложной структурой натуральных волокон (расщепление волокон на мельчайшие ячейки (клетки), удлинение и разматывание микрофибрилл до клеток волокон, поперечное микрорастрескивание и множественное разрушение (излом) элементарных клеток) также характерны для таких композитов [87].

7.7. Выводы

В этой главе были рассмотрены результаты последних исследований в области деформации и разрушения композитов на основе ПП, армированного натуральными волокнами.

Влияние параметров воздействия нагрузок на механические свойства композитов на основе ПП, армированного натуральными волокнами, аналогично влиянию параметров нагружения на свойства композитов, содержащих неорганические наполнители. Это объясняется тем, что такое влияние определяется характеристиками матрицы, а не особенностями вводимых волокон.

Микроструктура композитов, армированных натуральными волокнами, имеет определенные отличительные особенности. В случае синтетических волокон истирание волокон непосредственно связывается со снижением величины соотношения их геометрических параметров, что может, соответственно, приводить к уменьшению механических свойств композита на их основе. Напротив, механическая деструкция композитов, армированных натуральными волокнами, может протекать по механизму дефибрилляции, при которой может не происходить разрушения волокон с определенным соотношением геометрических размеров получаемых фрагментов. Следовательно, при анализе влияния разрушения волокон на механические характеристики композитов на основе ПП, армированного натуральными волокнами, необходимо учитывать некоторые особенности и природу материалов.

Ориентация волокон оказывает такое же влияние на механические свойства и особенности разрушения композитов на основе ПП, армированного натуральными волокнами, как и в случае композитов на основе ПП, армированного неорганическими волокнами.

Кроме того, следует отметить, что необходимо проведение дальнейших исследований для получения более подробной информации относительно влияния транскристалличности полимера на механические характеристики композитов, поскольку в литературе отсутствует однозначное мнение по этому вопросу.

Из представленных результатов исследований, опубликованных в литературе, можно сделать вывод, что обобщение влияния введения натуральных волокон на механические характеристики композитов на основе ПП представляет собой достаточно сложную задачу. При этом по данным некоторых ученых увеличение содержания волокон приводит к улучшению механических свойств композитов, а также к увеличению значений модуля упругости Юнга и предела прочности при растяжении, однако другие исследователи свидетельствуют об обратной тенденции. Большое количество факторов, оказывающих влияние на механические характеристики композитов, армированных волокнами, при введении натуральных наполнителей в еще большей степени увеличивается, что объясняется сложной структурой самих технических волокон.

Как правило, введение добавок, улучшающих совместимость, приводит к улучшению механических свойств композитов по сравнению с системами, не подвергнутыми такому модифицированию, что объясняется улучшением смачиваемости волокон полимерной матрицей, увеличением химического взаимодействия между компонентами, более равномерным распределением частиц армирующего наполнителя или комбинацией этих факторов. Кроме того, интенсивность межфазного взаимодействия может быть изменена за счет введения соответствующей добавки, улучшающей совместимость, введение которой также может привести и к изменению способа разрушения композитов.

Кроме того, механические свойства добавок, улучшающих совместимость, также оказывают влияние на свойства композита, что, несомненно, следует учитывать при анализе влияния добавок на свойства композита. Введение эластомерной составляющей в состав связующей добавки является очень эффективным способом улучшения характеристик разрушения полипропиленовых композитов, наполненных натуральными волокнами. При использовании этого метода не наблюдается ухудшения значимых механических свойств композита, например, жесткости и прочности.

Следует также отметить, что большая часть из упомянутых исследований была посвящена скорее изучению изменения механических характеристик и особенностей полипропиленовых композитов, армированных натуральными волокнами. Также недостаточно тщательно изучены особенности деформации и разрушения подобных композитов. Следовательно, этот вопрос требует проведения дополнительных исследований.

Кроме того, в литературе можно встретить лишь небольшое количество информации о значениях вязкости разрушения композитов под действием ударных нагрузок и в условиях квазистатического нагружения. Полученные данные имеют значение при использовании материала для изготовления изделий конструкционного или вспомогательного назначения. При использовании композитов на основе натуральных волокон в таких целях они должны обладать высокой прочностью, жесткостью и соответствующей ударной вязкостью.

В заключение следует отметить, что композиты на основе ПП, армированного натуральными волокнами, обладают теми же параметрами разрушения, что и материалы на основе синтетических волокон. Кроме того, учеными были выявлены дополнительные механизмы поглощения энергии, обусловленные сложной структурой натуральных волокон (расщепление волокон на мельчайшие ячейки (клетки), удлинение и разматывание микрофибрилл до клеток волокон, поперечное микрорастрескивание

и множественное разрушение (излом) элементарных клеток), которые также характерны для таких композитов. Наличие подобных добавок оказывает влияние на механизм разрушения композита.

Перечень условных обозначений

АЭ	Акустическая эмиссия
G_c	Критическая скорость высвобождения энергии
ИТ	Инфракрасная термография
J_c	J -интеграл
ККН	Коэффициент интенсивности критического напряжения
ЛЭР	Механика линейного эластического разрушения
МА	Малеиновый ангидрид
МАПП	Полипропилен с привитым maleиновым ангидридом
ПП	Полипропилен
СЭБС	Стирол-(этилен-со-бутилен)-стироловый каучук
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия

Литература

1. A.K. Bledzki and J. Gassan, Composites reinforced with cellulose based fibres, Prog. Polym. Sci., 24, 221–274 (1999).
2. V.N. Hristov, M. Krumova, St. Vasileva, and G.H. Michler, J. Appl. Polym. Sci., 92, 1286 (2004).
3. P. Antich, A. Vazquez, I. Mondragon, and C. Bernal, Composites A, 37, 139 (2006).
4. N.E. Zafeiropoulos, D.R. Williams, C.A. Baillie, and F.L. Matthews, Composites A, 33, 1083 (2002).
5. H.D. Rozman, G.B. Peng, and Z.A. Mohd Ishak, J. Appl. Polym. Sci., 70, 2647 (1998).
6. D.N. Saheb and J.P. Jog, Adv. Polym. Technol., 18, 351 (1999).
7. G. Romhany, J. Karger-Kocsis, and T. Czigany, J. Appl. Polym. Sci., 90, 3638 (2003).
8. J. Wu, D. Yu, C.-M. Chan, J. Kim, and Y.-W. Mai, J. Appl. Polym. Sci., 76, 1000 (2000).
9. Y. Li, Y.-W. Mai, and L. Ye, Compos. Sci. Technol., 60, 2037 (2000).
10. L.Y. Mwaikambo and M.P. Ansell, J. Appl. Polym. Sci., 81, 2222 (2002).
11. G. Mehta, L.T. Drzal, A.K. Mohanty, and M. Misra, J. Appl. Polym. Sci., 99, 1055 (2005).
12. D. Ray, B.K. Sarkar, and N. Bose, Composites A, 33, 233 (2002).
13. J. George, M.S. Sreekala, and S. Thomas, Polym. Eng. Sci., 41, 1471–1485 (2004).
14. A.J. Nunez, P.C. Sturn, J.M. Kenny, M.I. Aranguren, N.E. Marcovich, and M.M. Reboredo, J. Appl. Polym. Sci., 88, 1420 (2003).
15. B.A. Acha, M.M. Reboredo, and N.E. Marcovich, Polym. Int., 2006. Forthcoming.
16. K. Oskman and H. Lindberg, J. Appl. Polym. Sci., 68, 1845 (1998).
17. J. Gassan and A.K. Bledzki, Compos. Sci. Technol., 59, 1303 (1999).
18. D. Plackett and A. Vazquez, Biopolymers and biocomposites, in: Green Composites: Polymer Composites and the Environment, C. Baille (ed.), Woodhead Publishers, 2004, Chapter 5.

19. V.P. Cyras, C. Vallo, J.M. Kenny, and A. Vazquez, *J. Compos. Mater.*, 38, 1387 (2004).
20. A. Mukherjee, P.K. Ganguly, and D.J. Sur, *J. Text. Inst.*, 84, 348 (1993).
21. M.Z. Rong, M.Q. Zhang, Y. Lui, G.C. Yang, and H.M. Zeng, *Compos. Sci. Technol.*, 61, 1437 (2001).
22. P.M. Frontini and A. Fave, *J. Mater. Sci.*, 30, 2446 (1995).
23. M. Montoya, M.J. Abad, L. Barral Losada, and C. Bernal, *J. Appl. Polym. Sci.*, 98, 1271 (2005).
24. P.R. Hornsby, E. Hinrichsen, and K. Traverdi, *J. Mater. Sci.*, 32, 1009 (1997).
25. H.D. Rozman, K.W. Tan, R.N. Kumar, A. Abubakar, and Z.A. Mohd Isaac, *Eur. Polym. J.*, 36, 1483 (2000).
26. P.J. Joseph, K. Joseph, and S. Thomas, *Compos. Sci. Technol.*, 59, 1625 (1999).
27. A. Vazquez, V.A. Dominguez, and J.M. Kenny, *J. Thermoplast. Compos.*, 12, 477 (1999).
28. M.N. Ichazo, C. Albano, J. Gonzalez, R. Perera, and M.V. Candal, *Compos. Struct.*, 54, 207 (2001).
29. K.L. Fung, R.K.Y. Li, and S.C. Tjong, *J. Appl. Polym. Sci.*, 85, 169 (2002).
30. K. Jayaraman, *Compos. Sci. Technol.*, 63, 367 (2003).
31. K. Van de Velde and P. Kiekens, *J. Thermoplast. Compos.*, 14, 244 (2004).
32. K. Van de Velde, *J. Thermoplast. Compos.*, 15, 281 (2002).
33. M.A. Lopez-Machado, J. Biagiotti, and J.M. Kenny, *J. Thermoplast. Compos.*, 15, 337 (2002).
34. I. Taha and G. Ziegmann, *J. Compos. Mater.*, (2006). Available online.
35. H. Li, S. Law, M. Sain, *J. Reinf. Plas. Compos.*, 23, 1153 (2004).
36. D.N.S. Hon and S. Ren, *J. Reinf. Plas. Compos.*, 22, 957 (2003).
37. G. Cantero, A. Arbelaz, F. Mugika, A. Valea, and I. Mondragon, *J. Reinf. Plas. Compos.*, 22, 37 (2003).
38. J. Karger-Kocsis, Reinforced polymer blends, in: *Polymer Blends, Volume 2: Performance*. D.R. Paul, and C.B. Bucknall (eds.), Wiley, New York, 2000.
39. T.Q. Li, C.N. Ng, and R.K.Y. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 1420 (2001).
40. P.R. Hornsby, E. Hinrichsen, and K. Tarverdi, *J. Mater. Sci.*, 32, 1009 (1997).
41. A.K. Bledzki, H.P. Fink, and K. Specht, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, 2150 (2004).
42. A. Rana, A. Mandal, B.C. Mitra, R. Jacobson, R. Rowell, and A.N. Banerjee, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 329 (1998).
43. S.J. Eichhorn, C.A. Baillie, N. Zafeiropoulos, L.Y. Mwaikambo, M.P. Ansell, A. Dufresne, K.M. Entwistle, P.J. Herrera-Franco, G.C. Escamilla, L. Groom, M. Hughes, C. Hill, T.G. Rials, and P.M. Wild, *J. Mater. Sci.*, 18, 2107 (2001).
44. L.Y. Mwaikambo and M.P. Ansell, *J. Appl. Polym. Sci.*, 84, 2222 (2002).
45. Kh.M. Mannan and M.A.I. Talukder, *Polymer*, 38, 2493 (1997).
46. C. Gassan and A. Bledzki, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, 623 (1998).
47. J. Gassan, A. Chate, and A.J.K. Bledzki, *J. Mater. Sci.*, 36, 3715 (2001).
48. B. Lauke, *J. Polym. Eng.*, 11, 103 (1992).
49. T. Munikenche Gowda, A.C.B. Naidu, and R. Chhaja, *Composites A*, 30, 277 (1999).
50. P.J. Herrera-Franco and A. Valadez-Gonzalez, *Composites A*, 35, 339 (2004).
51. B. Lauke and W. Pompe, *Compos. Sci. Technol.*, 26, 37 (1986).
52. B. Lauke and W. Pompe, *Compos. Sci. Technol.*, 31, 25 (1988).
53. G. Romhányi, J. Karger-Kocsis, and T. Czigány, *Macromol. Mater. Eng.*, 288, 699 (2003).
54. X. Lu, M. Q. Zhang, M.Z. Rong, G. Shi, and G.C. Yang, *Polym. Compos.*, 23, 624 (2002).
55. J. Karger-Kocsis, *J. Appl. Polym. Sci.* (2002).
56. H. Cabral, M. Cisneros, J.M. Kenny, A. Vazquez, and C. Bernal, *J. Compos. Mater.*, 39, 51 (2005).

57. S.-C. Wong and Y.-W. Mai, *Polym. Eng. Sci.*, 39, 356 (1999).
58. D.E. Mouzakis, T. Harmia, and J. Karger-Kocsis, *Polym. Polym. Compos.*, 8, 167 (2000).
59. S.-C. Wong, G.-X. Sui, C.-Y. Yue, and Y.-W. Mai, *J. Mater. Sci.*, 37, 2659 (2002).
60. G.-X. Sui, S.-C. Wong, and C.-Y. Yue, *Compos. Sci. Technol.*, 61, 2481 (2001).
61. S.-C. Tjong, S.-A. Xu, R. K.-Y. Li, and Y.-W. Mai, *Compos. Sci. Technol.*, 62, 831 (2002).
62. V. Alvarez, C. Bernal, and A. Vazquez, *Polym. Compos.*, 26, 316 (2005).
63. V. Alvarez, A. Vazquez, and C. Bernal, *J. Compos. Mater.*, 40, 21 (2006).
64. X.L. Xie, K.L. Fung, R.K.Y. Li, S.C. Tjong, and Y.-W. Mai, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 40, 1214 (2002).
65. T. Czigany, *J. Compos. Mater.*, 38, 769 (2004).
66. J. Karger-Kocsis, Microstructural aspects of fracture in polypropylene and in its filled, chopped fiber and fiber mat reinforced composites, in: *Polypropylene. Structure, Blends and Composites*, J. Karger-Kocsis (ed.), Chapman and Hall, London, 1995.
67. F.M.B. Coutinho, T.H.S. Costa, J.C.M. Miguez Suarez, and D.P. Melo, *Polym. Test.*, 19, 625 (2000).
68. P. Haijji, J.Y. Cavaille, V. Favier, C. Gauthier, and G. Vigier, *Polym. Compos.*, 17, 612 (2004).
69. A. Dani and A.A. Ogale, *Compos. Sci. Technol.*, 56, 911 (1996).
70. J. Moran, V. Alvarez, R. Petrucci, J. Kenny, and A. Vazquez, *J. Appl. Polym. Sci.*, (2006). Available online.
71. T.T.L. Doan, S.-L. Gao, and E. Mader, *Compos. Sci. Technol.*, 66, 952 (2006).
72. D. Hull, *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 1981, p. 80.
73. T. Harmia and K. Friedrich, *Compos. Sci. Technol.*, 53, 423 (1995).
74. S. Mukhopadhyay, B.L. Deopura, and R. Alagiruswamy, *J. Thermoplast. Compos.*, 16, 479 (2003).
75. N.E. Zafeiropoulos, C.A. Baillie, and F.L. Matthews, *Composites A*, 32, 525 (2001).
76. J.C. Miguez Suarez, F.M.B. Coutinho, and T.H. Sydenstricker, *Polym. Test.*, 22, 819 (2003).
77. J.M. Felix and P. Gatenholm, *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 609 (1991).
78. K.P. Mieck, A. Nechwatal, and C. Knobelsdorf, *Melliand Textilberichte* 75, 892 (1994).
79. M. Sain, P. Suhara, S. Law, and A. Bouilloux, *J. Reinf. Plast. Compos.*, 24, 121 (2005).
80. K.L. Fung, X.S. Xing, R.K.Y. Li, S.C. Tjong, and Y.-W. Mai, *Compos. Sci. Technol.*, 63, 1255 (2003).
81. M. Montoya, M.J. Abad, L. Barral Losada, and C. Bernal, *Eur. Polym. J.*, 42, 265 (2006).
82. E. Santarelli and P. Frontini, *Polym. Eng. Sci.*, 41, 1803 (2001).
83. L. Fasce and P. Frontini, *J. Macromol. Sci. B Phys.*, B41, 1231 (2002).
84. J.M. Hodgkinson, A. Savadori, and J.G. Williams, *J. Mater. Sci.*, 18, 2319 (1983).
85. G. Romhany, T. Czigány, and J. Karger-Kocsis, *Compos. Sci. Technol.*, (2005). Available online.
86. M. Hughes, C.A.S. Hill, and J.R.B. Hague, *J. Mater. Sci.*, 37, 4669 (2002).
87. G. Romhany, J. Karger-Kocsis, and T. Czigany, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 3638 (2003).

Часть III

ПОЛИОЛЕФИНОВЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

Глава 8. КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Улла Хиппи, Нора Ристолайнен, Барбро Легфрен и Юкка Сеппела (*Научно-исследовательский центр полимерных материалов, Хельсинский технологический университет, Финляндия*)

8.1. Введение

Полиолефины, безусловно, принадлежат к числу наиболее распространенных полимеров, изделиями из которых любой человек пользуется в своей повседневной жизни. Однако некоторые недостатки полиолефинов ограничивают их повсеместное использование. К таким недостаткам следует отнести отсутствие функциональных групп и низкую полярность полимерных цепочек, вследствие чего наблюдается довольно плохая адгезия между полиолефинами и другими материалами, например, стекловолокном, глинистыми частицами, металлами, пигментами, наполнителями и большинством иных типов полимеров. Свойства полиолефинов могут быть модифицированы за счет введения в материал наполнителей, однако вводимые частицы зачастую также несовместимы с полиолефиновой матрицей. Поэтому с целью снижения поверхностного натяжения между матрицей и наполнителем достаточно часто частицы вводимого наполнителя обрабатывают жирными кислотами. В таких целях также могут использоваться добавки, улучшающие совместимость, в частности, функционализированные полиолефины.

При этом, как правило, на практике используется метод прививки функциональных групп к макромолекулярным цепочкам по свободнорадикальному механизму. К недостаткам подобного метода следует отнести то, что при таком процессе возможно протекание процесса деструкции полимерной цепи, образование поперечных связей в полимерной матрице (сшивки), а также возможное наличие в составе конечного продукта остаточного количества мономеров. Несмотря на некоторые ограничения, для прививки функциональных групп на полимерные цепочки полиолефинов может быть применен и другой метод, основанный на прямой сополимеризации с использованием

металлоценовых катализаторов. Металлоценовые катализаторы представляют собой новое поколение катализаторов, которые используются при новом способе получения полиолефинов, содержащих большое количество функциональных групп. Кроме того, металлоценовые катализаторы не обладают традиционным недостатком обычных, классических катализаторов Циглера–Натта, поскольку они характеризуются более высокой устойчивостью к действию мономеров, обладающих свойствами оснований Льюиса. Кроме того, использование металлоценовых катализаторов, по сравнению со стандартными катализаторами, позволяет более эффективно управлять симметричностью молекулярной структуры полимера, его молекулярной массой и полидисперсностью, а также составом и микроструктурой сополимеров.

Функционализированные полиолефины, полученные с использованием металлоценовых катализаторов, достаточно редко вводятся в состав смесей на основе полиолефинов и композитов в качестве добавок, улучшающих совместимость. По всей вероятности, это объясняется ограниченной коммерческой доступностью металлоценовых катализаторов, и зачастую невозможностью использования их для функционализации крупнотоннажных полиолефинов. В настоящей главе раскрываются способы получения функционализированных полиолефинов, а также рассматриваются особенности их использования в составе полиолефиновых композитов. При этом в качестве основных методов получения таких полиолефинов рассматриваются методы компаундирования в расплаве, а также полимеризации на частицах наполнителя (*in situ*).

8.2. Основные положения процесса функционализации полимеров

Введение полярных функциональных групп в состав полиолефинов позволяет существенно улучшить свойства полимеров, а также значительно расширить область применения подобных полиолефинов. Разработано три основных способа получения функционализированных полиолефинов, которые изображены на рис. 8.1. Большое значение с коммерческой точки зрения имеет процесс получения сополимеров этилена и винилацетата, акриловой кислоты и сомономеров акрилатного типа по свободно-радикальному механизму [1, 2]. Однако упомянутый метод не может применяться для модификации ПП, поскольку для него характерна высокая скорость реакции передачи цепи.

При этом наибольшее распространение получили методы химического модифицирования полиолефинов после протекания процесса полимеризации, к которым следует причислить метод прививки функциональных групп по свободнорадикальному механизму в расплаве, а также метод реакционной экструзии. Наиболее часто в качестве сомономера используется малеиновый ангидрид, винилсиланы и метакрилаты. Для инициирования процессов прививки функциональных групп используются вещества, образующие радикалы, например, пероксиды. Однако при прививке функциональных групп к полиолефинам в процессе экструзии протекают и побочные реакции, в том числе реакция гомополимеризации мономеров, деструкции полимера и образования поперечных связей (сшивки), которые конкурируют с основной реакцией прививки функциональных групп [3–6]. Дополнительным недостатком этого метода является

наличие остаточных количеств мономера в составе готового продукта.

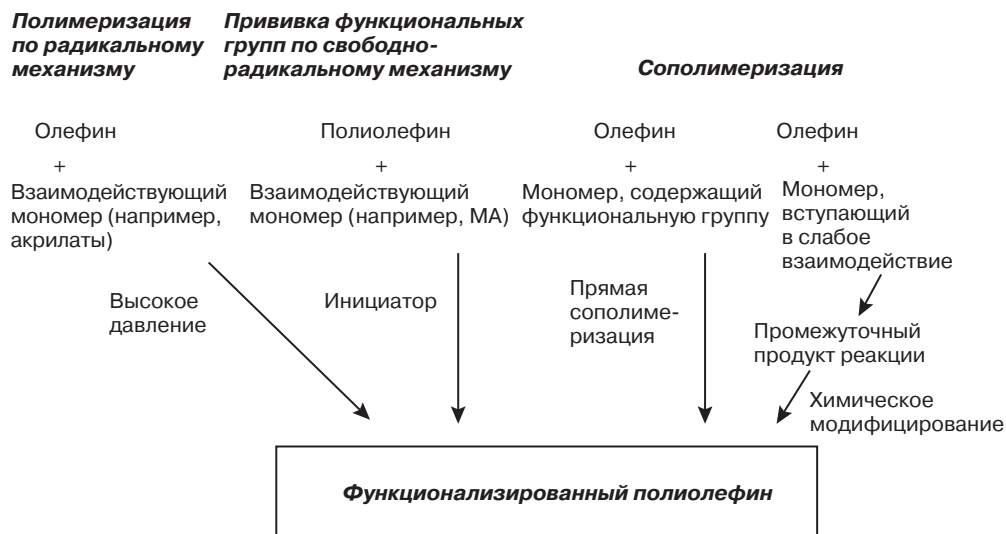


Рис. 8.1. Методы функционализации полиолефинов

Метод прямой сополимеризации олефинов с полярными сомономерами [7, 8] представляет собой простой способ получения функционализированных полиолефинов. Основное преимущество этого подхода заключается в том, что полярные группы прививаются на полимерные цепочки полиолефина в случайном порядке. Однако прямая сополимеризация, как правило, характеризуется ограниченной эффективностью вследствие постепенной дезактивации катализатора. Поэтому для сополимеризации функционализированных полиолефинов может применяться способ прививки функциональных групп после протекания процесса полимеризации. При подобном методе используются такие мономерные вещества, как бораны кислот Льюиса [9–11], диены [12–15], силаны [16–18], *para*-метилстирол [19] или дивинилбензол [20, 21], из которых образуются промежуточные продукты реакции, имеющие ответвленные реакционные группы. После процесса полимеризации реакционные группы таких продуктов преобразуются в различные полярные группы.

8.3. Функционализация полиолефинов с использованием металлоценовых катализаторов

Металлоценовые катализаторы нашли широкое промышленное применение в производстве полиолефинов начиная с 1990-х гг., при этом следует отметить, что металлоценовые соединения совместно с алкилами алюминия использовались для полимеризации олефинов с середины пятидесятых годов прошлого века. Переломным моментом

в области использования металлоценовых катализаторов явилось их применение в начале 1980-х гг. совместно с катализаторами на основе метилалюминоксана (МАО) [22, 23]. С тех пор были достигнуты значительные успехи в области разработки высших стереоспецифических металлоценовых соединений как на уровне лабораторных исследований, так и на уровне промышленного применения. В настоящей главе не рассматривается специфика систем металлоценовых катализаторов, поскольку их особенности достаточно подробно описаны в дополнительной литературе [24–39].

Координационная полимеризация с использованием металлоценовых катализаторов представляет собой универсальный метод получения линейных полиолефинов при регулируемых, относительно мягких условиях реакции. К сожалению, метод прямой сополимеризации олефинов с полярными мономерами имеет ограниченное применение вследствие того, что при подобном процессе катализатор постепенно загрязняется, из-за взаимодействия полярных групп с центром катализатора. Учеными было разработано несколько способов решения этой проблемы. К таким методам относится введение «разбавителя», который занимает пространство между полимеризуемыми двойными связями винильной группы и функциональными группами [40–42]; экранирование гетероатомов объемными, стерически затрудненными группами [43–47] или применение сильной защиты [48, 49] для ослабления электронодонорного характера гетероатома за счет присоединения электроноакцепторных заместителей на соответствующую группу или на соседние группы атомов; а также получение комплексных полярных мономеров с использованием кислоты Льюиса, при этом, как правило, в этом случае образуется органическое соединение, в состав которого входит алюминий (рис. 8.2) [7, 8, 50–54]. Процесс дезактивации катализатора можно предотвратить с помощью специальной защиты функциональных групп и активных участков катализатора [55].



Рис. 8.2. Прямая сополимеризация олефинов с функционализированными мономерами с применением защиты функциональных групп

Как уже было упомянуто выше, еще одним универсальным методом использования характерных особенностей металлоценовых соединений является процесс функционализации полимеров после процесса полимеризации. Метод отличается от процесса прямой сополимеризации тем, что в этом случае олефин не вступает в непосредственное

взаимодействие с мономерами, обладающими функциональными группами, что позволяет предотвратить загрязнение и уменьшение активности катализатора. На первом этапе замещенный мономер олефина, имеющий реакционную группу, подвергается сополимеризации с целью получения полиолефинового сополимера, содержащего ответвленные реакционные группы. На второй стадии образованный промежуточный сополимер подвергается дальнейшей химической модификации для получения функционализированного полиолефина, содержащего полярные группы. Преимущества постполимеризационной функционализации объясняются, главным образом, способностью определенного металлоценового соединения вызывать сополимеризацию широкого спектра сомономеров. Кроме того, сополимеры, синтезируемые с использованием металлоценовых соединений, характеризуются небольшим разбросом значений молекулярной массы и незначительными колебаниями состава, что позволяет добиться однородного распределения реакционных групп в составе реакционного промежуточного соединения. Чунг и его сотрудники стали первыми исследователями, описавшими такой метод получения промежуточного реакционноспособного полиолефина, используемого для дальнейшего синтеза функционализированных полиолефинов, несмотря на то что аналогичный метод с использованием катализатора Циглера–Натта был разработан гораздо раньше [56–58]. Боргидридные группы не препятствуют процессу полимеризации олефинов, инициированному металлоценовыми катализаторами, а также обладают химической устойчивостью к металлоценовым катализаторам и совместно действующим с ними катализаторам. Другим типом мономеров для получения промежуточных соединений являются диены, силаны, *para*-метилстиролы и дивинилбензолы.

Сополимеризация олефинов с диенами представляет собой новое перспективное направление развития процессов полимеризации с применением металлоценовых катализаторов. При протекании подобных процессов наблюдается образование ответвленных двойных связей, наподобие боргидридных групп, которые впоследствии могут преобразовываться в необходимые функциональные группы за счет протекания стандартных органических химических реакций. Такие функциональные группы могут выступать в роли «активных центров» для синтеза привитых сополимеров. Процесс сополимеризации осложняется образованием поперечных связей (процесс сшивки), особенно при использовании симметричных диенов [59]. Напротив, наличие более напряженной эндоциклической двойной связи в бициклическом олефине, обладающей высокой реакционной способностью, например, в 5-винил-2-норборнене, позволяет получать сополимер с селективным присоединением сомономеров к основной полимерной цепи, и при этом остается возможность дальнейшей функционализации ответвленной группы с ненасыщенной связью [60]. Чунг и его сотрудники [61] предложили двухступенчатый метод функционализации, согласно которому на первой стадии процесса осуществляется синтез ненасыщенного сополимера этилена и диена, а на второй стадии происходит функционализация ненасыщенных связей боргидридными реагентами.

Электроположительный характер силанов позволяет обеспечить присоединение полярных силановых мономеров, обладающих винильными группами, без снижения активности катализатора. Могут быть синтезированы промежуточные продукты реакции, имеющие реакционные фенилсиановые группы, которые могут использоваться для прививки функциональных групп на полимерные цепи полиолефинов [16–18].

Сополимеризация олефинов с *para*-метилстиролом также позволяет обеспечить присоединение различных функциональных групп к углеродному скелету полиолефинов [19]. Введенные группы *para*-метилстирола впоследствии могут выполнять функцию устойчивого анионного инициатора протекания «живой» анионной реакции полимеризации по типу «прививки функциональных групп».

Технология использования металлоценовых катализаторов позволяет регулировать процесс введения дивинилбензола, который впоследствии селективно взаимодействует только с одной из двух виниловых групп. Ответвленные стирольные группы, расположенные вдоль полимерной цепи, могут вступать в различные взаимодействия, в том числе по свободнорадикальному, катионному и анионному механизму [20, 21].

Еще одним методом модифицирования полиолефинов является функционализация двойных связей на концевых участках цепочек полиолефинов [62–66]. При использовании системы металлоценовых катализаторов и МАО могут протекать реакции передачи цепи по различным механизмам. Наличие концевых функциональных групп позволяет получить полимеры с участками цепи, имеющими различные функциональные группы. Как правило, для синтеза таких полимеров могут использоваться три метода: 1 — химическое модифицирование концевых ненасыщенных связей полиолефинов, 2 — прямая полимеризация и 3 — реакция передачи цепи, протекающая за счет использования агентов передачи цепи, имеющих полярную группу либо группу, из которой впоследствии может быть получена полярная группа. Среди перечисленных выше наиболее эффективным и широко применяемым является метод передачи цепи, который позволяет обеспечить синтез функционализированных полиолефинов с концевыми функциональными группами.

Таким образом, из представленного выше следует, что для прививки функциональных групп к полимерным цепочкам полиолефинов или получения блок-сополимеров или привитых сополимеров разработаны различные методы. Типичное снижение оксофильности, характерное для более поздних переходных металлов в периодической таблице элементов Менделеева по сравнению с металлами, имеющими меньший порядковый номер, в контексте функциональных мономеров делает их очень перспективными катализаторами, поскольку они менее чувствительны к полярным группам, чем металлоценовые катализаторы. Благодаря этому они могут использоваться для катализа процесса прямой сополимеризации олефинов с мономерами, содержащими функциональные группы [67].

8.4. Улучшение совместимости компонентов композитов на основе полиолефинов

8.4.1. Основные положения

Основным способом изменения свойств полиолефинов является введение наполнителей. Как правило, введение наполнителя способствует увеличению прочности материала, повышает стойкость материала к абразивному истиранию, а также уменьшает величину усадки материала в отформованных изделиях. Однако при введении наполнителей

снижается ударная вязкость получаемого материала, а также усложняется его переработка. Поскольку достаточно часто вводимые наполнители представляют собой гидрофильные вещества, то между поверхностью наполнителя и полиолефиновой матрицей наблюдается довольно невысокая интенсивность адгезионного взаимодействия. Тем не менее, для получения определенных свойств материалов, например, окраски, электропроводности или огнестойкости, в состав полимера необходимо вводить наполнители, причем в некоторых случаях в достаточно больших количествах [68].

Наночастицы, размеры которых не превышают 100 нм, позволяют улучшить прочность, а также термические и барьерные свойства полимеров при введении их уже в небольших количествах, при этом технологические свойства получаемых композитов сопоставимы со свойствами ненаполненных полимеров. Благодаря своей большой рабочей поверхности и высокой ее активности наночастицы могут выполнять функцию гетерогенных катализаторов или фотокатализаторов, либо могут придавать полимерным композитам электропроводные или антибактериальные свойства. Размер наночастиц меньше длины волны видимого света, поэтому электропроводящий, прозрачный нанокомпозиционный материал может обладать также и электрооптическими свойствами. Поскольку наноразмерные частицы наполнителей характеризуются высокой площадью удельной поверхности, то они могут диспергироваться в полимерной матрице без потери своих электрооптических свойств, при этом при введении таких частиц достигается высокая межфазная адгезия с полимерной матрицей, а сами наночастицы передают свои уникальные свойства получаемым композитам [69–71].

Поверхностные свойства микро- или наноразмерных наполнителей зачастую подвергаются модифицированию при нанесении различных покрытий, которые позволяют снизить межфазное натяжение на границе раздела фаз между поверхностью частиц наполнителя и полиолефиновой матрицей. Как правило, для модифицирования поверхности наполнителей, вводимых в состав полиолефинов, используются жирные кислоты, например, стеариновая кислота или ее соли, которые могут вступать во взаимодействие с гидроксильными группами, расположенными на поверхности частиц наполнителя [70, 71]. Введение в состав полимера слоистых силикатов позволяет улучшить смачиваемость наполнителя полимерной матрицей и усилить органофильный характер промежуточных слоев наполнителя. Как правило, с этой целью используется реакция катионного обмена с применением алкиламинов.

Помимо нанесения покрытий для улучшения степени адгезии между частицами наполнителя и полиолефиновой матрицей в состав функционализированных полиолефинов могут вводиться специальные добавки, улучшающие совместимость фаз [72–75]. Реакционноспособные группы функционализированных полиолефинов интенсивно взаимодействуют с функциональными группами, расположенными на поверхности частиц наполнителя, при этом длинные сегменты углеродных цепочек закрепляются на полимерной матрице за счет физического переплетения, а также действия сил Ван-дер-Ваальса [75, 76]. Благодаря этому формируется прочная связь между частицами наполнителя и полимерной матрицей. Предполагается, что улучшение адгезии между наполнителем и матрицей оказывает влияние на механические свойства получаемого композита, а также на его характеристики разрушения, в частности, может вызвать протекание излома образцов полиолефинов по механизму когезионного

разрушения, а не адгезионного разрушения, характерного для полимерной матрицы, содержащей наполнители [77].

Сополимеры функционализированных олефинов, полученные с использованием катализаторов Циглера, обладают улучшенными адгезионными свойствами по сравнению с другими полимерами и наполнителями. Однако результаты исследований в этой области можно найти только в нескольких научных работах. Так, в качестве добавки, улучшающей совместимость фаз в композитах на основе ПП и алюминия, а также ПП и слоистого стекла, был использован функционализированный ПП, содержащий гидроксильные группы [78, 79]. Признаками сильного взаимодействия между функционализированным ПП и частицами алюминия или стекла являлось изменение особенностей разрушения получаемых композитов, которое в большинстве случаев протекало по механизму когезионного разрушения, а также увеличение прочности на отрыв (сопротивления отслаиванию). Кроме того, было подтверждено протекание реакций между свободными силанольными группами стекла и гидроксильными группами ПП.

Также в недавнем времени были получены данные, подтверждающие улучшение адгезии сополимеров функционализированных олефинов, полученных с использованием металлоценовых катализаторов, и листов алюминия [80]. Кроме того, в литературе упоминаются лишь единичные случаи использования сополимеров в качестве добавок для улучшения совместимости фаз в смесях на основе полиолефинов, однако полимерные добавки широко используются в таких целях. В последующих подразделах рассматриваются особенности использования полиолефинов, содержащих полярные группы и полученных с использованием металлоценовых катализаторов, для синтеза полиолефиновых композитов с точки зрения метода получения композита. К таким методам относятся компаундирование в расплаве, а также прямая полимеризация при введении обычных микроразмерных наполнителей, а также наночастиц. При описании метода компаундирования в расплаве рассматриваются особенности получения композитов в зависимости от типа наполнителя, который может вводиться как в форме дисперсных частиц, так и в виде слоистого материала. Кроме того, рассматриваются также основные особенности метода полимеризации на частицах наполнителя, а также обсуждается возможность применения этого метода для получения полиолефиновых композитов.

8.4.2. Функционализация сополимеров олефинов методом компаундирования в расплаве

Эффективность добавок на основе ПЭ, используемых для улучшения совместимости фаз в композитах на основе ПЭ и гидроксидов металлов, была изучена Хиши и его сотрудниками [81]. В ходе исследований были изучены композиты на основе ПЭ и тригидроксида алюминия (ПЭ/ТГА), а также ПЭ и гидроксида магния (ПЭ/ГМ) с соотношением компонентов 60/40. В качестве добавки для улучшения совместимости фаз в материал вводились функционализированные сополимеры, содержащие гидроксильные и карбоксильные группы, полученные с использованием анза-инденил цирконоценовых катализаторов, а также функционализированных коммерческих марок ПЭ, модифицированных бутилакрилатом, МА, эпоксидными группами и акриловой

кислотой. Как показано на рис. 8.3, *а*, в композитах, в состав которых добавки для улучшения совместимости фаз не вводились, наблюдается довольно слабая адгезия между частицами наполнителя и полимерной матрицей. Подобное явление наблюдается и при обработке частиц наполнителя стеариновой кислотой, т. е. наблюдается разрушение связей между частицами наполнителя и матрицей. Введение любой добавки для улучшения совместимости фаз на полимерной основе приводит к улучшению адгезии между наполнителем и полимерной матрицей, при этом наблюдается изменение механизма разрушения получаемых композитов от разрушения по адгезионному типу до разрушения по когезионному механизму (рис. 8.3, *б*).

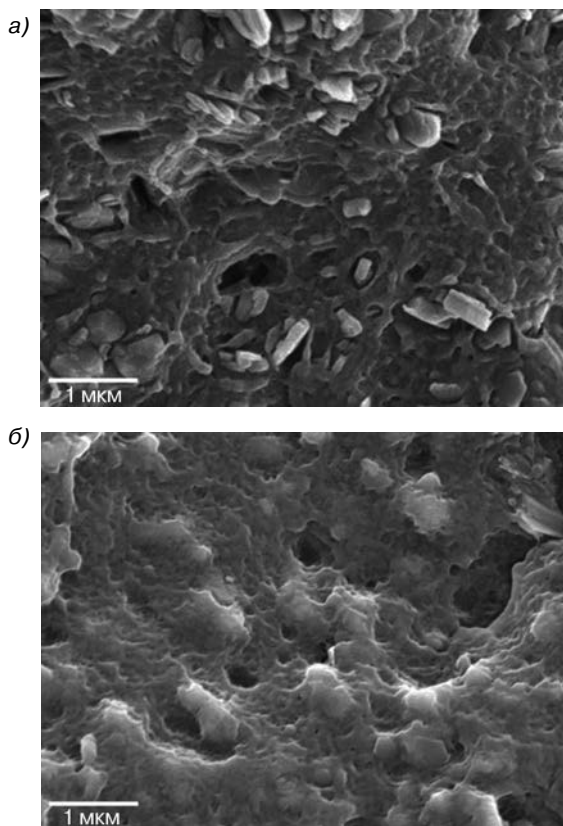


Рис. 8.3. Микрофотографии композитов ПЭ/ТГА (соотношение компонентов 60/40): *а* — композит, не содержащий добавок для улучшения совместимости фаз; *б* — композит, наполненный 10 %масс. функционализированного ПЭ, содержащего карбоксильные группы (заимствовано из литературы [81])

Введение добавок для улучшения совместимости фаз позволяет увеличить как прочность, так и ударную вязкость получаемого композита. Кроме того, введение таких добавок также способствует улучшению огнестойкости композитов, содержащих ГМ или ТГА.

Влияние введения функционализированных ПЭ на особенности межфазного взаимодействия между частицами наполнителя и полимерной матрицей в композите на основе ПЭ/ТГА при соотношении фаз 60/40 ранее было изучено в работах Липпоне-на и Сеппелы [18]. При этом в качестве добавок для улучшения совместимости фаз учеными использовались сополимеры этилена и фенилсилана, которые впоследствии подвергались обработке хлор-, фтор- или алкоксисиланами [16]. Также в работе было проведено сравнение выбранных сополимеров с коммерческими марками сополимеров этилена и бутилакрилата. Результаты исследований указывают на то, что введение полиэтиленов, содержащих реакционноспособные силанольные группы, приводит к образованию сильной связи между полимерной матрицей и частицами наполнителя, вследствие чего существенно увеличивается доля кристаллической ПЭ фазы, что подтверждается результатами термического анализа образцов подобных материалов. Даже при очень низком содержании функциональных групп в составе полиэтиленовой фазы, т. е. в десять раз меньше, чем в функционализированном ПЭ, содержащем бутилакрилатные группы, наблюдается значительное увеличение ударной вязкости композита. При этом значение модуля упругости при растяжении в этом случае увеличивается. Кроме того, результаты исследований указывают на то, что сополимер этилена и фенилсилана также плохо взаимодействует с наполнителем.

Особенности регулирования микроструктуры композитов на основе ПП и микрокварца за счет введения функционализированных полиолефинов, а также их влияние на термические и механические свойства получаемых композитов изучены Уотлией и его сотрудниками [82]. В качестве матрицы учеными использовался ПП, ударные характеристики которого были модифицированы за счет введения частиц этиленпропиленового каучука, а в качестве наполнителей вводился кремнезем и кварцевая мука (пыль). В качестве добавок, улучшающих совместимость фаз, использовались коммерческие марки функционализированного ПП и полиэтилен-бутилакрилата, модифицированных сополимерами этилена и пропилена, полученных с использованием металлоценовых катализаторов. Результаты исследований указывают на то, что нефункционализированный полиэтилен-бутилакрилат переходит в эластомерную фазу. Также результаты исследований указывают на то, что при проведении функционализации эластомера МА полученное соединение взаимодействует с частицами наполнителя, что вызывает перемещение частиц и, соответственно, приводит к увеличению общей площади поверхности эластомерной фазы. Структура полученного композита имеет окклюдентную микроструктуру (микроструктура типа «оболочка и сердцевина»). При этом частицы наполнителя выступают в роли зародышей кристаллообразования в эластомерной фазе и увеличивают температуру ее кристаллизации. Увеличение общей площади поверхности эластомерной фазы приводит к троекратному возрастанию ударной вязкости композита, однако ввиду относительно небольшого содержания наполнителя в матрице наблюдается снижение значения модуля упругости при растяжении материала. При использовании в качестве добавки для улучшения совместимости фаз ПП с привитой малеиновой кислотой частицы наполнителя равномерно покрываются слоем этой добавки и распределяются по полипропиленовой матрице, вследствие чего микроструктура композита представлена отдельными фазами. Температура кристаллизации полипропиленовой фазы увеличивается, что обусловлено взаимодействием частиц наполнителя с полимерной матрицей. В результате улучшается

ударная вязкость, а также увеличивается прочность получаемого композита. Помимо этого, в результате исследований было выявлено, что применение функционализированного ПЭ, имеющего гидроксильные группы и полученного с использованием металлоценовых катализаторов, приводит к усилению нуклеирующего действия частиц наполнителя и способствует дальнейшему увеличению прочности композита.

Использование нанокompозитов на основе слоистых силикатов широко изучено благодаря высокому соотношению их геометрических размеров, а также тому, что при введении таких добавок уже в небольших количествах наблюдается значительное увеличение механических, термических, огнестойких и барьерных свойства материалов. Недостаток таких наполнителей заключается в трудности получения наноструктурного полиолефина при использовании технологии смешения в расплаве. Слоистые силикаты имеют пластинчатую структуру, в которой слои соединены между собой за счет сил Ван-дер-Ваальсового взаимодействия. Полимерный нанокompозит может получаться в том случае, если полимерные цепочки проникают между слоями (т. е. образуется вложенная структура), либо если слои полностью окружаются полимером и теряют свою упорядоченную структуру (слоистую структуру) [69].

Кроме того, в таком случае снижается полярность гидроксильной группы, связанной с полиолефиновой цепочкой, в особенности в случаях использования наиболее широко распространенных полиолефинов с привитым МА [83, 84]. Присоединение гидроксильной группы протекает за счет образования водородной связи между гидроксильной группой добавки, улучшающей совместимость фаз, и кислородсодержащими группами на поверхности слоев добавки. Олефиновый сополимер, функционализированный гидроксильными группами, обладает достаточно сильными полярными свойствами, благодаря которым он способен проникать между слоями частиц наполнителя и вызывать образование нанокompозита со слоистой структурой. Для каждого нанокompозита на основе полиолефина и глинистых частиц необходимо рассчитать минимальное содержание функциональных групп. Однако слишком высокое содержание функциональных групп оказывает негативное воздействие на процесс образования композита, имеющего слоистую структуру [85, 86].

Мота и его сотрудники [87] изучили особенности улучшения совместимости фаз полиэтиленовых нанокompозитов за счет введения обычных полиэтиленов с привитым МА, а также сополимеров этилена, функционализированных гидроксильными группами, полученных с использованием металлоценовых катализаторов. Оба типа добавок, используемых для улучшения совместимости фаз, способны проникать между слоями наполнителя и приводить к образованию композита со слоистой структурой, при этом в подобной ситуации наблюдается улучшение механических свойств при растяжении получаемых композитов. Результаты исследований указывают на то, что в случае использования добавок, функционализированных гидроксильными группами, изменение молекулярной массы или содержания функциональных групп не оказывает влияния на механические свойства получаемых композитов. Однако при использовании полиэтиленов с привитым МА более низкие значения молекулярной массы добавки и более высокое содержание привитых групп МА позволяют получать композит с улучшенными прочностными характеристиками и значением ударной вязкости. При введении слоистых силикатов в состав ПЭ наблюдается снижение коэффициента проницаемости через получаемый композит водяных паров и кислорода. При введении

добавок, улучшающих совместимость, в частности сополимера, функционализированного гидроксильными группами, наблюдается дальнейшее снижение газопроницаемости композита. Введение металлоценовых катализаторов позволяет регулировать процесс функционализации полимера, вследствие чего уменьшается количество добавок, улучшающих совместимость фаз, которое необходимо вводить в материал, по сравнению со случаем использования только добавок на основе ПЭ с привитым МА, в то время как свойства полимерной матрицы не изменяются.

Также учеными были проведены исследования, направленные на изучение эффективности введения в состав нанокompозитов на основе ПП и слоистых силикатов соединений группы сополимеров ПП, содержащих функциональные гидроксильные группы (ПП-ОН), которые были получены с использованием металлоценовых катализаторов. Кроме того, также была оценена эффективность ПП с привитыми функциональными гидроксильными группами, содержащих 0,4–0,6 %мол. функциональных групп, по сравнению с коммерчески доступным ПП с привитым МА. Значения молекулярной массы добавок для улучшения совместимости фаз на основе ПП-ОН различались между собой, при этом их значения были существенно ниже значений молекулярной массы коммерчески доступных добавок, улучшающих совместимость фаз, на основе ПП с привитым МА (МАПП). При введении добавок для улучшения совместимости двух рассматриваемых типов были получены материалы с интеркалированной и слоистой структурой. Несмотря на то что вследствие катионного обмена с алкиламмонием, содержащим 18 атомов углерода (органоглина 18) в углеродной цепи, образуются большие промежутки между слоями по сравнению с использованием алкиламмония, имеющего 11 атомов углерода (органоглина 11), образованные материалы все же можно отнести к группе наноструктурных соединений.

Добавка для улучшения совместимости на основе ПП-ОН вступает в более интенсивное взаимодействие с внешней поверхностью частиц глины, чем с внутренними слоями частиц. Напротив, добавка для улучшения совместимости на основе МАПП вступает в более интенсивное взаимодействие с внутренними слоями слоистых глинистых материалов (рис. 8.4). При введении ПП-ОН в концентрациях, в два раза превышающих значения концентрации модифицированных глинистых частиц, образующиеся материалы характеризуются более расслоенной структурой по сравнению с материалами, в состав которых добавки вводятся в том же количестве, что и полиолефин. Отношение количества добавки, улучшающей совместимость фаз, к количеству органомодифицированной глины оказывает решающее влияние на формирование наноструктурного материала. Результаты исследований наноструктуры с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции указывают на то, что как добавки на основе ПП-ОН, так и добавки на основе МАПП проникают между органомодифицированными слоями глин и вызывают образование интеркаляционных и расслоенных наноструктур.

Высокая огнестойкость слоистых силикатов объясняется двумя причинами: во-первых, слои абсорбируют и связывают летучие молекулы, а во-вторых, образуется длинный диффузионный путь молекул, вызванный так называемым «эффектом лабиринта». Кроме того, в процессе сжигания слоистых силикатов образуется уголь (обуглившееся вещество), которое выступает в роли теплоизолятора и дополнительно препятствует массопереносу, т. е. выступает в качестве своеобразного барьера. Огнестойкость

частиц ТГА обусловлена выделением воды и поглощением тепла. Увеличить огнестойкость материалов можно за счет одновременного введения в состав полиолефиновой матрицы наноглин и ТГА.

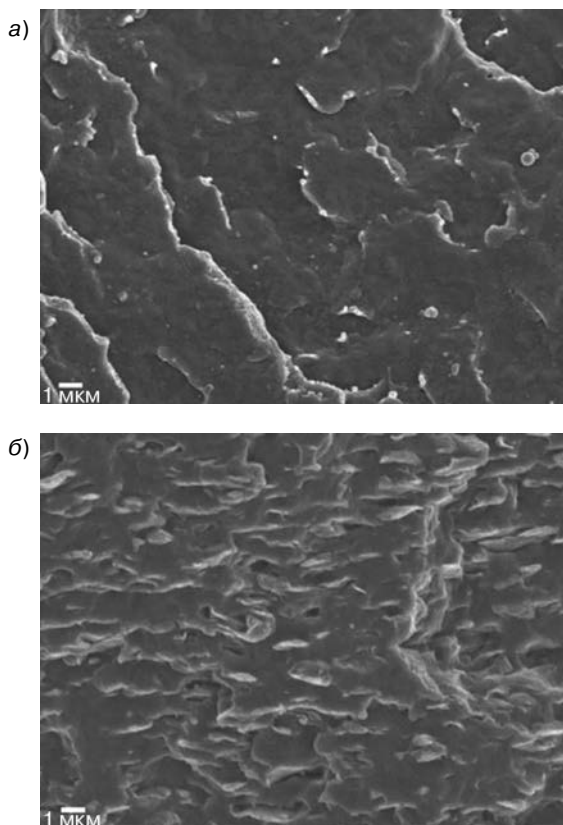


Рис. 8.4. Фотографии поверхностей излома образцов композитов ПП/ПП-ОН/органоглина 11 (соотношение компонентов 90/5/5) (а) и ПП/МАПП/органоглина 18 (соотношение компонентов 70/20/10) (б), полученные с помощью метода СЭМ (заимствовано из литературы [86])

Так, результаты исследований, проведенных Ристолайненом и его сотрудниками, указывают на то, что частичное замещение ТГА слоистыми глинами не вызывает ухудшения огнестойких свойств полученных композиционных материалов [88]. При этом в качестве добавок, улучшающих совместимость фаз, учеными использовались коммерчески доступный МАПП и функционализированный ПП, содержащий гидроксильные группы. Результаты исследований указывают на то, что интенсивность адгезии между частицами наполнителя и полимерной матрицей улучшается при введении двух рассматриваемых типов добавок, при этом в обоих случаях также происходит образование наноструктурных слоистых материалов. Однако действие рассматриваемых двух типов добавок, улучшающих совместимость фаз, различается: МАПП

преимущественно взаимодействует с органоглинами, что приводит к образованию слоистых и интеркаляционных структур, при этом функционализированный ПП, содержащий гидроксильные группы, встраивается в частицы ТГА, что приводит к расслоению структуры органоглины (рис. 8.5).

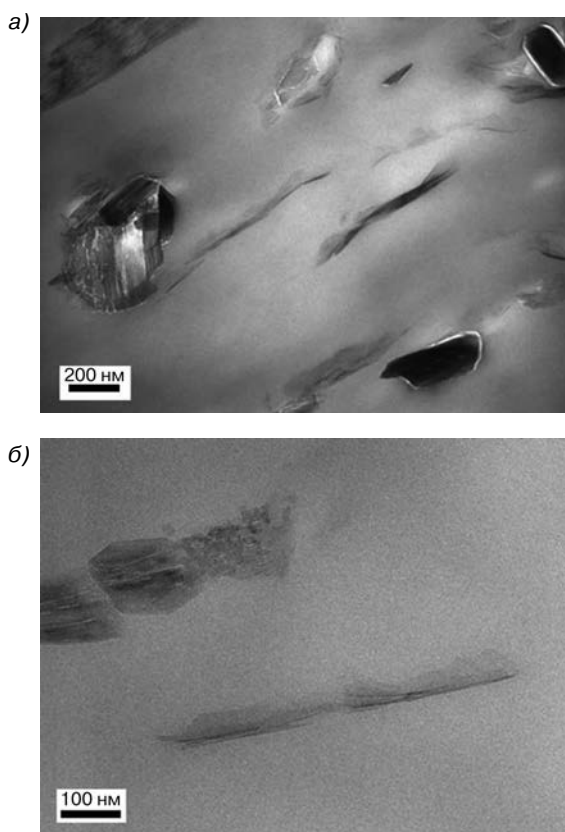


Рис. 8.5. Фотографии нанокомпозитов ПЭ/ТГА (покрытые стеариновой кислотой)/органоглина при введении добавки для улучшения совместимости фаз на основе: а — МАПП; б — функционализированного ПП, содержащего гидроксильные группы (заимствовано из литературы [88])

При этом в состав композитов на основе полиолефина, ТГА и наноглин могут вводиться и необработанные частицы тригидроксида алюминия, поскольку введение добавки для улучшения совместимости фаз также приводит к снижению поверхностной энергии между частицами ТГА и полимерной матрицей. Однако такой процесс снижения поверхностной энергии при введении добавки для улучшения совместимости фаз конкурирует с процессом взаимодействия частиц ТГА и слоистых глин с полиолефиновой матрицей. В связи с этим для существенного снижения поверхностной энергии в состав композита необходимо вводить достаточное количество добавки, улучшающей совместимость фаз [89].

Свойства готового полимерного нанокомпозита зависят от степени его кристалличности и характера кристаллической структуры. Наночастицы выступают в роли зародышей кристаллообразования, что может проявиться в увеличении температуры кристаллизации [87]. Частичное замещение органоглиной частиц ТГА в составе композита на основе ПП, ТГА и добавки, улучшающей совместимость фаз, приводит к снижению температуры кристаллизации вне зависимости от того, подвергалась ли до этого поверхность частиц ТГА обработке. Подобное снижение температуры кристаллизации может объясняться недостаточным количеством добавки, улучшающей совместимость фаз, которое не позволило обеспечить присоединение всех частиц ТГА и органоглины к полимерной матрице. Однако в результате обработки поверхности частиц ТГА уменьшается количество добавки, необходимой для улучшения совместимости фаз на основе функционализированного ПП, содержащего гидроксильные группы.

При этом результаты исследований указывают на то, что огнестойкость образцов композитов при таком введении не ухудшается, а в некоторых случаях даже улучшается при частичном замещении частиц ТГА слоистыми силикатами (рис. 8.6). Помимо огнестойкости, некоторые другие свойства композитов на основе ПП/ТГА/глина также зависят от степени расслоения слоистых глин. Так, жесткость имеет минимальное значение при максимальной степени расслоения композита. Максимальная степень расслоения композита может быть достигнута при обработке поверхности частиц тригидроксида алюминия и введении достаточного количества добавки для улучшения совместимости фаз на основе функционализированного ПП, содержащего гидроксильные группы.

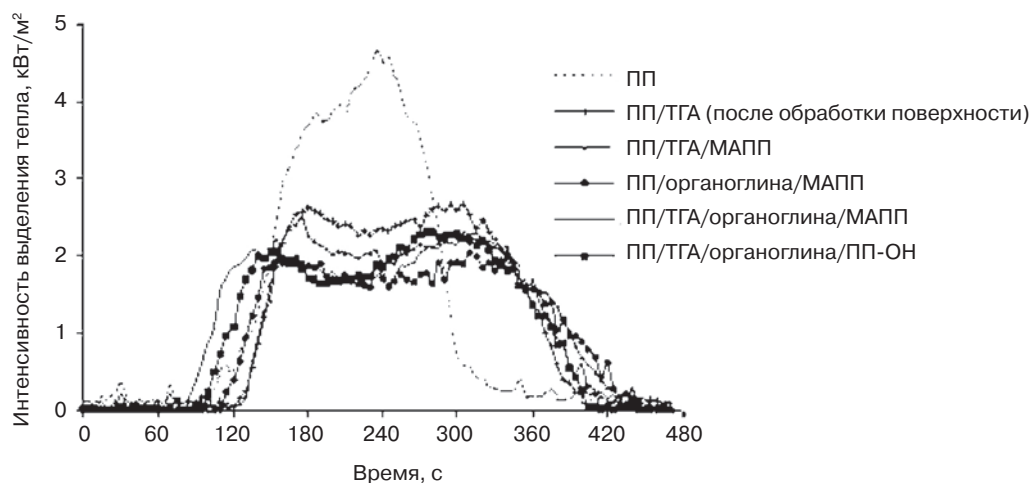


Рис. 8.6. Сравнение интенсивности выделения тепла из образцов ненаполненного ПП и композитов на основе ПП, ТГА и органоглины различного состава (заимствовано из литературы [88])

Функционализированные полиолефины вводятся в состав слоистых силикатов для того, чтобы облегчить проникновение полимера между слоями силиката, что позволяет повысить его органофильную природу. При этом отпадает необходимость в этапе

ионного обмена, заключающегося в использовании поверхностно-активного органического вещества в том случае, если полиолефиновой цепи приданы подобные ионообменные свойства, т. е. органическое поверхностно-активное вещество заменяется полиолефином, содержащим концевые группы $-Cl$, $-OH$ или $-NH_2$. В исследованиях, проведенных Чунгом [64], применялись функционализированные полиолефины с концевыми функциональными группами, в которых содержание функциональных групп было ниже по сравнению с сополимеризированными или привитыми полиолефинами, при этом при введении функционализированных ПП с концевыми функциональными группами были получены композиты со слоистой структурой. Результаты исследований указывают на то, что концевая функциональная группа вступает во взаимодействие с внутренними слоями глины, при этом остальная часть цепи ориентируется по направлению к матрице. Как показано на рис. 8.7, случайные сополимеры могут выстраиваться параллельно по отношению к поверхности глины, образуя слоистую структуру, однако такое явление не наблюдается при использовании функционализированных полимеров с концевыми функциональными группами.

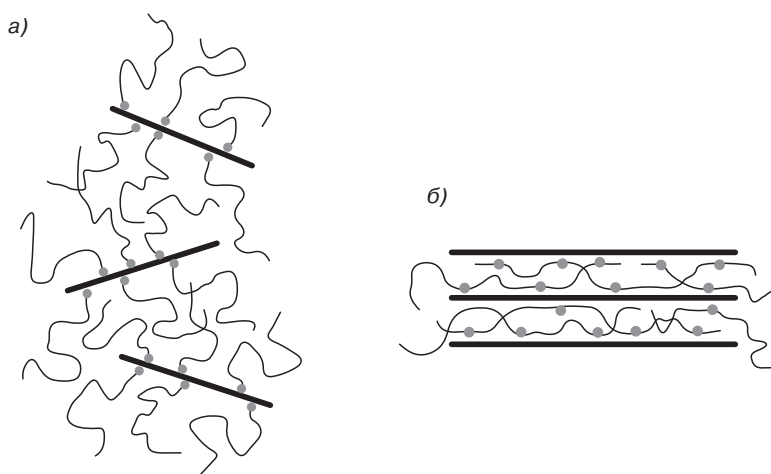


Рис. 8.7. Изображение структур молекул функционализированных полиолефинов с концевыми функциональными группами (а) и функционализированных полиолефинов с боковыми функциональными группами, расположенных между слоев глинистого материала (б) (заимствовано из литературы [64])

8.4.3. Метод полимеризации *in situ*

Большинство полиолефиновых композитов получают за счет механического смешения (компаундирования) компонентов при температуре, превышающей температуру плавления полиолефиновой матрицы. При этом равномерное распределение мелкодисперсных частиц и их закрепление в полимерной матрице представляет собой сложную задачу. К другим методам получения полиолефиновых композитов следует отнести смешение в растворе [90], а также получение мелкодисперсных частиц

или полимерной матрицы в присутствии другого компонента [91]. Компаундирование в растворе и получение мелкодисперсных частиц в присутствии полимера могут использоваться в том случае, если полимер является растворимым, поэтому для получения полиолефиновых композитов такие методы подходят плохо. В последнее время методу полимеризации в присутствии частиц наполнителя уделяется все больше внимания, в особенности вследствие развития технологий катализа процессов полимеризации [29]. Такой метод, называемый «полимеризацией *in situ*» или методом полимеризации на частицах наполнителя (МПН), заключается в обработке поверхности наполнителя катализатором до осуществления процесса полимеризации. С помощью такого метода могут быть получены композиты с высоким содержанием наполнителя, при этом они характеризуются высокой равномерностью распределения частиц наполнителя, а также значительно более сильной адгезией между частицами наполнителя и полимерной матрицей по сравнению с композитами, полученными методом обычного смешения. Вследствие этого получаемые таким образом композиты обладают более высокими механическими свойствами [93].

Алкил-алюминиевые группы металлоценовых катализаторов могут образовывать ковалентные связи с поверхностью частиц наполнителя. Таким образом, все активные разновидности процессов полимеризации протекают на поверхности частиц наполнителя, благодаря чему частицы наполнителя равномерно распределяются в структуре получаемого композита. В отличие от катализаторов Циглера–Натта, которые могут взаимодействовать только с частицами, имеющими кислотную поверхность, сокатализатор МАО, используемый в системах металлоценовых катализаторов, может взаимодействовать с частицами, обладающими различной природой поверхности, в том числе кислотной, основной, органической и металлической [94]. Еще одно преимущество металлоценовых катализаторов заключается в их многофункциональности, т. е. они позволяют создать необходимую микроструктуру полиолефиновой матрицы.

Еще более двадцати лет назад Каминским и его сотрудниками [95] с помощью метода полимеризации на наполнителе с использованием металлоценовых катализаторов были получены наполненные полиолефины. В качестве неорганических наполнителей учеными использовались сульфат кальция, карбонат кальция и частицы слюды. Впоследствии был проведен ряд исследований с использованием разнообразных наполнителей как микро-, так и наноразмерной природы, которые были направлены на получение полиэтиленовых композитов [94, 96–99]. Алюминиевая пудра, бронзоалюминиевый сплав и цинковая пудра покрывались слоем ПЭ или ПП за счет предварительной обработки частиц МАО и металлоценовым катализатором на стадии, предшествующей процессу полимеризации [96]. Композиты, содержащие большое количество частиц наполнителя, характеризовались теплопроводностью и электроизоляционными свойствами. Такие результаты объясняются тем, что каждая частица алюминия покрывается слоем полиолефина, который не позволяет частице металла проявлять свои электропроводные свойства. Дюбуа и его сотрудники [94] в своих исследованиях использовали наполнители с различными поверхностными свойствами с целью получения полиолефиновых композитов методом полимеризации *in situ*. При этом в указанных исследованиях использовались наполнители с различными типами поверхности, в том числе с кислотной поверхностью (каолин, стеклянные шарики, кремнезем), с основной поверхностью (гидроксид

магния, волластонит), а также частицы графита и никеля. Подобная инкапсуляция частиц наполнителя приводит к равномерному распределению частиц, что, в свою очередь, способствует улучшению механических свойств получаемых композитов при растяжении и под действием ударных нагрузок, в особенности по сравнению с композитами, полученными методом компаундирования в расплаве. В композитах на основе полиэтилена и графита деагломерация частиц наполнителя вызывает значительное увеличение порога перколяции [98]. Методом полимеризации на частицах наполнителя также был получен полипропиленовый композит, при этом в исследованиях использовались такие углеродистые наполнители, как технический углерод, углеродные нановолокна и многослойные углеродные нанотрубки [100]. Полипропиленовые нанокompозиты с низким содержанием наполнителя с равномерным распределением его частиц были получены за счет предварительной обработки их ультразвуком. Термическая деструкция полипропиленовой матрицы происходит при более высоких температурах, при этом наночастицы углерода выступают в роли зародышей кристаллообразования.

При распределении наночастиц в структуре слоистого материала необходимо обеспечить расслоение или, по крайней мере, интеркаляцию слоев для получения нанокompозита, обладающего желаемыми свойствами. При использовании метода компаундирования в расплаве необходимо обеспечить интеркаляцию полимерной матрицы между слоями силиката, что может быть достигнуто за счет использования полярных полимеров, например, полиамида. При получении композитов на основе полиолефинов необходимо обязательно вводить дополнительный компонент, например, полиолефин с привитым МА, который позволяет улучшать интеркаляцию полиолефина и наполнителя [101, 102]. При использовании метода полимеризации на наполнителе мономеры диффундируют в межслойное пространство силикатного наполнителя и намного легче проникают в структуру наполнителя по сравнению с соответствующим полимером. Далее под действием активных катализаторов мономеры полимеризуются с образованием полиолефиновых цепочек внутри межслойного пространства.

Процесс получения полиолефиновых нанокompозитов слоистых силикатов методом полимеризации *in situ* с использованием металлоценовых катализаторов впервые был изучен Тюдором и его сотрудниками [103]. Металлоценовый катализатор, дициклопентадиенил-цирконий-дихлорид, встраивается в межслойное пространство наполнителя за счет протекания реакции ионного обмена между катализатором и межпластинчатыми катионами. В присутствии МАО пропилен полимеризуется с получением низкомолекулярного атактического ПП. Бергман и его сотрудники [104] получили интеркалированные слоистые силикаты, содержащие катионы алкил аммония, а затем обрабатывали их катализаторами на основе металлов переходной валентности. Применение метода полимеризации этилена на наполнителе позволило получить слоистый нанокompозит, что было подтверждено результатами рентгенодифракционного анализа и анализа методом просвечивающей электронной микроскопии. Обработка органомодифицированного слоистого силиката метилалюминоксаном до введения металлоценового катализатора и последующей полимеризации мономеров позволила получить полипропиленовые нанокompозиты, наполненные слоистыми силикатами [105]. Последующая полимеризация мономеров позволила получить разделенные слои.

Хайнеманн и его сотрудники получили нанокompозиты методом полимеризации на частицах наполнителя и оценили их свойства по сравнению с нанокompозитами, полученными методом компаундирования в расплаве. Учеными были получены гомополимеры и сополимеры этилена и 1-октена с использованием MAO, активированного рац-диметилсилилен-бис(2-метил-бензинденил) цирконий дихлоридом в присутствии органофункционализированного слоистого силиката. Нанокompозиты, полученные методом полимеризации на частицах наполнителя, характеризуются значительно более равномерным диспергированием частиц наполнителя по сравнению с нанокompозитами, полученными методом компаундирования в расплаве, что подтверждается более значительным межслойным расстоянием и образованием слоистых анизотропных наносиликатов с высоким соотношением геометрических размеров. Полиэтиленовые нанокompозиты также были получены на основе немодифицированных слоистых силикатов методом полимеризации на частицах наполнителя с использованием катализатора с затрудненной геометрией, производимого компанией *Dow Chemical* [107]. При введении большого количества MAO с целью обеспечения высокой активности катализатора могут быть получены полиэтиленовые нанокompозиты, имеющие слоистую структуру. В отсутствие агентов передачи цепи образуется сверхвысокомолекулярный ПЭ, обладающий плохими механическими свойствами при растяжении. После введения водородсодержащего соединения молярная масса ПЭ снижается, что приводит к улучшению прочностных свойств при растяжении и значения модуля упругости при сдвиге.

В одном из последних исследований учеными получен полиэтиленовый нанокompозит с использованием метода полимеризации на частицах наполнителя, при этом в качестве мономера в исследованиях использовался 10-ундецен-1-ол [108]. Сначала слоистый силикат взаимодействует с гидроксильными группами алюминиевого соединения, входящего в состав глины. Ундеценол взаимодействует с гидроксильными группами алюминиевого соединения, что способствует последующей интеркаляции полимера в структуру слоистого материала и придает органофильный характер неорганическому глинистому материалу. Затем под действием катализатора на основе металла переходной валентности происходит сополимеризация этилена, и ундеценол взаимодействует с глинистым материалом. Процесс полимеризации вызывает расслоение слоистого силиката, и полиэтиленовые цепочки химически связываются с поверхностью силикатного материала.

Аналогичный метод был применен для получения нанокompозита на основе полиэтилена и глинозема [109, 110]. Согласно этому методу, глинозем обрабатывается триизобутилалюминием и ундеценолом с целью прививки виниловых групп на поверхность наночастиц (рис. 8.8). Высокая склонность наночастиц глинозема к образованию агломератов благодаря такой обработке снижается. При этом частицы наполнителя подвергаются сополимеризации с этиленом с использованием катализатора на основе металла переходной валентности, что позволяет получать относительно однородное распределение частиц в полиэтиленовой матрице. Образующиеся ковалентные связи между ПЭ и наночастицами глинозема позволяют создать композит, характеризующийся сильным взаимодействием между матрицей и распределенной фазой. При этом такой композит характеризуется более высокими механическими свойствами по сравнению с механическими свойствами гомополиэтилена, синтезированного при аналогичных условиях.

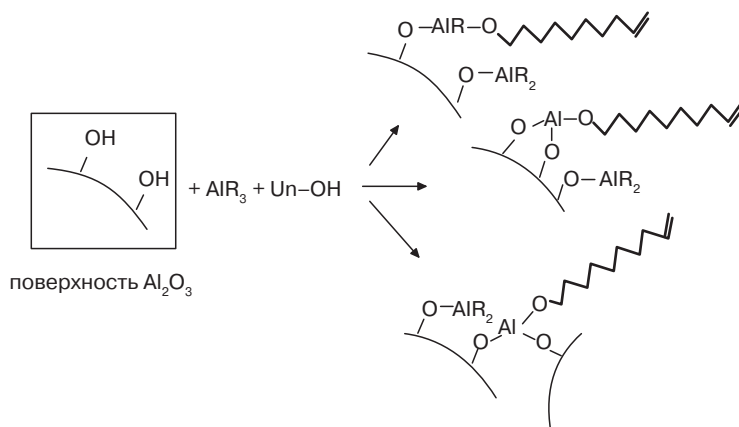


Рис. 8.8. Модель модифицирования поверхности глинозема с использованием полярного со-мономера (заимствовано из литературы [109])

Также с помощью метода полимеризации *in situ* была проведена сополимеризация пропилена с 9-децен-1-олом, ковалентно связанного с поверхностью стекловолокна, с использованием металлоценового катализатора [111]. Стекловолокну обрабатывалось MAO, затем деценолом, после чего деценол подвергался сополимеризации с пропиленом. Результаты морфологических исследований указывают на то, что полипропиленовая матрица прикрепляется к поверхности стекловолокна (рис. 8.9). Такая структура сохраняется и после удаления физически связанного ПП методом экстракции растворителем, что свидетельствует о наличии химических связей между полимерной матрицей и стекловолокном. Результаты исследований указывают на то, что различная морфология композитов на основе привитого полимера и кластеров частиц или более однородных слоев на поверхности стекловолокна зависит от того, используется деценол в низких или высоких концентрациях. Состав композитов был изучен методами энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием, результаты которых также подтвердили образование химической связи между компонентами.

Наночастицы полиэдрального олигомерного силсесквиоксана (ПОСС) привлекают все большее внимание исследователей, поскольку они равномернее распределяются в полиолефиновой матрице, имеют более низкую плотность, более высокую термостойкость по сравнению с наночастицами слоистого силиката. Кроме того, наночастицы ПОСС не содержат следовых количеств металлов, при этом обладают специализированными межфазными свойствами, которые могут регулироваться в соответствии с конкретными нуждами потребителей. Плохо контролируемые радикальная, конденсационная полимеризация и полимеризация с раскрытием цикла, применяемые до использования металлоценовых катализаторов, позволяют получить сополимеры макромолекул ПОСС и олефинов.

ПП и ПЭ, содержащие наночастицы ПОСС, были получены с помощью металлоценовых катализаторов [112]. Новая группа гибридных сополимеров была получена с помощью метода прямой полимеризации при широком диапазоне концентраций

ПОСС. Кроме того, при синтезе таких соединений можно контролировать величину молекулярной массы получаемого полимера и степень распределения частиц в полимерной матрице. Введение ПОСС в состав сополимера пропилена и этилена в небольшом количестве позволяет улучшить термические и механические свойства при растяжении получаемых композитов. Получаемые сополимеры могут использоваться при изготовлении изделий, эксплуатируемых при повышенных температурах. Однако метод прямой полимеризации олефинов в присутствии ПОСС еще не полностью разработан и требует проведения дальнейших исследований.

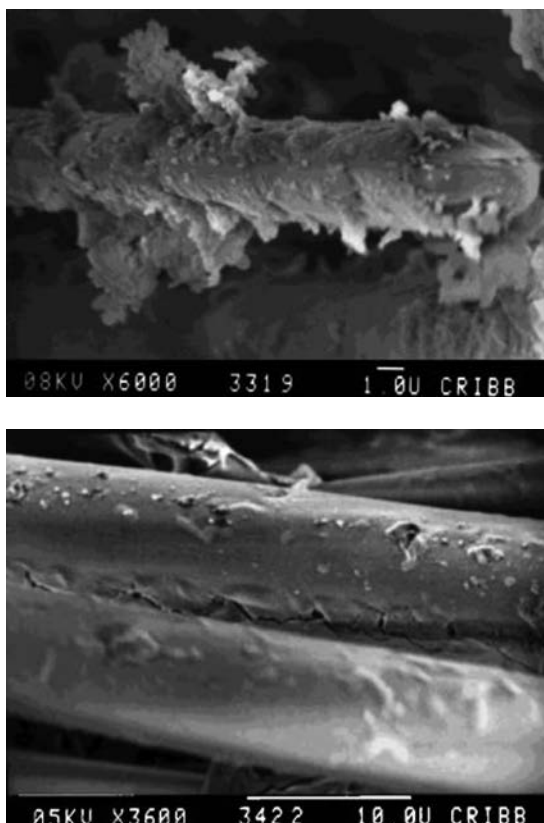


Рис. 8.9. Микрофотографии композитов на основе ПП и стекловолокна, в состав которых введен деценол в количестве 0,4% (а) и 4% (б) по отношению к общему количеству олефина, полученные с помощью метода СЭМ (заимствовано из литературы [111])

8.5. Выводы

Благодаря своей универсальности, низкой стоимости и относительной безопасности для окружающей среды полиолефины относятся к наиболее широко используемой группе термопластов. Несмотря на то что основные марки полиолефинов

характеризуются высокой конкурентоспособностью в сравнении с большинством других типов конструкционных пластмасс, подобные полимеры все же обладают довольно плохой адгезией, низкой прочностью и высокой проницаемостью. Функционализация полиолефинов и смесей полиолефинов, а также композитов позволяет в некоторой степени компенсировать перечисленные выше недостатки полиолефинов.

При этом ключевым методом при производстве смесей полиолефинов и композитов является введение добавок, улучшающих совместимость фаз. Важным условием получения таких материалов является обеспечение равномерного распределения частиц, в том числе и наноразмерных частиц, а также высокая межфазная адгезия. Механизм действия добавок, вводимых для улучшения совместимости фаз, основан на физическом вторичном взаимодействии или на образовании химических связей на границе раздела фаз. Как правило, за счет регулирования структуры фаз удается получать готовый композит с необходимыми, заранее заданными свойствами.

Активность и трансформируемость систем металлоценовых катализаторов предлагают широкие возможности для разработки новых полимерных структур, которые позволят увеличить область использования полиолефинов в будущем. Металлоценовые катализаторы позволяют получать полиолефины, содержащие функциональные группы, что ранее было трудноосуществимо или вовсе невозможно. Значение таких новых добавок, используемых для улучшения совместимости фаз в полиолефиновых композитах, проявляется в увеличении прочности и улучшении барьерных свойств получаемых полиолефиновых композитов.

Каталитическая система воздействует на поверхность частицы или волокна и позволяет осуществлять полимеризацию *in situ* с получением полиолефиновых композитов. Такой метод получения полиолефиновых композитов, содержащих равномерно распределенные и закрепленные частицы, привлекает все больше внимания со стороны исследователей.

Перечень условных обозначений

Cl	Хлор
MA	Малеиновый ангидрид
MAO	Метилалюминоксан
GM	Гидроксид магния
NH ₂	Амидо-
OH	Гидроксил
ПЭ	Полиэтилен
МПН	Метод полимеризации на наполнителях
ПОСС	Полиэдральный олигомерный силсесквиоксан
ПП	Полипропилен
ПП-ОН	Сополимер пропилена, функционализированный гидроксильными группами
ТГА	Тригидроксид алюминия
МАПП	Полипропилен с привитым maleиновым ангидридом

Литература

1. H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, and G. Menges (eds.), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 6, Wiley, New York 1986, p. 383.
2. M. Buback, L. Wittkowski, S.A. Lehmann, and F.O. Mähling, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 1935 (1999).
3. G. Moad, *Prog. Polym. Sci.*, 24, 81 (1999).
4. S.B. Brown, in: *Reactive Extrusion: Principles and Practice*, M. Xanthos (ed.), Hanser, Munich, 1992, p. 75.
5. K.E. Russell, *Prog. Polym. Sci.*, 27, 1007 (2002).
6. M. van Duin, *Macromol. Symp.*, 202, 1 (2003).
7. P. Aaltonen and B. Löfgren, *Macromolecules*, 28, 5353 (1995).
8. P. Aaltonen, G. Fink, B. Löfgren, and J. Seppälä, *Macromolecules*, 29, 5255 (1996).
9. T.C. Chung and W. Janvikul, *J. Org. Chem.*, 581, 176 (1999).
10. G. Xu and T.C. Chung, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 6763 (1999).
11. G. Xu, J.Y. Dong, and T.C. Chung, *Polym. Prepr.*, 41, 1926 (2000).
12. S. Marathe and S. Sivaram, *Macromolecules*, 27, 1083 (1994).
13. M. Hackmann, T. Repo, G. Jang, and B. Rieger, *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 1511 (1998).
14. T. Uozumi, G. Tian, C.-H. Ahn, J. Jin, S. Tsubahi, T. Sano, and K. Soga, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 38, 1844 (2000).
15. M. Arnold, S. Bornemann, T. Schimmel, and T. Heinze, *Macromol. Symp.*, 181, 5 (2002).
16. S. Lipponen and J. Seppälä, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 40, 1303 (2002).
17. S. Lipponen and J. Seppälä, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 42, 1461 (2004).
18. S. Lipponen and J. Seppälä, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 43, 5597 (2005).
19. H.L. Lu, S. Hong, and T.C. Chung, *Macromolecules*, 31, 2028 (1998).
20. T.C. Chung and J.Y. Dong, *Macromolecules*, 35, 2868 (2002).
21. J.Y. Dong, H. Hong, and T.C. Chung, *Macromolecules*, 36, 6000 (2003).
22. H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, and R. Woldt, *Angew. Chem.*, 92, 396 (1980).
23. W. Kaminsky, in: *Transition Metal Catalyzed Polymerizations — Alkenes and Dienes*, R.P. Quirk (ed.), Vol. 4, Harwood, New York, 1983, p. 225.
24. R. Mülhaupt, *Nachr. Chem. Technol. Lab.*, 41, 1341 (1993).
25. P. Silverberg, *Chem.Eng.*, 104, 37 (1997).
26. W. Kaminsky, *Macromol. Symp.*, 134, 63 (1998).
27. W. Kaminsky, *Pure Appl. Chem.*, 70, 1229 (1998).
28. W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1413 (1998).
29. M. Bochmann, G.J. Pindado, and S.J. Lancaster, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 146, 179 (1999).
30. M. Bochmann, *Top. Catal.*, 7, 9 (1999).
31. K.B. Sinclair, *Pop. Plast. Packg.*, 42, 58 (1997).
32. N. Kashiwa and T. Shinozaki, *Plast. Eng.*, 40, 273 (1997).
33. J.A. Ewen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 25, 271 (1986).
34. J.A. Ewen, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 128, 103 (1998).
35. J.A. Ewen, *Sci. Am.*, 276, 86 (1997).
36. M. Hackmann and B. Rieger, *CATTECH*, 1, 79 (1997).
37. H.-H. Brintzinger, D. Fisher, R. Mülhaupt, B. Rieger, and R.M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 1143 (1995).

38. W. Kaminsky, *Rapra Rev. Rep.*, 10, 1 (1999).
39. B. Löfgren, E. Kokko, and J. Seppälä, *Adv. Polym. Sci.*, 169, 1 (2004).
40. P. Aaltonen and B. Löfgren, *Eur. Polym. J.*, 33, 1187 (1997).
41. L. Ahjopalo, B. Löfgren, K. Hakala, and L.-O. Pietilä, *Eur. Polym. J.*, 35, 1519 (1999).
42. K. Hakala, B. Löfgren, and T. Helaja, *Eur. Polym. J.*, 34, 1093 (1998).
43. B. Löfgren and J. Seppälä, in: *Metallocene-based Polyolefins: Preparation, Properties, and Technology*, Vol. 2, J. Scheirs and W. Kaminsky (eds.), Wiley, Chichester, 2000, p. 143.
44. K. Hakala, T. Helaja, and B. Löfgren, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 38, 1966 (2000).
45. K. Hakala, T. Helaja, and B. Löfgren, *Polym. Bull.*, 46, 123 (2001).
46. S. Paavola, R. Uotila, B. Löfgren, and J. Seppälä, *React. Funct. Polym.*, 61, 53 (2004).
47. S. Paavola, B. Löfgren, and J. Seppälä, *Eur. Polym. J.*, 41, 2861 (2005).
48. M.R. Kesti, G.W. Coates, and R.M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 9679 (1992).
49. M.J. Schneider, R. Schäfer, and R. Mülhaupt, *Polymer*, 38, 2455 (1997).
50. R. Goretzki and G. Fink, *Macromol. Rapid Commun.*, 19, 511 (1998).
51. R. Goretzki and G. Fink, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 881 (1999).
52. K. Radhakrishnan and S. Sivaram, *Macromol. Rapid Commun.*, 19, 581 (1998).
53. M.M. Marques, S.G. Correia, J.R. Ascenso, A.F.G. Ribeiro, P.T. Gomes, A.R. Dias, P. Foster, M.D. Rausch, and J.C. W. Chien, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 37, 2457 (1999).
54. H. Hagihara, K. Tsuchihara, K. Takeuchi, M. Murata, H. Ozaki, and T. Shiono, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 42, 52 (2004).
55. J. Imuta, Y. Toda, and N. Kashiwa, *Chem. Lett.*, 30, 710 (2001).
56. S. Ramakrishnan, E. Berluche, and T.C. Chung, *Macromolecules*, 23, 378 (1990).
57. T.C. Chung and D. Rhubright, *Macromolecules*, 24, 970 (1991).
58. T.C. Chung and D. Rhubright, *Macromolecules*, 26, 3019 (1993).
59. K. Radhakrishnan and S. Sivaram, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 858 (1999).
60. S. Marathe and S. Sivaram, *Macromolecules*, 27, 1083 (1994).
61. T.C. Chung, H.L. Lu, and C.L. Li, *Macromolecules*, 27, 7533 (1994).
62. R. Mülhaupt, T. Duschek, and B. Rieger, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, 48–49, 317 (1991).
63. T.C. Chung, G. Xu, Y. Lu, and Y. Hu, *Macromolecules*, 34, 8040 (2001).
64. T.C. Chung, *J. Organomet. Chem.*, 690, 6292 (2005).
65. J.-Y. Dong and Y. Hu, *Coord. Chem. Rev.*, 250, 47 (2006).
66. T.C. Chung, *Prog. Polym. Sci.*, 27, 39 (2002).
67. S.D. Ittel, L.K. Johnson, and M. Brookhart, *Chem. Rev.*, 100, 1169 (2000).
68. G. Pritchard, Additives are essential, in: *Plastics Additives: An A–Z Reference*, G. Pritchard (ed.), Chapman & Hall, London, 1998.
69. M. Alexandre and P. Dubois, *Mater. Sci. Eng.*, 28, 1 (2000).
70. M. Gilbert, Surface Treatment for Particulate Fillers in Plastics, in: *Plastics Additives: An A–Z Reference*, G. Pritchard (ed.), Chapman & Hall, London, 1998.
71. G. Wypych, *Handbook of Fillers*, ChemTec Publishing, Toronto, 1999.
72. R.N. Rothon, Surface Modification and Surface Modifiers, in: *Particulate-Filled Polymer Composites*, R.N. Rothon (ed.), Rapra Technology Ltd., Shrewsbury, UK, 2003.
73. P.R. Hornsby and C.L. Watson, *J. Mater. Sci.*, 30, 5347 (1995).
74. K. Hausmann and V. Flaris, *Polym. Polym. Compos.*, 5, 113 (1997).
75. F. Rahma and S. Fellahi, *Polym. Compos.*, 21, 175 (2000).
76. J. Jancar and J. Kucera, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 714 (1990).
77. L.H. Sperling, *Polymeric Multicomponent Materials*, Wiley, New York, 1997.

78. W. Chinsirikul, T.C. Chung, and I.R. Harrison, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **6**, 18 (1993).
79. S.H. Lee, C.L. Li, and T.C. Chung, *Polymer*, **35**, 2980 (1994).
80. J. Imuta, N. Kashiwa, S. Ota, S. Moriya, T. Nobori, and K. Mizutani, *EP 1186619* (2002).
81. U. Hippi, J. Mattila, M. Korhonen, and J. Seppälä, *Polymer*, **44**, 1193 (2003).
82. R. Uotila, U. Hippi, S. Paavola, and J. Seppälä, *Polymer*, **46**, 7923 (2005).
83. P. Reichert, H. Nitz, S. Klinke, R. Brandsch, R. Thomann, and R. Mülhaupt, *Macromol. Mater. Eng.*, **277**, 8 (2000).
84. K.-N. Kim, H. Kim, and J.-W. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 1963 (2001).
85. M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997).
86. N. Ristolainen, U. Vainio, S. Paavola, M. Torkkeli, R. Serimaa, and J. Seppälä, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **43**, 1892 (2005).
87. K. Motha, U. Hippi, K. Hakala, M. Peltonen, V. Ojanperä, B. Löfgren, and J. Seppälä, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 1094 (2004).
88. N. Ristolainen, U. Hippi, J. Seppälä, A. Nykänen, and J. Ruokolainen, *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 1568 (2005).
89. R.N. Rethon, Effects of Particulate Fillers on Flame Retardant Properties of Composites, in: *Particulate-Filled Polymer Composites*, R.N. Rethon (ed.), Rapra Technology Ltd., Shrewsbury, UK, 2003.
90. H.G. Jeon, H.-T. Jung, S.W. Lee, and S.D. Hudson, *Polym. Bull.*, **41**, 107 (1998).
91. L. Wei, T. Tang, and B. Huang, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **42**, 941 (2004).
92. T.F. McKenna, J.B.P. Soares, and L.C. Simon, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 507 (2005).
93. P. Dubois, M. Alexandre, F. Hindryckx, and R. Jerome, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C38**, 511 (1998).
94. P. Dubois, M. Alexandre, and R. Jerome, *Macromol. Symp.*, **194**, 13 (2003).
95. W. Kaminsky, J. Dutschke, H. Maedler, M. Miri, and M. Schlobohm, *DE 3240382* (1984).
96. W. Kaminsky and H. Zielonka, *Polym. Adv. Technol.*, **4**, 415 (1992).
97. M. Alexandre, E. Martin, P. Dubois, M. Garcia-Marti, and R. Jerome, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 931 (2000).
98. M. Alexandre, M. Pluta, P. Dubois, and R. Jerome, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 2239 (2001).
99. M. Pluta, M. Alexandre, S. Blacher, P. Dubois, and R. Jerome, *Polymer*, **42**, 9293 (2001).
100. K. Wiemann, W. Kaminsky, F.H. Gojny, and K. Schulte, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 1472 (2005).
101. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
102. N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 87 (1998).
103. J. Tudor, L. Willington, D. O'Hare, and B. Royan, *Chem. Commun.*, 2031 (1996).
104. J.S. Bergman, H. Chen, E.P. Giannelis, M.G. Thomas, and G.W. Coates, *Chem. Commun.*, 2179 (1999).
105. J.-M. Hwu and G.-J. Jiang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 1228 (2005).
106. J. Heinemann, P. Reichert, R. Thomann, and R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 423 (1999).
107. M. Alexandre, P. Dubois, T. Sao, J.M. Garces, and R. Jerome, *Polymer*, **43**, 2123 (2002).
108. S.-Y. A. Shin, L.C. Simon, J.B.P. Soares, and G. Scholz, *Polymer*, **44**, 5317 (2003).
109. J. X. Zhang and L.C. Simon, *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **91**, 705 (2004).
110. X. Zhang and L.C. Simon, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 573 (2005).
111. S.E. Barbosa, M.L. Ferreira, D.E. Damiani, and N.J. Capiati, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1266 (2001).
112. L. Zhen, R.J. Farris, and W.B. Coughlin, *Macromolecules*, **34**, 8034 (2001).

Глава 9. НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПЭ И СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Юань Ху, Хундянь Лу и Лэй Сун (*Китайский университет естественных наук и технологий, Хэфэй, провинция Аньхой, Китай*)

9.1. Введение

Полимерные | слоистые силикатные наноккомпозиты (ПНСС) представляют собой гибридные органо-неорганические материалы, в которых содержатся частицы добавок, хотя бы один из размеров которых не превышает 100 нм. При производстве подобных наноккомпозитов зачастую используются слоистые силикаты на основе минералов смектитной группы, например монтмориллонит (ММТ), который принадлежит к общему семейству 2:1 филлосиликатов. Кристаллическая решетка подобных материалов состоит из слоев толщиной 1 нм, при этом в центре структуры располагается восьмигранные пласты гидроксида алюминия или магния, которые свариваются между двумя четырехгранными пластами кремния. В результате реакции изоморфного обмена в пределах слоя (например, замена катиона Al^{3+} на катион Mg^{2+} или Fe^{2+}) образуется отрицательный заряд, величина которого определяется катионообменной емкостью. Отрицательный заряд уравнивается катионами щелочных и щелочноземельных металлов, располагающимися между слоями. В результате образования подобных слоев под действием сил Ван-дер-Ваальса между ними формируется также и параллельные промежутки (зазоры), которые называются прослойками (промежуточными слоями).

В недавнем прошлом специалисты группы компаний *Toyota* разработали наноккомпозит на основе ПА-6 и ММТ, который обладает превосходными механическими характеристиками. Подобная разработка привела к тому, что существенно увеличился интерес со стороны научного сообщества, правительств стран и промышленников к исследованию различных полимерных систем на основе наноккомпозитов [1–3]. Объясняется это тем, что полимерные | слоистые силикатные наноккомпозиты даже при малом содержании в композиции слоистых силикатов ($\leq 5\%$) обладают превосходными механическими характеристиками, повышенной термостойкостью, огнестойкостью, а также более низким значением коэффициента газопроницаемости по сравнению с исходным полимерным материалом, а также по сравнению с традиционными микро- и макрокомпозитами [4–19].

Наиболее распространенной группой термопластичных полимеров являются полиолефины, такие как полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), а также тройной сополимер этилена, пропилена и диенметилового каучука (СКЭПД), которые получают из алкенов-1 или α -олефинов. Одним из наиболее широко используемых полиолефинов является ПЭ. За последнее десятилетие разработан ряд наноккомпозитов на основе ПЭ, содержащих слоистые силикаты, из-за их многообещающих характеристик для использования в таких сферах, как транспорт, изоляция проводов и кабелей, производство упаковки для пищевых продуктов, а также строительство.

В настоящей главе рассматриваются недавние разработки в области синтеза, свойств, кристаллизации и реологических характеристик наноккомпозитов на основе ПЭ и слоистых силикатов, которые были проведены для более глубокого понимания взаимосвязи между структурой и свойствами материалов.

9.2. Методы получения и исследования морфологических свойств

Обычно выделяют два типа полимерных наноккомпозитов на основе слоистых силикатов: 1) интеркалированные наноккомпозиты, с высоко упорядоченной многослойной структурой, в которой полимерные цепочки внедряются в промежутки между слоями силикатов, 2) эксфолиированные наноккомпозиты, в которых отдельные слои силикатов отделяются друг от друга полимерной матрицей и не могут взаимодействовать с катионами, располагающимися в промежуточном слое. Оба класса структур полимерных наноккомпозитов на основе слоистых силикатов можно проанализировать и охарактеризовать с помощью методов рентгеновской дифракции (РД) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Метод РД — наиболее удобный способ измерения расстояния между слоями силикатов, и позволяет охарактеризовать эффективность взаимодействия между самими силикатными слоями. Однако результаты исследований методом РД следует интерпретировать очень аккуратно, поскольку таким методом можно распознать только периодичность взаимодействия слоев силикатов, но невозможно определить качество диспергирования силикатов в общей массе полимерного материала. Именно поэтому при анализе наноккомпозитных структур следует пользоваться также методом ПЭМ, поскольку получаемые им результаты позволяют количественно описывать внутреннюю структуру, характер и особенности пространственного распределения различных фаз, а также визуализировать имеющиеся в структуре дефекты.

Интеркаляция полимерных цепочек в прослойку между слоями силикатов является очень удобным методом получения как интеркаляционных, так и эксфолиированных полимерных наноккомпозитов на основе слоистых силикатов. Учеными было разработано четыре основных подхода к получению полимерных наноккомпозитов на основе слоистых силикатов: процесс одновременного эксфолиирования и адсорбции, процесс полимеризации с одновременной интеркаляцией, процесс интеркаляции в расплаве, а также процесс модельного синтеза.

С помощью указанных методов и подходов можно успешно получать полимерные наноккомпозиты на основе совершенно различных полимерных систем и различных слоистых силикатов. Однако следует отметить, что синтез наноккомпозитов на основе ПЭ и слоистых силикатов по-прежнему остается довольно сложным с научной точки зрения, что объясняется тем, что неполярные цепочки ПЭ и гидрофильные поверхности силикатов взаимодействуют между собой в недостаточной степени. Учитывая природу исходных компонентов и особенности методов переработки материалов, при получении наноккомпозитов на основе ПЭ и слоистых силикатов чаще всего используется два метода — метод интеркаляции в расплаве и процесс полимеризации с одновременной интеркаляцией. В последующих разделах будет представлен обзор последних достижений в этой области, в частности, в вопросах интеркаляции и эксфолиирования слоистых силикатов и полимерной матрицы.

9.2.1. Интеркаляция в расплаве

Метод интеркаляции в расплаве впервые был предложен Вайа и его сотрудниками еще в 1993 г. Вплоть до настоящего времени этот метод довольно широко использовался при производстве полимерных наноккомпозитов на основе слоистых силикатов, поскольку он безопасен для окружающей среды, а также экономически эффективен, что позволило широко внедрить его в промышленности [20]. При подобном методе слоистые силикаты и полимерная матрица смешиваются друг с другом в расплавленном состоянии, в результате чего полимерный материал проникает в промежутки между слоями, а это, в свою очередь, приводит к образованию интеркалированных или эксфолированных наноккомпозитов. Кроме того, в 1997 г. Вайа и Гианнелис разработали модель среднего поля статистической решетки, с помощью которой можно легче понимать термодинамическое поведение материалов, которое объясняется величиной энтропийных и энергетических составляющих свободной энергии системы полимерного наноккомпозита на основе слоистых силикатов [21, 22]. Обычно, несмотря на то что в результате процесса интеркаляции происходит некоторое уменьшение величины энтропии конформации полимерных цепочек, подобный процесс может осуществляться самопроизвольно, поскольку уменьшение энтропии компенсируется изменением энтальпии взаимодействия между полимерной матрицей и силикатами. С помощью предложенной модели авторы смогли доказать, что результаты образования наноккомпозитов по механизму интеркаляции в расплаве зависят, прежде всего, от величины поверхностной энергии полимера и силикатов.

С помощью этого метода было получено очень большое количество наноккомпозитов на основе полярных термопластичных полимеров, таких как полиимиды, полиметилметакрилат, полибутилентерефталат и сополимер этилена и винилацетата (СЭВА). Однако следует отметить, что этим способом наноккомпозиты на основе ПЭ можно получать лишь в ограниченной степени, поскольку в структуре макромолекул ПЭ не имеется полярных групп [23–26].

Невозможно напрямую размещать цепочки ПЭ в пространстве между слоями силикатов. При производстве наноккомпозитов на основе ПЭ и слоистых силикатов часть слоистых силикатов должна заменяться на органические ионы, что позволяет снизить степень гидрофильности поверхности указанных материалов, повысить совместимость

их с гидрофобным ПЭ, тем самым повысить степень взаимодействия между этими компонентами. Осман и его сотрудники в одном из исследований продемонстрировали возможность влияния на морфологию наноккомпозитов на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) за счет введения в материал монтмориллонита, модифицированного некоторыми органическими веществами (ММО). Последний получается из Na^+ -ММТ по реакции катионного обмена с ионами алкиламмония, в которых в атому азота присоединяются от 1 до 4 цепочек октадецила. Размер прослойки в указанных композитах составлял от 1,8 до 4,0 нм [27, 28]. В результате исследований подобных образцов методами РД и ПЭМ было доказано, что в результате опытов получены полностью эксфолиированные наноструктуры, за исключением разве что химических структур органического монослоя.

Для еще большего увеличения прочности материала на границе раздела фаз ПЭ и ММТ, модифицированного органическими веществами, обычно в материал вводится третий компонент — компатибилизатор (добавка, улучшающая совместимость), в качестве которого могут использоваться функционализированные полимеры или полярные полимерные материалы. Обычно для анализа механизма взаимодействия компонентов в указанной системе и определения механизма внедрения материала в прослойку в качестве полимерной матрицы используется какой-либо привитый МА полиолефин, который применяется в сочетании с ММТ, модифицированным органическими веществами. Так, например, Хасегава и его сотрудники описали процесс получения наноккомпозитов типа полиолефин-глина на основе полиолефинов (ПЭ и ПП), модифицированных МА, и ММТ, модифицированного органическими веществами [29, 30].

Было определено если полиолефины и ММТ, модифицированный органическими веществами, будут смешиваться в условиях отсутствия полиолефинов, модифицированных МА, то в результате процесса не будет наблюдаться изменения толщины прослойки между слоями ММТ, однако при наличии полиолефинов, модифицированных МА, в результате процесса образуются эксфолиированные наноккомпозиты. Таким образом, авторы предположили, что движущей силой процесса интеркаляции полиолефинов, модифицированных МА, является образование довольно прочных водородных связей между функциональными группами МА и полярной поверхностью слоистого силиката. Предполагается, что при процессе диспергирования силиката в полиолефинах, модифицированных МА, модифицированные полиолефины первоначально при смешении в расплаве проникают в органотфильный слой силиката, в результате чего увеличивается расстояние между межфазными границами в силикате, а степень взаимодействия слоев снижается; после этого слоистые структуры интеркаляционного соединения на стадии смешения разупорядочиваются за счет действия сдвиговых напряжений, в результате чего силикатные слои эксфолируют в полиолефиновую матрицу.

Что же касается систем на основе ПЭ, то Ван и его сотрудники получили наноккомпозиты на основе линейного полиэтилена низкой плотности с привитым малеиновым ангидридом (ЛПЭНП-МА) и ММТ, модифицированного органическими веществами. Было определено, что в результате образования интеркаляционных и эксфолиированных наноструктур увеличивается гидрофильность привитого сополимера ЛПЭНП-МА, а также увеличивается длина цепи органического модификатора

в глине [19]. Чжан и Уилки подробно изучили нанокompозиты на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и ММТ, модифицированного органическими веществами, в которых присутствовал и отсутствовал компатибилизатор — ПЭ с привитым МА. В результате исследований методами РД и ПЭМ было определено, что все гибридные структуры содержат смесь несмешивающихся-интеркаляционных структур, при этом ученые отмечают, что при введении в ПЭНП компатибилизатора (МАПЭ) степень интеркаляции в некоторой степени повышается [31]. Дзанетти и Коста получили нанокompозиты на основе ПЭНП и слоистого силиката, в которые был дополнительно введен СЭВА; в результате исследования полученных композиций методами РД и ПЭМ было определено, что СЭВА выступает в композите в качестве довольно эффективного компатибилизатора, что позволяет увеличить эффективность образования интеркаляционных нанокompозитов [32].

В соответствии с информацией, представленной в работе Вайа, взаимодействие между полимером и слоистым силикатом определяет способ образования полимерного нанокompозита на основе слоистых силикатов. Кроме того, на морфологию полимерного нанокompозита существенное влияние оказывает характер взаимодействия между слоями силиката. Ку и его сотрудники детально описали характер изменения морфологии нанокompозитов на основе МАПЭ и глины, в которых содержалось 6, 18, 24 и 36 %об. ММТ, модифицированного органическими веществами. В результате исследований методом ПЭМ было доказано, что окончательная морфология нанокompозитов при увеличении содержания модифицированного ММТ также изменяется, при этом ученые выделили четыре стадии подобного изменения: беспорядочное эксфолирование, упорядоченное эксфолирование, образование двойной интеркаляционной морфологии, а также одновременное протекание процессов эксфолирования и интеркаляции в соответствии с содержанием в материале силиката. На основании результатов проведенных исследований авторы сделали вывод о том, что для последовательного изменения морфологии нанокompозита очень важным является относительное значение степени осуществления указанных конкурирующих процессов, т. е. стерическое взаимодействие анизотропных силикатных слоев, а также взаимодействие между слоями силиката и полимерными цепочками. В частности, при снижении величины расстояния между слоями силиката ниже определенного значения основным становится взаимодействие между слоями силиката, в результате чего впоследствии процесс эксфолирования нанокompозитов преобразуется в процесс интеркаляции нанокompозитов.

Интеркаляционные нанокompозиты на основе ПЭВП и ММТ, модифицированного органическими веществами, были успешно получены за счет использования инновационной технологии, названной «одностадийной» интеркаляцией в расплаве. При подобном процессе в качестве исходного компонента используется непосредственно Na^+ -ММТ, который подвергается интеркаляции в расплаве с использованием в качестве реакционноспособного компатибилизатора бромид гексадецилтриметиламмония [34]. Методами РД и ПЭМ был доказан факт интеркаляции (внедрения) слоев ММТ в полимерную матрицу. Ученые утверждают, что при подобном механизме интеркаляции осуществляется статическая адсорбция слоями глины поверхностно активного вещества, в результате чего в некоторой степени увеличивается расстояние между слоями силиката.

9.2.2. Метод полимеризации с одновременной интеркаляцией

Несмотря на то что вплоть до настоящего времени очень широко использовались методы интеркаляции в расплаве полиолефинов и многослойных силикатов, не менее важным способом является метод полимеризации с одновременной интеркаляцией, при котором слоистый силикат набухает в жидком мономере или в растворе мономера, после чего в промежуточных слоях осуществляется процесс полимеризации. Подобный метод является очень перспективным с точки зрения возможности получения наноккомпозитов на основе полиолефинов и глины. Это объясняется тем, что за счет регулирования параметров процесса полимеризации могут получаться как интеркаляционные наноккомпозиты с небольшим количеством полимера за пределами слоев глины, так и полностью эксфолиированные наноккомпозиты, а следовательно, подобный метод может эффективно использоваться при исследованиях структуры и свойств обоих типов полимерных наноккомпозитов на основе слоистых силикатов.

Метод полимеризации с одновременной интеркаляцией стал первым способом, разработанным исследовательской группой компании *Toyota* специально для обеспечения возможности получения наноккомпозитов на основе ПА-6 и слоистых силикатов [35]. Ученые заявили о том, что высокое значение поверхностной энергии Na^+ -ММТ, модифицированного ω -аминокислотой ($\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{NH}_2^+$, где $n = 2, 3, 4, 5, 6, 8, 11, 12, 18$), позволяет притягивать молекулы мономерного ϵ -капролактама, которые впоследствии диффундируют в промежуточный слой. При температуре 100°C глина начинает набухать, в результате чего инициируется реакция полимеризации с раскрытием цикла, и образуется наноккомпозит на основе ПА-6 и глины.

В структуре молекул полиолефинов не содержится каких-либо полярных групп, а поэтому на практике довольно сложно решить проблему недостаточно высокой межфазной адгезии в системах полиолефины–глина. При процессах полимеризации с одновременной интеркаляцией в последнее время стали чаще использоваться видоизмененные способы интеркаляции инициатора или катализатора в массу силиката, что существенно облегчило получение наноструктур, поскольку в этом случае удается сократить величину энтропийных и энтальпийных барьеров проникновения в полярные силикаты неполярных полиолефинов.

При наиболее типичном синтезе, проведенном Тюдором и его сотрудниками, метод полимеризации с одновременной интеркаляцией был использован для получения наноккомпозитов на основе ПП и глины [36]. Ученые продемонстрировали, что растворимые металлоценовые катализаторы имеют возможность интеркалировать внутрь силикатных слоев и облегчать процесс координатной полимеризации пропилена. Соответственно, синтетический гекторит стал первым материалом, обработанным метилалюминоксидом (МАО), что позволило удалить из материала кислотные протоны и получить достаточный объем пространства между слоями, куда и проникают катализаторы на основе металлов переменной валентности. Следует отметить, что МАО обычно используется в сочетании с металлоценовыми соединениями, в результате чего удается получать координационные катализаторы, которые проявляют высокую активность в процессах полимеризации олефинов. На этой первой стадии обработки анализа использовался метод широкоугольной дифракции рентгеновского

излучения (ШДРИ), в результате чего было доказано наличие довольно значительного промежутка между слоями, но при этом наблюдалось некоторое расширение пика дифракции. Увеличение содержания алюминия и полное исчезновение сигналов групп Si–OH на ИК-спектре согласуется с результатом реакции–адсорбции MAO внутри прослойки между слоями силикатов. После введения металлоценового катализатора ($[\text{Zr}(\text{h-C}_5\text{H}_5)\text{Me}(\text{THF})]^+$) осуществляется реакция катионного обмена между ионами Na^+ , входящими в состав гекторита, обработанного MAO, и металлоценовым катализатором. Протекание реакции подтверждается увеличением расстояния между слоями на 0,47 нм, что согласуется с размером частиц.

Для проведения синтеза наноккомпозитов на основе ПЭ и глины Ко и его сотрудники предложили три различных метода получения смесей металлоценового полиэтилена (м-ПЭ) с хлоридом цетилпиридина (ХЦП), предварительно обработанного монтмориллонитом (ХЦП-ММТ), анса-металлоценового катализатора $\text{Et}(\text{инденил})_2\text{ZrCl}_2$ и сокатализатора на основе MAO [37]. При первом подходе ХЦП-ММТ смешивается непосредственно с мономерным этиленом, катализатором и MAO, после чего процесс полимеризации начинается даже при комнатной температуре. При втором подходе ХЦП-ММТ первоначально смешивается с MAO при температуре 30 °C в течение 1,5 ч, после чего в смесь добавляется металлоценовый катализатор при температуре 55 °C в течение 0,5 ч. Смесь катализатора и глины после этого смешивается с мономерным этиленом, затем начинается процесс полимеризации, который продолжается 1 ч при стандартных условиях. При третьем подходе ХЦП-ММТ первоначально смешивается с MAO при температуре 30 °C в течение 2,5 ч, после чего в смесь добавляется металлоценовый катализатор при температуре 55 °C в течение 2 ч; затем смесь катализатора и глины смешивается с этиленом, после этого начинается процесс полимеризации, который продолжается 1 ч при стандартных условиях. По результатам исследований методами РД и ПЭМ было выдвинуто предположение о том, что при содержании ММТ, используемого для предварительной обработки, до 10 %масс. наполнитель эксфолирует в массе м-ПЭ, а при содержании ММТ выше 10 %масс. образуется, в основном, интеркаляционная структура. Кроме того, учеными было проведено сравнение активности компонентов в процессе полимеризации с использованием различных подходов, представленных выше, в результате чего было определено, что полимеризационная активность может существенно улучшаться за счет добавления глины, MAO, металлоценового катализатора и мономерного этилена, а также за счет изменения температуры реакционной среды и количества MAO.

Эксфолированные наноккомпозиты на основе ПЭ и глины были успешно получены за счет использования фторогекторита, модифицированного органическими веществами, в который был введен катионный комплекс палладия; на полученную систему в работе нагнетался газообразный этилен, в результате чего и осуществлялся процесс полимеризации с одновременной интеркаляцией [38]. Авторы использовали в работе в качестве катализатора процесса полимеризации однокомпонентный комплекс Брукхарта на основе палладия $\{1; [\{2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})\text{C}-(\text{Me})=\text{NC}_6\text{H}_3\text{Pr}_2-2,6\}\text{Pd}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Me}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2-3,5)_4]\}$, а в качестве неорганического компонента — хорошо изученный синтетический силикат фторогекторит (2). Сначала ученые получили модифицированный фторогекторит (Pd-2)

за счет проведения процесса интеркаляции (насыщения) катализатора в прослойку между слоями фторогекторита, модифицированного 1-тетра-дециламмонием ($C_{14}N-2$), после чего на сухой Pd-2 нагнетали газообразный этилен. По истечении 2 ч ученые наблюдали уменьшение содержания мономера в системе и существенное увеличение размеров композита на основе силиката и катализатора. По истечении 12 ч материала Pd-2 в системе не наблюдалось вообще; вместо небольшого количества оранжевого порошкообразного Pd-2 в системе образовалось довольно большое количество бесцветного, эластичного полимера. В результате анализа ПЭ, экстрагированного из системы с помощью толуола, методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) было определено, что в результате процесса образовался полимер с довольно большой молекулярной массой. Несмотря на довольно низкую активность катализатора, по результатам исследований образцов полиэтиленовых композитов, проведенных методом РД по истечении 24 ч, было выявлено полное отсутствие дифракционного пика, а следовательно, ученые предположили, что к этому моменту времени уже полностью завершился процесс образования эксфолиированного полимерного наноккомпозита.

В недавнем прошлом Вай и его сотрудники предложили новый подход к получению наноккомпозитов методом полимеризации с одновременной интеркаляцией. Ученые, в частности, предложили располагать на поверхности гибрида монтмориллонит/кремний (MMT-Si) обычный цирконоцен [39]. На первом этапе процесса был получен MMT-Si за счет внедрения наночастиц кремния в прослойку между слоями MMT; после этого на поверхность MMT-Si был нанесен обычный цирконоценовый катализатор [бис(циклопентадиенил)цирконий дихлорид-метилалюминоксан], в результате чего с помощью относительно простого метода была получена каталитическая система (MMT-Si-Кат). После этого с помощью каталитической системы MMT-Si-Кат был инициирован процесс полимеризации этилена, в результате чего был получен композит, в полимерной матрице которого было равномерно распределено одновременно два класса нанонаполнителей — слои глины и наночастицы кремния. Подобный подход позволяет осуществлять процесс эксфолиирования и равномерного распределения слоев глины и наночастиц кремния по всему объему ПЭ матрицы.

Наноккомпозиты на основе ПЭ и глины были получены также и с помощью так называемого метода полимеризации с одновременным наполнением [17]. При подобном методе на первой стадии процесса на поверхность частиц наполнителя наносятся катализаторы Циглера–Натта или какие-либо другие координационные катализаторы, содержащие в своем составе металлоценовые соединения, активированные MAO. На второй стадии процесса осуществляется полимеризация этилена непосредственно на поверхности обработанных частиц наполнителя. Окончательное значение молекулярной массы получаемого таким способом полимера определяется концентрацией в системе водорода, который выступает в качестве передаточного агента. В случае отсутствия агента передачи цепи учеными был получен сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). При увеличении концентрации водорода в системе значение молекулярной массы ПЭ постепенно уменьшается. Результаты исследований, проведенных методами РД и ПЭМ, показали, что были получены эксфолиированные наноструктуры.

9.3. Свойства нанокompозитов на основе ПЭ и слоистых силикатов

Слои силикатов, распределенные в полимерных нанокompозитах, обладают высоким значением соотношения геометрических параметров и большим значением площади поверхности, что и определяет основные свойства гибридной структуры. Ученые полагают, что синергетический эффект от наличия наноразмерной структуры, а также сильное взаимодействие полимерной матрицы и слоев силикатов на границе раздела фаз придают полимерным нанокompозитам на основе слоистых силикатов превосходные свойства.

9.3.1. Механические свойства при растяжении

Учеными было определено, что механические свойства при растяжении ПЭ, в частности модуль упругости при растяжении, могут быть улучшены за счет получения нанокompозитов на основе этого полимера и слоистых силикатов. Гопакумар и его сотрудники доказали, что при увеличении содержания глины в эксфолиированном нанокompозите МАПЭ/1,44РА с 5 до 10% увеличивается также и значение модуля упругости Юнга материала, хотя значение предела текучести композита увеличивается незначительно [18]. Авторы предположили, что на механические свойства материала можно повлиять не только за счет введения различного количества силиката, но и за счет изменения степени кристалличности полимерной матрицы. Кроме того, в результате исследований кристаллической структуры материалов было доказано, что при повышении величины межфазной адгезии между МАПЭ и глиной уменьшается подвижность кристаллизующихся молекулярных цепочек, в результате чего снижается общая степень кристалличности материала, т. е. в некоторой степени снижается упрочняющее действие интеркаляционной и/или эксфолиированной глины в полимерном материале.

В некоторых работах ученые продемонстрировали, что механические свойства нанокompозитов на основе ПЭ и глины зависят от содержания в материале глины и компатибилизатора, в качестве которого выступает МАПЭ [40–43]. Если говорить о нанокompозитах на основе ЛПЭНП, МАПЭ и глины, полученных с помощью метода интеркаляции в расплаве на двухшнековом экструдере Хааке с однонаправленно вращающимися шнеками при температуре 200 °С, то влияние содержания двух типов органоглины, в одном из которых содержится два алкильных заместителя ($M_2(HT)_2$), а во втором — один алкильный заместитель ($M_3(HT)_1$), на степень увеличения механических характеристик нанокompозитов было достаточно подробно изучено Хотта и Полом [40]. Увеличение значения модуля упругости при растяжении при введении в материал органоглины $M_2(HT)_2$ проявляется в намного большей степени, чем при введении в композит органоглины $M_3(HT)_1$. Объясняется это тем, что первая органоглина увеличивает значение модуля упругости ЛПЭНП в три раза, в то время как вторая глина — всего в 1,75 раза (содержание органоглины в материале в обоих случаях составляет примерно 6,5–6,9%, а соотношение массы компонентов в композите ЛПЭНП-пр-МА/органоглина составляет 1). В настоящее время ученые объясняют такое явление тем, что органоглина $M_2(HT)_2$ может намного лучше распределяться в полимерной матрице по сравнению с органоглиной $M_3(HT)_1$. Кроме того, учеными

был изучен характер изменения значений модуля упругости при растяжении и предела прочности при растяжении ЛПЭНП при различном содержании ЛПЭНП-пр-МА в материале. В результате исследований было выявлено, что при малом содержании наполнителя введение в наноккомпозит ЛПЭНП-пр-МА не оказывает существенного влияния ни на величину модуля упругости, ни на величину предела прочности. При большом содержании наполнителя влияние оказывается значительно более выраженным, а поэтому в такие наноккомпозиты целесообразно вводить большее количество ЛПЭНП-пр-МА. Однако следует отметить, что прочность наноккомпозитов на основе ПЭ и слоистых силикатов при содержании органоглины до 2,5% и полном отсутствии компатибилизатора (ЛПЭНП-пр-МА) в некоторой степени уменьшается. Таким образом, ученые сделали вывод о том, что подобный эффект является прямым доказательством того, что за счет введения ЛПЭНП-пр-МА удастся существенно повысить адгезию полимера к частицам глины.

Механические характеристики наноккомпозитов на основе ПЭВП и глины, полученных с использованием метода полимеризации с одновременным наполнением, были детально проанализированы Александрэ [17]. Механические свойства при растяжении подобных наноккомпозитов представлены в табл. 9.1. Представленные материалы можно разделить на две группы, в зависимости от того, вводился ли в композит в качестве агента передачи цепи водород, или нет. Механические свойства при растяжении первой группы образцов (*LD2–8*), которые были получены в отсутствие водорода (а следовательно, в результате полимеризации был получен сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ)), оказались довольно низкими, что указывает на то, что свойства подобных материалов практически не зависят от природы полимерной матрицы, а также от природы и содержания в материале глины. Напротив, при введении в материал водорода в качестве агента передачи цепи уменьшается молекулярная масса ПЭ (*LD9–13*), в результате чего получают наноккомпозиты с повышенными значениями модуля упругости Юнга и модуля упругости при сдвиге, а также с улучшенным поведением материала при деформировании, что является следствием наличия наноккомпозитной структуры.

Таблица 9.1. Механические свойства при растяжении наноккомпозитов на основе ПЭВП, полученных с использованием метода полимеризации с одновременным наполнением

Образец	Содержание наполнителя, %масс.	Относительное удлинение при пределе текучести, %	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Напряжение при разрыве (предел прочности), МПа	Модуль упругости Юнга, ГПа
<i>LD1</i>	0'	~6,0	23,0±1,0	244±13	25,2±1,1	0,69±0,05
<i>LD2</i>	к (2,3)	Отсутствует	Отсутствует	225±17	36,6±2,1	0,60±0,01
<i>LD3</i>	г (4,2)	Отсутствует	Отсутствует	132±5	28,1±1,3	0,35±0,01
<i>LD4</i>	м (3,3)	Отсутствует	Отсутствует	147±8	30,4±1,3	0,72±0,08
<i>LD5</i>	г (3,8)	Отсутствует	Отсутствует	205±32	34,8±2,5	0,64±0,10
<i>LD6</i>	г (4,0)	Отсутствует	Отсутствует	230±10	39,7±0,7	0,63±0,05
<i>LD7</i>	м (3,9)	Отсутствует	Отсутствует	145±37	29,8±0,2	0,66±0,10

Таблица 9.1, окончание

Образец	Содержание наполнителя, %масс.	Относительное удлинение при пределе текучести, %	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Напряжение при разрыве (предел прочности), МПа	Модуль упругости Юнга, ГПа
LD8	м (4,1)	Отсутствует	Отсутствует	178±13	32,0±0,5	0,59±0,03
LD9 ¹	г (3,4)	~6,5	27,4±0,4	467±47	27,9±2,4	1,28±0,01
LD9 ^{1,2}	г (3,4)	~6,5	26,4±0,4	458±33	29,7±1,0	0,89±0,13
LD10 ¹	г (4,5)	~7,8	26,8±0,3	228±13	25,7±0,9	1,11±0,02
LD10 ^{1,3}	г (4,5)	~7,4	27,1±0,5	373±2	33,2±0,5	1,28±0,18
LD12	г (13,0)	Образец не может быть получен				
LD13	г (11,4)	Отсутствует	Отсутствует	3,1±0,9	34,2±2,2	2,48±0,24

¹ Синтезирован в присутствии водорода (агента передачи цепи); ² предварительно расплавлен при температуре 190 °С с использованием двухвалковых вальцов; ³ с добавлением *Irganox* 1010; г — гекторит, м — монтмориллонит, к — каолин (заимствовано из литературы [17]).

Кроме того, в литературе [39] заявляется о том, что высокие значения модуля упругости и предела прочности при растяжении наблюдаются для всех ПЭ нанокмпозитов, содержащих ММТ-Si-Кат, а также то, что наибольшее значение модуля упругости при растяжении нанокмпозитов (1665 МПа) достигается при низком содержании нанонаполнителя в композите (5,43 %масс.). Это повышает конкурентоспособность нанокмпозитов по сравнению с довольно дорогими конструкционными пластмассами, учитывая также тот факт, что нанокмпозиты обычно характеризуются более низким весом и улучшенной перерабатываемостью по сравнению с обычными микрокомпози́тами с высоким содержанием наполнителя.

Исследование изменения механических характеристик нанокмпозитов на основе ПЭВП и глины при изменении расстояния между слоями наполнителя было проведено Османом и его сотрудниками [28]. Ученые определили, что при увеличении расстояния между слоями снижается степень взаимодействия слоев силиката, в результате чего образуются более эксфолиированные слои силикатов и наблюдается постепенное увеличение значения относительного модуля упругости нанокмпозитов на основе ПЭВП и глины (2,8 %об. наполнителя) при увеличении расстоянии между слоями силикатов. Тем не менее, следует отметить, что поскольку глина эксфолируется не в полной степени, то наблюдается также и некоторое снижение величины предела прочности, которое сопровождается незначительным увеличением расстояния между слоями. Напротив, при увеличении степени эксфолиирования нанокмпозиты проявляют меньшую пластичность и податливость, при этом наблюдается также постепенное, монотонное увеличение значений предела текучести и уменьшение величины предела прочности. Ученые предположили, что первое объясняется уменьшением силы взаимодействия между ПЭВП матрицей и глиной, а уменьшение второго параметра объясняется локальным повышением величины внутренних напряжений в полимерной матрице, размещенной между частицами глины. Кроме того, при увеличении содержания наполнителя повышается значение модуля упругости материала, однако

снижаются при этом все остальные механические характеристики при растяжении. При этом следует отметить, что механические характеристики композитов при растяжении зависят от объемного содержания в глине неорганической составляющей, а не от общего содержания глины в материале. Предполагается, что изменения механических характеристик при растяжении объясняются наличием в композите неорганических включений, в частности высокоанизотропных эксфолиированных слоев силикатов.

9.3.2. Анализ динамических механических характеристик

При динамическом механическом анализе (ДМА) измеряется зависимость реакции определенного материала на действие циклической нагрузки (обычно растягивающая нагрузка или изгиб балки, расположенной на двух опорах) от температуры. В результате ДМА можно определить три основных параметра: динамический модуль упругости (G'), который определяет степень упругой реакции на приложенную нагрузку; модуль динамических потерь (G''), который определяет степень пластической реакции на приложенную нагрузку; а также $\text{tg}\delta$ (отношение G''/G'), который иногда используется при определении точек изменения подвижности молекулярных цепочек, например температуры стеклования материала ($T_{\text{ст}}$). Очень часто полиолефиновые наноккомпозиты обладают более высоким значением G' по сравнению с самой полимерной матрицей. При постепенном размягчении материала, т. е. нагревании его выше $T_{\text{ст}}$, армирующее действие глины становится более очевидным, что объясняется довольно сильным межфазным взаимодействием полимера и глины, существенно ограничивающим подвижность полимерных цепочек.

ДМА использовался учеными для изучения температурной зависимости динамического модуля упругости наноккомпозитов на основе ПЭНП с различными типами глины — исходный Na^+ -ММТ, ММТ, модифицированный хлоридом диоктадецилдиэтиламмония (МДО), и ММТ, модифицированный триметилхлоросилоном (МТМ). В работе ученые обозначили наноккомпозиты на основе выше указанных типов глины как ПЭ/ММТ, ПЭ/МДО и ПЭ/МТМ соответственно [41]. Измерения в указанной работе проводились на приборе *DMA-7* компании *Perkin-Elmer*, который позволяет нагружать изгибающей нагрузкой образцы в виде стержней, расположенных на двух опорах, с частотой 1 Гц в диапазоне температур от -150 до 100 °C. Содержание всех трех типов глины в исследованных наноккомпозитах составляло 5 %масс. В результате исследований было выявлено, что измеренные значения G' увеличиваются в следующем ряду ПЭ/ММТ < ПЭ/МДО < ПЭ/МТМ. Подобное поведение говорит о том, что наноккомпозиты армируются намного более эффективно, чем обычные, традиционные композиты. С другой стороны, в работе также были измерены пики, соответствующие параметру $\text{tg}\delta$, а следовательно, и значению $T_{\text{ст}}$. В результате исследований было выявлено, что наноккомпозиты характеризуются более высокими значениями $T_{\text{ст}}$ — значения $T_{\text{ст}}$ для ПЭ, ПЭ/ММТ, ПЭ/МДО и ПЭ/МТМ составляют $-129,3$, $-129,6$, $-126,1$ и $-125,3$ °C соответственно. Они доказывают, что за счет введения органоглины в некоторой степени ограничивается подвижность полимерных цепочек.

Кроме того, учеными была определена зависимость G' и $\text{tg}\delta$ от температуры для различных наноккомпозитов на основе ПЭ, полученных методом полимеризации

с одновременным наполнением. Эксфолированный нанокомпозит *LD9* обладает более высоким значением G' по сравнению с нанокомпозитом *LD5*, который содержит в качестве полимерной матрицы СВМПЭ, но при этом и меньшее количество наполнителя. При увеличении содержания в материале глины существенно увеличивается и значение динамического модуля упругости (композиты *LD10* и *LD13*), особенно при температурах ниже примерно 80 °С. Типичные значения модуля при температуре –50 °С для композитов *LD5*, *LD9*, *LD10* и *LD13* в области плато между γ - и β -переходами составляют 0,83, 0,95, 1,26 и 2,05 ГПа соответственно. Существенное увеличение значения G' является характерной чертой нанокомпозитов на основе слоистых силикатов, в которых даже малое количество слоистого наполнителя, имеющего большое значение отношения геометрических размеров частиц, может оказывать существенное влияние на механические свойства материала. При исследовании нанокомпозитов подобного типа на кривых изменения $\tan\delta$ наблюдается три пика, соответствующих трем фазовым переходам. Пики наблюдаются при температурах –115, –25 и 70 °С и соответствуют процессам γ -, β - и α -релаксации полиэтиленовой матрицы, соответственно. Процесс γ -релаксации чаще всего ассоциируется с процессом стеклования аморфной части полиэтиленовой матрицы. Процесс β -релаксации соответствует переходу из стеклообразного в высокоэластическое состояние ориентированных некристаллических сегментов полимерных цепочек, а процесс α -релаксации объясняется наличием явления внутрикristаллической релаксации и проскальзыванием переплетенных полимерных цепочек внутри кристаллических блоков. При изменении содержания наполнителя в нанокомпозите изменяются и все указанные процессы релаксации, в результате чего можно сделать предположение, что наноглина влияет не только на свойства аморфного ПЭ, но и на свойства кристаллической части полимерной матрицы. Незначительный α -переход, наблюдаемый в случае образца *LD5*, может непосредственно объясняться более низкой степенью кристалличности этого полимерного нанокомпозита.

9.3.3. Газопроницаемость (барьерные свойства материалов)

Ученые определили, что за счет введения в полимерную матрицу слоистых силикатов удается существенно улучшить барьерные свойства материалов. Слои силикатов, которые имеют большую величину отношения геометрических размеров частиц, создают своеобразный лабиринт или «извилистость» пути перемещения веществ в материале, чем существенно затрудняют процесс диффузии газов через массу полимерного нанокомпозита на основе слоистых силикатов. Впервые наличие подобных лабиринтов в полимерных нанокомпозитах на основе слоистых силикатов было обнаружено исследователями компании *Toyota*, которые сформулировали основные преимущества подобных материалов. Ученые определили, что водопоглощение нанокомпозита на основе ПА-6 и глины по сравнению с водопоглощением исходного полимера снижается примерно на 40% [44]. Чуть позже ученые опубликовали информацию о том, что коэффициент газопроницаемости нанокомпозитов на основе каучуков и глины (при содержании наполнителя 4 %об.) по сравнению с исходным полимерным материалом снижается на 30% [45].

Ученые определили, что при увеличении расстояния между слоями постепенно снижается коэффициент проницаемости кислорода нанокомпозитов на основе

ПЭВП и глины, содержащих ММТ, которые характеризуются различной площадью поверхности частиц наполнителя и различной плотностью упаковки алкильных заместителей. Факт согласуется с предположением о том, что армирующий эффект достигается за счет наличия в материале неорганических включений [27]. При образовании наноккомпозита снижается величина коэффициента проницаемости кислорода по сравнению с исходным ПЭВП ($54 \text{ (мм} \cdot \text{м}^3)/(\text{день} \cdot \text{мм рт. ст.)}$), однако точное значение коэффициента для материалов с различными типами глины (наполнители, поверхность частиц которых обработана различным образом) может в некоторой степени колебаться, даже при одинаковой объемной доле глины в наноккомпозите. Значение коэффициента обычно составляет от 31 до 46 ($\text{мм} \cdot \text{м}^3)/(\text{день} \cdot \text{мм рт. ст.})$). Кроме того, в работе была изучена также возможность снижения коэффициента газопроницаемости за счет частичной ориентации слоев силикатов. Помимо этого, ученые отметили еще одну аналогичную зависимость — при введении в наноккомпозиты на основе ПЭ и глины в качестве компатибилизатора МАПЭ наблюдается также уменьшение величины коэффициента проницаемости азота [41]. В этом случае величина коэффициента газопроницаемости по сравнению с исходным полимером уменьшилась на 30–40%.

9.3.4. Термическая стабильность (термостойкость)

Термическая стабильность или термостойкость материалов зачастую определяется методом термогравиметрического анализа (АТГ), при котором анализируется потеря массы образца за счет удаления продуктов разложения материала в зависимости от температуры. Если процесс АТГ осуществляется в атмосфере инертного газа, то происходит неокислительная деструкция образца материала, но если анализ проводится в среде воздуха или кислорода, то деструкция образца будет происходить по окислительному механизму. Обычно увеличение термостойкости материалов при получении наноккомпозитов объясняется «эффектом лабиринта», создаваемого слоями силикатов в полимерной матрице. Подобный «лабиринт» выступает в качестве превосходного изоляционного слоя и барьера для перемещения массы материала. Чжай и его сотрудники тщательно изучили процесс термической деструкции наноккомпозитов на основе ПЭВП и ММТ, модифицированного органическими веществами, а также наноккомпозитов на основе МАПЭВП и ММТ, модифицированного органическими веществами [46]. В результате исследований, проведенных с использованием метода АТГ, было доказано, что значения температуры начала деструкции наноккомпозитов на основе ПЭВП и ММТ, модифицированного органическими веществами, при содержании наполнителя от 1 до 5 %масс. увеличиваются от 426,5 °С примерно до 453,4 °С. Что же касается температуры, при которой разлагается примерно 50% массы материала, то существенное увеличение ее значения было зарегистрировано только для случая наноккомпозита на основе ПЭВП и ММТ, модифицированного органическими веществами, с содержанием наполнителя 1%. При содержании наполнителя 3 и 5% изменения термостойкости наноккомпозитов практически не наблюдалось. Ученые предположили, что повышение теплофизических характеристик материала на основе ПЭВП, содержащего 1 %масс. ММТ, модифицированного органическими веществами, по сравнению с наноккомпозитами,

содержащими 3 и 5% наполнителя, объясняется более высокой степенью диспергирования (распределения) наполнителя в первом материале. В результате проведенных впоследствии исследований было доказано, что нанокompозиты на основе МАПЭВП и ММТ, модифицированного органическими веществами, обладают приблизительно такими же особенностями (с точки зрения характера изменения термостойкости), как и нанокompозиты на основе ПЭВП и монтмориллонита, модифицированного органическими веществами. Однако при использовании в качестве полимерной матрицы привитого ПЭВП влияние на величину температуры деструкции за счет изменения содержания наполнителя удастся в чуть меньшей степени. Основная причина этого заключается в том, что МАПЭВП характеризуется более высокой термостойкостью по сравнению с ПЭВП; именно поэтому введение в композит дополнительного количества ММТ, модифицированного органическими веществами, не оказывает существенного влияния на значение температуры термической деструкции материала.

Совсем недавно Дзанетти и его сотрудники провели подробный, комплексный термический анализ нанокompозитов на основе ПЭ и глины, полученных методом интеркаляции в расплаве и применения СЭВА в качестве компатибилизатора [47]. Характер термической деструкции нанокompозита на основе ПЭ (ПЭ/СЭВА/*MTC18*), микрокомпозита на основе ПЭ (ПЭ/*MTC18*) и смеси полимеров (ПЭ/СЭВА) был детально изучен за счет использования метода АТГ, а специфика химических превращений в твердом остатке проанализирована с использованием метода ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. В результате анализа деструкции трех образцов было выявлено, что наблюдается два этапа процесса деструкции материала в среде азота. Первый этап деструкции нанокompозита наблюдается при температуре 280 °С, т. е. при несколько более низком значении температуры, чем для смеси полимеров. Это объясняется тем, что органоглина оказывает каталитический эффект и ускоряет процесс дезацилирования СЭВА. В предыдущей работе, в которой исследовались термические характеристики нанокompозитов на основе СЭВА и ММТ, модифицированного органическими веществами, ученые определили, что в среде азота ММТ, модифицированный органическими веществами, оказывает каталитическое действие и ускоряет процесс дезацилирования СЭВА. Более подробно механизм ускорения подобного процесса описывается в дополнительной литературе [48]. Однако имеется и вторая стадия потери массы материала, которая объясняется протеканием реакции деструкции смеси полимеров. Результаты, полученные методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, указывают на то, что наличие уксусной кислоты в частичках наполнителя *MTC18*, распределенного в массе полимерной матрицы, объясняется протеканием процесса дезацилирования СЭВА на стадии компаундирования материала. Напротив, при термоокислительной деструкции нанокompозита начало потери массы происходит существенно позже, а поэтому введение даже 5 %масс. *MTC18* позволяет существенно повысить термостойкость материала. Подобное защитное действие объясняется, по мнению экспертов, двумя факторами: барьерное действие слоев глины при удалении компонентов (при потере массы) в некоторой степени увеличивается, что объясняется абляционным восстановлением сетчатых слоев силикатов на поверхности полимерного материала; при окислении происходит процесс обугливания ПЭ, который, по сути, не образует слоя угля. При

первоначальном контакте между цепочками полимера и слоями глины в наноккомпозите могут осуществляться реакции ароматизации, в результате которых может образовываться некоторое количество угля, который способствует взаимодействию различных слоев глины и образует непрерывную фазу материала, а также выступает в качестве превосходного изоляционного слоя и препятствует переносу компонентов через массу материала, что существенно замедляет удаление продуктов разложения из массы деструктируемого материала.

9.3.5. Характеристики горючести

Анализ с использованием конусного калориметра является одним из наиболее эффективных методов лабораторных испытаний, который используется для оценки огнестойкости различных материалов. При типичном испытании на образец воздействует определенный тепловой поток, и с течением времени измеряется скорость выделения тепла, удельная площадь затухания, степень выделения CO_2 , а также скорость потери массы образца. Следует отметить, что согласно мнению экспертов, изменение скорости выделения тепла и, в частности, снижение пика этой скорости, которое фиксируется за счет проведения испытаний с использованием конусного калориметра, является наиболее явным свидетельством и доказательством эффективности использующихся в материале антипиренов.

В 1976 г. ученые впервые заявили о возможности существенного повышения огнестойкости наноккомпозитов на основе ПА-6 и глины. С того времени многие ученые представили подробные результаты исследований огнестойкости различных типов наноккомпозитов. Гилман и его сотрудники, начиная с 1997 г., подробно исследуют огнестойкость наноккомпозитов [7, 8, 49, 50]. Учеными было доказано, что механизм повышения огнестойкости наноккомпозитов объясняется, прежде всего, образованием при горении на поверхности полимерной матрицы угля (слои силикатов, насыщенные углеродом), который представляет собой эффективный изоляционный слой по отношению к остальной массе материала, а следовательно, подобный слой уменьшает скорость потери массы материала, т. е. скорость деструкции композита.

Уменьшение пикового значения скорости выделения тепла наблюдается в случае наноккомпозитов на основе ПЭ. Так, например, в случае всех наноккомпозитов на основе ПЭНП и ММТ, модифицированного различными органическими веществами, наблюдается снижение пикового значения скорости выделения тепла на 30–40% по сравнению с исходным ПЭНП [31]. Кроме того, наноккомпозиты на основе ПЭ и глины, полученные с использованием одностадийного метода интеркаляции в расплаве, характеризуются приблизительно такой же окончательной огнестойкостью (или горючестью), как и традиционные наноккомпозиты на основе ПЭ, полученные методом компаундирования с ММТ, модифицированным органическими веществами. Ван и его сотрудники также подтвердили, что пиковое значение скорости выделения тепла, характерное для наноккомпозитов на основе ПЭВП и ММТ, модифицированного органическими веществами, полученных с использованием метода интеркаляции в расплаве, снижается примерно на 32% по сравнению со значением, характерным для исходного ПЭВП, как это показано на рис. 9.1 [34].

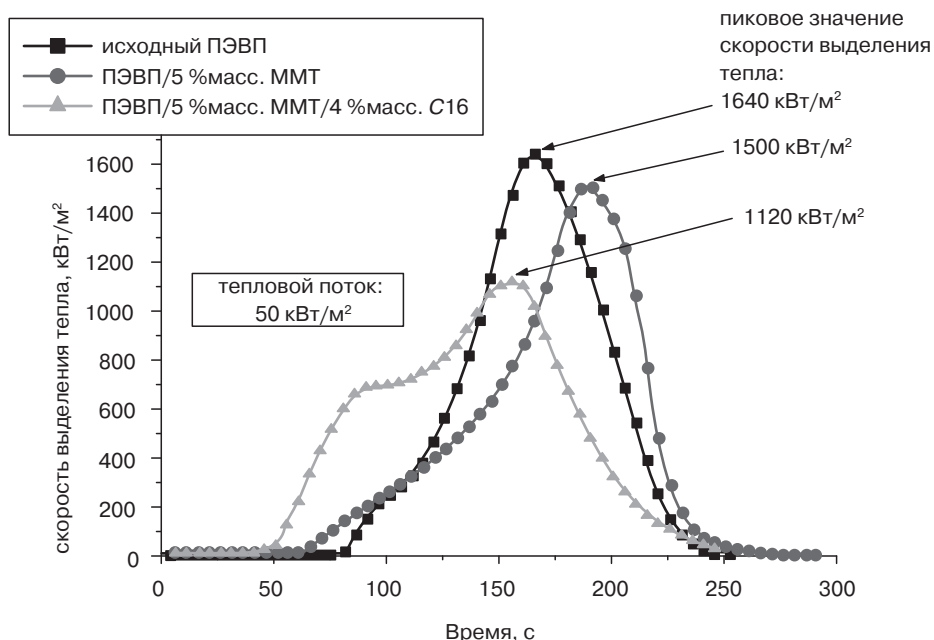


Рис. 9.1. Значения скорости выделения тепла в образцах исходного ПЭВП и композитов ПЭВП/5 %масс. ММТ и ПЭВП/5 %масс. ММТ/4 %масс. С16 (заимствовано из литературы [34])

Дзанетти и Коста представили данные относительно огнестойкости нанокompозитов на основе ПЭ и глины (содержание наполнителя 5%), полученных с использованием метода интеркаляции в расплаве и с применением СЭВА в качестве компатибилизатора [32]. Скорость потери массы нанокompозита — основной параметр, обеспечивающий снижение скорости выделения тепла при его горении, изменяется так же, как и у большинства других нанокompозитов. Изменение массы образца начинается довольно быстро по сравнению с началом изменения массы полимерного материала и микрокомпозита, что объясняется выделением продуктов разложения органических веществ, использованных для обработки поверхности глины. Совсем недавно Лу и его сотрудники определили, что степень улучшения огнестойкости нанокompозитов на основе ПЭВП, СЭВА и глины в значительной степени определяется содержанием в материале наполнителя (ММТ, модифицированного органическими веществами) [51]. Ученые отметили, что в случае всех нанокompозитов наблюдается снижение пикового значения скорости выделения тепла, однако степень подобного изменения в различных случаях может существенно колебаться (рис. 9.2). Кривая изменения скорости выделения тепла в образце, содержащем 10% наполнителя, имеет более плавную форму по сравнению с кривыми, характерными для образцов материалов, содержащих 2 и 5% наполнителя. Кроме того, на кривой, характерной для более наполненного образца, наблюдается выраженный плоский участок в диапазоне времени от 110 с до 230 с.

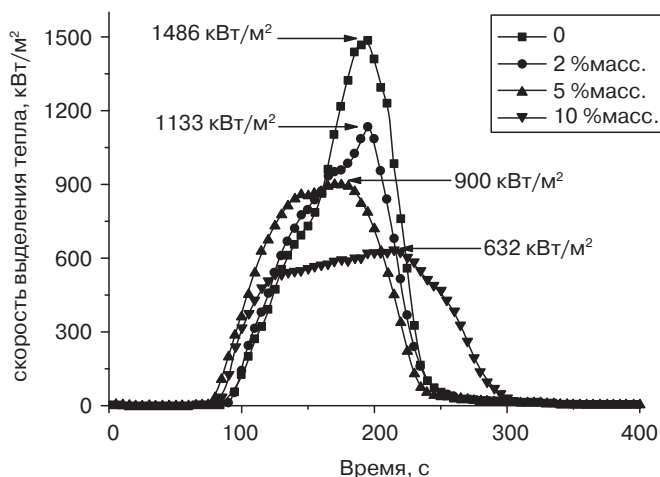


Рис. 9.2. Кривые изменения скорости выделения тепла в наноккомпозитах на основе ПЭВП с различным содержанием ММТ, модифицированного органическими веществами (заимствовано из литературы [51])

9.3.6. Фотоокислительная деструкция

За счет наличия наполнителя в полимерных наноккомпозитах на основе слоистых силикатов существенно улучшается большинство характеристик полимерного материала; однако следует отметить, что при введении наполнителя существенно увеличивается скорость процессов фотоокислительной деструкции наноккомпозитов, в том числе наноккомпозитов на основе ПЭ и ПП [52–54]. Поскольку скорость осуществления процесса фотоокислительной деструкции оказывает существенное влияние на процесс переработки и на окончательную эксплуатацию полимерного материала, ученые исследовали подобные характеристики наноккомпозитов.

Цинь и его сотрудники сравнили между собой процессы фотоокислительной деструкции под действием ультрафиолета (УФ) наноккомпозитов на основе ПЭНП и ММТ, модифицированного органическими веществами (ММО); а также микрокомпозитов на основе ПЭНП и ММТ, монтмориллонита, модифицированного *n*-бутиламиноном (С4-ММТ), и протонированного ММТ (Н-ММТ). При испытаниях на тонкие пленки материалов (толщиной примерно 50 мкм) ученые воздействовали УФ-излучением; скорость фотоокислительной деструкции определялась за счет измерения интенсивности пика на ИК-спектре, соответствующего поглощению энергии карбонильной группой. Было определено, что скорость окислительной деструкции увеличивается в ряду ПЭНП < ПЭНП/ММТ < ПЭНП/С4-ММТ < ПЭНП/Н-ММТ < ПЭНП/ММО, при этом следует отметить, что скорость фотоокислительной деструкции линейно увеличивается при увеличении содержания наполнителя в наноккомпозите на основе ПЭНП и ММО. Широко известно, что, согласно механизму деструкции Хоффмана для ММО, будут образовываться аммониевые активные каталитические участки в алюмосиликате и соответствующий олефин. Именно поэтому авторы предположили, что увеличение скорости осуществления

процесса фотоокислительной деструкции нанокompозитов объясняется двумя факторами. Одним из факторов является природа ММТ, поскольку активные каталитические участки способны притягивать отдельные электроны от молекул донора, в качестве которого может выступать ПЭНП матрица с низким потенциалом ионизации, в результате могут образовываться свободные радикалы и увеличиваться скорость фотоокислительной деструкции полимерной матрицы под действием УФ-излучения. Вторым фактором является влияние ионов аммония, располагающихся в промежуточных слоях, поскольку продукты разложения олефинов способны легко образовывать свободные радикалы, а поэтому ученые предположили, что этот фактор является одной из основных причин увеличения скорости протекания процесса фотоокислительной деструкции (под действием УФ-излучения).

9.3.7. Термическое расширение и теплопроводность

Теплофизические характеристики нанокompозитов на основе МАПЭ и ММТ, модифицированного органическими веществами, такие как коэффициент термического расширения и коэффициент теплопроводности, были проанализированы методом термомеханического анализа (ТМА) и ω -методом [56]. ТМА образцов материала проводился с использованием прибора *TMA92* компании *Setaram* в атмосфере аргона и в диапазоне температур от 20 до 80 °C. В качестве образцов для испытаний использовались пластинки размером 5×5 мм. Значения коэффициента термического расширения рассчитываются в виде соотношения величины абсолютного удлинения образца к его первоначальной длине. Учеными были исследованы нанокompозиты на основе МАПЭ и ММТ, модифицированного органическими веществами (ММО), с содержанием наполнителя от 0,5 до 5 %об. Было установлено, что при увеличении содержания в нанокompозите наполнителя от 0,5 до 3 %об. значения коэффициента термического расширения материала практически не изменяются, однако при дальнейшем увеличении содержания ММО до 5 %об. наблюдается ощутимое уменьшение значения коэффициента термического расширения по сравнению со значением коэффициента, характерным для полимерной матрицы, т. е. для МАПЭ. Ученые объясняют снижение значения коэффициента термического расширения нанокompозитов особенностями природы глины, а именно высоким значением модуля упругости этого материала, высоким значением отношения геометрических размеров частиц, армирующей способностью материала в двух направлениях, а также низким значением коэффициента термического расширения, характерным для этих наполнителей. Интересно отметить, что при повышении температуры, а также при увеличении содержания наполнителя (ММТ, модифицированного органическими веществами) значение коэффициента теплопроводности нанокompозитов линейно уменьшается; подобное явление отличается от того, чего можно было бы ожидать, поскольку частички силикатов характеризуются более высоким значением коэффициента теплопроводности по сравнению с полимерной матрицей. Ученые предположили, что основной причиной такого неожиданного результата может быть особенность кристалличности и специфика морфологии кристаллов нанокompозитов на основе МАПЭ и ММТ, модифицированного органическими веществами.

9.4. Воздействие высокоэнергетического излучения на свойства нанокompозитов на основе ПЭ и глинистых частиц

Для улучшения характеристик материалов учеными были предложены и использованы методы межмолекулярной сшивки полимерных молекул под действием высокоэнергетического излучения (γ -излучение или поток электронов) [57–61]. Широко известно, что чаще всего используемой при получении нанокompозитов глиной является ММТ, который обладает стабильной кристаллической структурой, может поглощать довольно большую дозу излучения и при этом не разрушается. Кроме того, этот материал в течение долгого времени использовался в качестве конструкционного барьера при хранении радиоактивных отходов [62]. Поскольку одним из очень важных свойств глины является ее способность снижать степень радиолитического распада, в настоящем разделе рассматриваются результаты многочисленных исследований свойств нанокompозитов на основе ПЭ и глины, подверженных воздействию гамма-излучения.

Лу и его сотрудники представили результаты исследований изменения морфологии эксфолиированных нанокompозитов на основе МАПЭ и глины, подверженных воздействию гамма-излучения [63]. На рис. 9.3 представлены снимки, полученные методом ПЭМ, на которых просматривается морфология нанокompозита, в различной степени облученного гамма-излучением; на снимках можно выделить три этапа воздействия излучения: идеальное эксфолиирование и ориентированное расположение слоев, полностью неупорядоченное распределение слоев наполнителя, относительно упорядоченное распределение слоев силикатов. Анализируя влияние подвижности макрорадикалов, стерического взаимодействия слоев силикатов, а также процессы сшивания полимерных цепочек, инициированные воздействием гамма-излучения, ученые сделали вывод о том, что механизм изменения морфологии материала в значительной степени определяется относительной степенью проявления этих конкурирующих процессов, т. е. степенью стерического взаимодействия слоев глины и степенью межмолекулярной сшивки полимерных цепочек.

Лу и его сотрудники проанализировали влияние гамма-излучения на степень и скорость термической деструкции, огнестойкость и механические свойства при растяжении нанокompозитов на основе ПЭВП и ММО, в которых в качестве компатибилизатора использовался СЭВА [51, 64]. Нанокompозиты обладают интересными свойствами, характерными для полимерной матрицы, которая подвергается облучению, а также намного более высокой стойкостью к воздействию излучения. Ученые предположили, что соотношение структуры и свойств нанокompозитов, подверженных воздействию гамма-излучения, определяется тремя наиболее очевидными факторами: степенью разделения (сегрегации) слоев глины, степенью изменения морфологии материала под действием гамма-излучения, а также влиянием деструкции Хофмана на свойства ММО. Подобные факторы являются взаимосвязанными, но и конкурирующими; свойства нанокompозитов в значительной степени зависят от того, какое из этих явлений будет проявляться в наибольшей степени при увеличении дозы излучения, воздействующего на материал. На рис. 9.4 представлено влияние ММО на степень взаимодействия между полимерной матрицей и гамма-излучением.

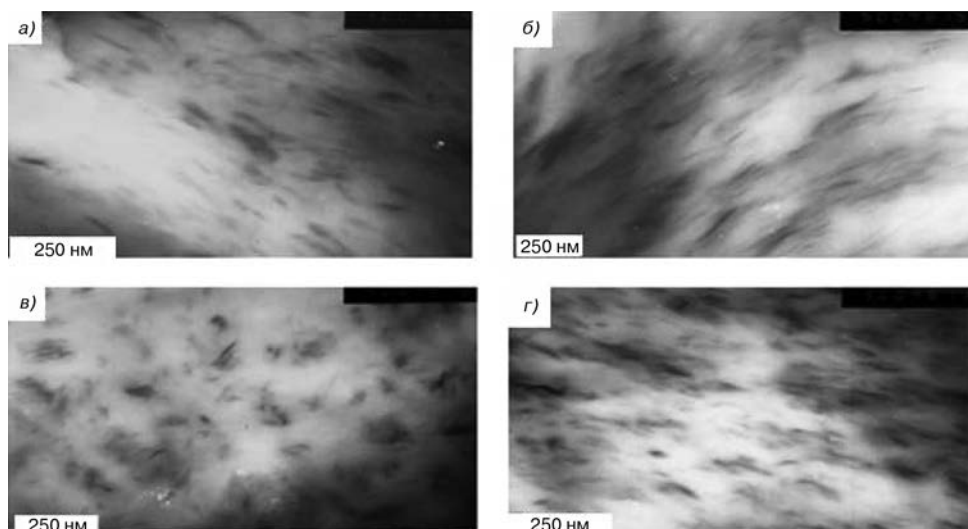


Рис. 9.3. Микроснимки, полученные методом ПЭМ, образцов наноккомпозитов на основе МАПЭ и ММО (ММТ, модифицированный органическими веществами; содержание наполнителя 5 %масс.), которые были подвергнуты воздействию различных доз излучения: *а* — необлученный образец, *б* — 50 кГр, *в* — 100 кГр и *г* — 150 кГр (заимствовано из литературы [63])

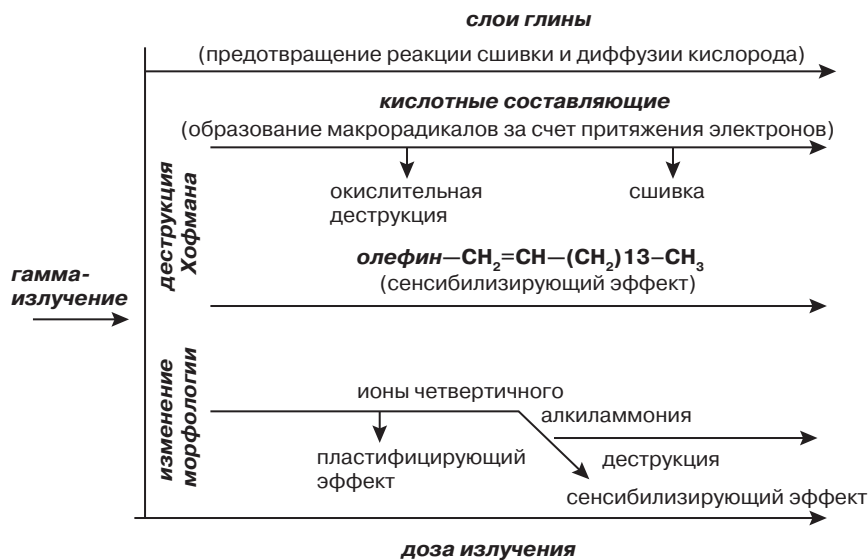


Рис. 9.4. Схематическое изображение влияния ММО на степень взаимодействия полимерной матрицы и гамма-излучения (заимствовано из литературы [64])

9.5. Особенности кристаллизации наноккомпозитов на основе ПЭ

Процесс кристаллизации является одним из наиболее важных явлений, происходящих в кристаллизующихся полимерах, поскольку окончательные эксплуатационные характеристики отформованных пластмассовых изделий в значительной степени зависят от степени кристалличности полимерного материала и особенностей морфологии кристаллов. Что же касается наноккомпозитов, то анализ особенностей процесса кристаллизации подобных материалов позволяет понять основные принципы и явления, происходящие в наноккомпозитах, в частности степень интеркаляции полимерных цепочек в прослойки между слоями силикатов, а также существенно упрощает процесс разработки новых материалов с улучшенными характеристиками. Изучение процессов кристаллизации наноккомпозитов на основе ПЭ и глины, полученных методом интеркаляции в расплаве или методом полимеризации с одновременной интеркаляцией, можно проводить с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [42, 46, 65–68].

Ученые довольно подробно изучают процесс изотермической кристаллизации полимерных материалов, поскольку в этом случае довольно просто поддерживать на постоянном уровне условия и параметры проведения эксперимента, а также удается исключить вероятность возникновения проблем, связанных с неравномерностью скорости охлаждения и наличием градиента температур внутри полимерного образца. Кинетика процесса изотермической кристаллизации описывается уравнением Аврами:

$$1 - X(t) = \frac{\Delta H_{t=\infty}^{\text{кр}} - \Delta H_t^{\text{кр}}}{\Delta H_{t=\infty}^{\text{кр}} - \Delta H_{t=0}^{\text{кр}}} = \exp(Kt^n), \quad (9.1)$$

где $X(t)$ — относительная степень кристалличности образца в момент времени t , а $\Delta H_{t=\infty}^{\text{кр}}$ и $\Delta H_t^{\text{кр}}$ — изменение энтальпии при кристаллизации в момент завершения процесса и по истечении времени t соответственно. Сюй и его сотрудники впервые проанализировали и сравнили процессы изотермической кристаллизации интеркаляционного наноккомпозита на основе ПЭ и ММТ, а также полностью эксфолиированного наноккомпозита на основе ПЭ и ММТ, синтезированных методом полимеризации с одновременной интеркаляцией [65]. Ученые определили, что в интеркаляционных наноккомпозитах наблюдается более продолжительный индукционный период и период достижения половины от максимальной степени кристалличности. Кроме того, подобные материалы характеризуются более высоким значением энергии активации процесса кристаллизации по сравнению с эксфолиированными образцами. Подобное явление ученые объяснили эффектом ограничения слоев ММТ. В результате анализа кинетики процесса кристаллизации с использованием уравнения Аврами было определено, что при увеличении температуры процесса кристаллизации увеличивается также и значение коэффициента (n) в указанном уравнении, однако следует отметить, что максимальные значения n , характерные для интеркаляционных и эксфолиированных образцов составляют 2,0 и 3,0 соответственно. Предполагается, что рост кристаллов ПЭ в интеркаляционном образце осуществляется в двух направлениях, а проходные цепочки ПЭ располагаются параллельно друг другу и слоям ММТ, что объясняется меньшей величиной площади боковой поверхности ПЭ кристаллов, ограниченных слоями ММТ. На основании данных о снижении температуры плавления

материала ученые произвели оценку величины удельной свободной энергии на границе раздела фаз ПЭ и ММТ. Было определено, что удельная свободная энергия на границе раздела фаз ПЭ и ММТ имеет намного меньшую величину по сравнению с удельной свободной энергией боковой поверхности кристаллов ПЭ и поверхности перегиба полимерных цепочек. На рис. 9.5 представлена схема расположения кристаллов ПЭ параллельно слоям ММТ в интеркаляционном наноккомпозите.

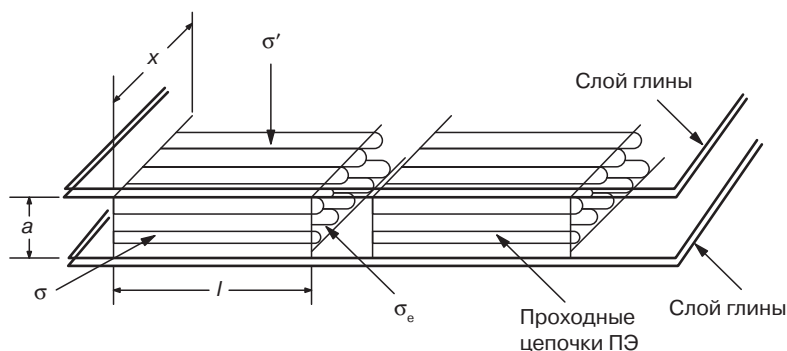


Рис. 9.5. Схематическое изображение кристаллов ПЭ в интеркаляционном наноккомпозите ПЭ/ММТ, полученном методом полимеризации с одновременной интеркаляцией (заимствовано из литературы [65])

На практике процесс кристаллизации материалов осуществляется в условиях постоянного изменения температуры окружающей среды, т. е. при неизотермических условиях, а поэтому именно такой процесс более интересен для полимерной промышленности. На основании уравнения Аврами учеными был предложен ряд методов, в числе которых метод Озавы и его сотрудников, которые можно использовать для анализа процесса кристаллизации полимерных наноккомпозитов.

Особенности кинетики неизотермического процесса кристаллизации наноккомпозита на основе ПЭВП и ММО (ММТ, модифицированный органическими веществами), а также наноккомпозита на основе ПЭВП, ПЭ-пр-МА и ММО были подробно изучены Сюй и его сотрудниками [43, 68]. Ученые определили, что в системе ПЭВП/ММО при заданной скорости охлаждения наблюдается более высокая скорость кристаллизации наноккомпозита по сравнению с исходным ПЭВП. При этом отмечается, что в условиях неизотермической кристаллизации рост кристаллов осуществляется во всех трех направлениях, а также происходит гетерогенная нуклеация. Аналогичные явления наблюдаются и в других системах. Однако следует отметить, что энергия активации процесса кристаллизации материала ПЭВП/ММО имеет несколько большее значение по сравнению со значением энергии активации процесса кристаллизации исходного ПЭВП, что объясняется увеличением вязкости наноккомпозита, а это существенно затрудняет перераспределение и переориентацию цепочек ПЭ в наноккомпозите. Напротив, в наноккомпозите на основе ПЭВП, МАПЭ и ММО наблюдается противоположная тенденция, поскольку в этом случае слои ММТ и карбоксильные группы присоединяются в МАПЭ, что существенно облегчает протекание

процесса кристаллизации наноккомпозита. В табл. 9.2 представлено сравнение кинетических параметров процесса неізотермической кристаллизации двух типов наноккомпозитов и исходного ПЭВП.

Таблица 9.2. Сравнение кинетических параметров процесса неізотермической кристаллизации ПЭВП, а также наноккомпозитов ПЭВП/ММО и ПЭВП/МАПЭ/ММО

Образец	Ф, К/мин	<i>n</i>	<i>Z</i> _{кр}	<i>t</i> _{1/2} , мин	<i>T</i> _р , °С	Δ <i>E</i> , кДж/моль
ПЭ	1	3,37	0,044	2,44	121,62	96,54
	2	3,41	0,416	1,41	120,68	
	5	3,65	1,193	0,74	119,15	
	10	3,88	1,315	0,49	117,44	
ПЭ/ММО (соотношение компонентов 99/1)	1	5,78	0,007	2,33	122,50	111,59
	2	4,87	0,641	1,21	121,78	
	5	5,67	2,184	0,66	120,60	
	10	5,08	1,685	0,44	119,29	
ПЭ/ММО (соотношение компонентов 97/3)	1	6,93	0,005	2,36	122,57	123,28
	2	5,47	0,423	1,39	121,82	
	5	5,43	2,266	0,62	120,80	
	10	4,97	1,773	0,43	119,63	
ПЭ/ММО (соотношение компонентов 95/5)	1	7,19	0,003	1,76	122,74	102,07
	2	7,00	0,246	1,19	121,91	
	5	4,95	1,646	0,63	120,66	
	10	5,37	1,641	0,42	119,21	
ПЭВП	5	1,51	0,94	45,0	390,3	304,6
	10	1,51	1,04	33,6	387,9	
	20	1,57	1,05	22,2	384,7	
	40	1,60	1,06	18,0	381,8	
ПЭ/ МАПЭ/ ММО	5	1,76	0,96	35,4	392,8	223,7
	10	1,73	1,05	26,4	389,2	
	20	1,74	1,06	19,8	386,4	
	40	1,80	1,09	15,0	382,5	

Заимствовано из литературы [43], а также [68].

9.6. Реологические и технологические свойства композитов

Помимо задачи улучшения свойств полимерных наноккомпозитов на основе слоистых силикатов, важно также уделять внимание перерабатываемости подобных материалов

и возможности использования их в различных отраслях промышленности. Изучение реологических характеристик материалов — основного параметра, определяющего перерабатываемость полимерных композиций в расплавленном состоянии, необходимо для более глубокого понимания сложной взаимосвязи между структурой и свойствами нанокompозитов. Обычно реологические характеристики расплавов полимеров зависят от температуры, при которой измеряются значения G' , G'' и комплексной вязкости (η^*). Было установлено, что для термореологических материалов можно изобразить билигарифмические кривые изотерм G' , G'' и η^* .

В дополнительной литературе [18] представлены реологические характеристики материала МАПЭ, а также микро- и нанокompозитов на его основе, которые были получены на основании динамических измерений колебательной сдвиговой нагрузки. Значение η^* , характерное для нанокompозитов, при уменьшении частоты значительно снижается, при этом ученые отмечают, что при содержании глины более 5 %масс. проявляется неньютоновское поведение материала. В результате сравнения реологических характеристик микрокомпозита (1,44РА/ПЭ) и нанокompозита (1,44РА/МАПЭ) было выявлено, что в микрокомпозите при низких значениях частот наблюдается увеличение значений η^* и проявляется ньютоновское поведение, в то время как в случае нанокompозитов проявляется противоположная тенденция. При увеличении содержания глины существенно уменьшаются значения $\text{tg}\delta$, характерные для нанокompозитов, при этом подобная зависимость наблюдается во всем диапазоне частот, при которых осуществлялись измерения, что указывает на наличие существенных отклонений от предельных характеристик текучести и проявление в большей степени упругого поведения при увеличении содержания глины. Однако величина $\text{tg}\delta$ микрокомпозитов, содержащих различное количество глины, при таких же условиях в некоторой степени уменьшается, а материалы в большей степени проявляют вязкое поведение.

На рис. 9.6 представлен характер изменения значений G' и G'' МАПЭ и нанокompозита на основе МАПЭ и глины (содержание наполнителя 5 %масс.) с течением времени [69]. В результате измерения времени колебания было доказано, что МАПЭ проявляет поведение, которое характерно для процессов сшивки, а по пересечению кривых изменения G' и G'' можно определить точку желатинизации, т. е. точку образования гель-фракций. Что же касается эксфолированного нанокompозита на основе указанного полимерного материала и глины (содержание наполнителя 5 %масс.), то в этом случае намного в большей степени проявляются вязкоупругие свойства материала. Значения G' , характерные для нанокompозита, увеличиваются с гораздо меньшей скоростью по сравнению со значениями, характерными для полимерной матрицы, а поэтому между кривыми изменения G' и G'' вообще не имеется точек пересечения. Ученые предположили, что реологические характеристики нанокompозитов определяются взаимодействиями как между молекулами полимера, так и между частицами полимера и глины, а в результате последнего существенно снижается интенсивность взаимодействия межмолекулярных функциональных групп, которые образуют своеобразную физическую полимерную сетку в массе полимерного материала, т. е. МАПЭ. Кроме того, ученые определили, что в этом случае G' изменяется практически таким же образом, как и G'' . Следовательно, при низкой величине напряжений сдвига реологические характеристики материала определяются интенсивностью взаимодействия

функциональных групп в массе МАПЭ, а введение в материал различных добавок, в том числе наполнителей на основе ММТ, может существенно снижать интенсивность и без того не очень сильного взаимодействия.

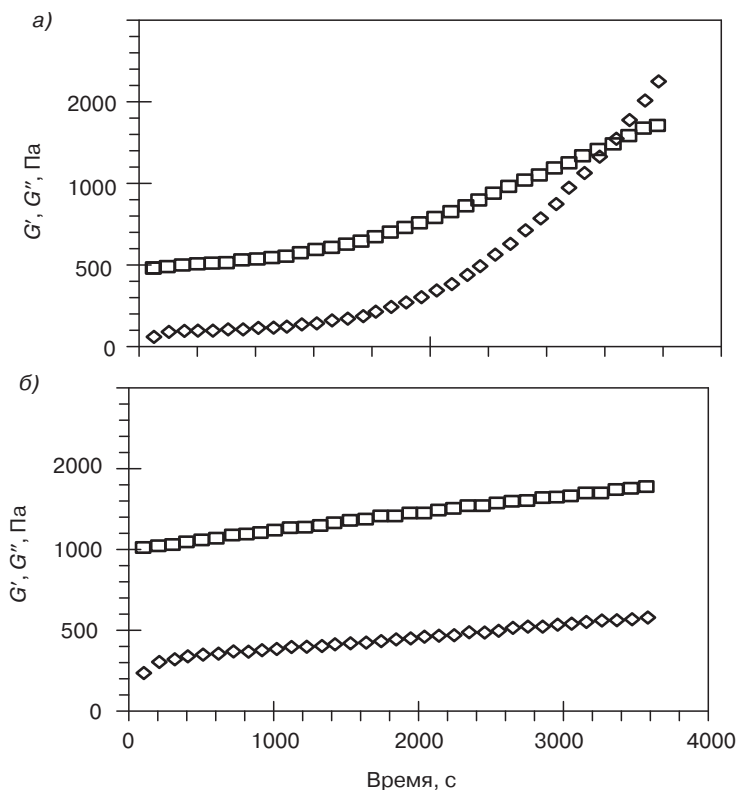


Рис. 9.6. Кривые изменения G' и G'' с течением времени при температуре 150 °С, характерные для МАПЭ (а) и наноккомпозита на основе МАПЭ и NR_4C -ММТ (содержание наполнителя 5 %масс.) (б); условные обозначения \diamond — кривая изменения G' , \square — кривая изменения G'' (заимствовано из литературы [69])

Хатзикириакос и его сотрудники исследовали влияние введения наноглины, модифицированной органическими веществами, на перерабатываемость полиолефинов [70]. На рис. 9.7 представлены зависимости кажущейся величины сдвиговых напряжений от величины скорости сдвига, характерные для металлоценового ЛПЭНП (м-ЛПЭНП) и соответствующих наноккомпозитов на его основе (с добавлением нескольких наноглин). Используемые в работе наполнители PGV и PGW представляют собой немодифицированные наноглины, в то время как наполнитель $1,44PA$ представляет собой наноглину, модифицированную органическими веществами. Можно легко заметить, что большая часть наноглин не оказывает существенного влияния на кривую текучести материала, за исключением материала, содержащего 0,5 %масс. наполнителя $1,44PA$, модифицированного ионами аммония. Под действием

критической по величине скорости сдвига внешняя поверхность расплава материала приобретает вид акулей кожи, при этом результаты исследований указывают на то, что нанокомпозит, содержащий 1,44РА, обладает наилучшими характеристиками, поскольку при добавлении этого наполнителя в чистый м-ЛПЭНП величина критической скорости сдвига, при которой начинает наблюдаться дефектность поверхности расплава, увеличивается (по сравнению с исходным полимером) с 38 до 375 с⁻¹. При этом следует отметить, что введение в полимер наполнителей PGV и/или PGW, не модифицированных органическими веществами, не оказывает существенного влияния на перерабатываемость композитов. Ученые предположили, что наноглина, модифицированная органическими веществами, может выступать в качестве очень эффективной смазки для твердых материалов при экструзионных процессах. В этом случае наполнитель предотвращает возможность возникновения и увеличения сдвиговых напряжений до таких значений, при которых могут наблюдаться различного рода дефекты поверхности расплава. Вышеупомянутое утверждение доказывается снимками образцов, полученных в результате экструзии через капилляр м-ЛПЭНП, содержащих различные добавки (рис. 9.8). Кроме того, в работе ученые упоминают также и то, что аналогичные явления наблюдаются и в случае нанокомпозитов на основе ПЭВП, ЛПЭНП и ПП. Помимо этого, ученые определили, что за счет использования комбинации наноглин и традиционных технологических добавок на практике удастся увеличивать значение критической скорости сдвига (при которой наблюдаются различного рода дефекты расплава) в такой степени, в которой невозможно увеличить значение этого параметра при использовании каждого из компонентов по отдельности.

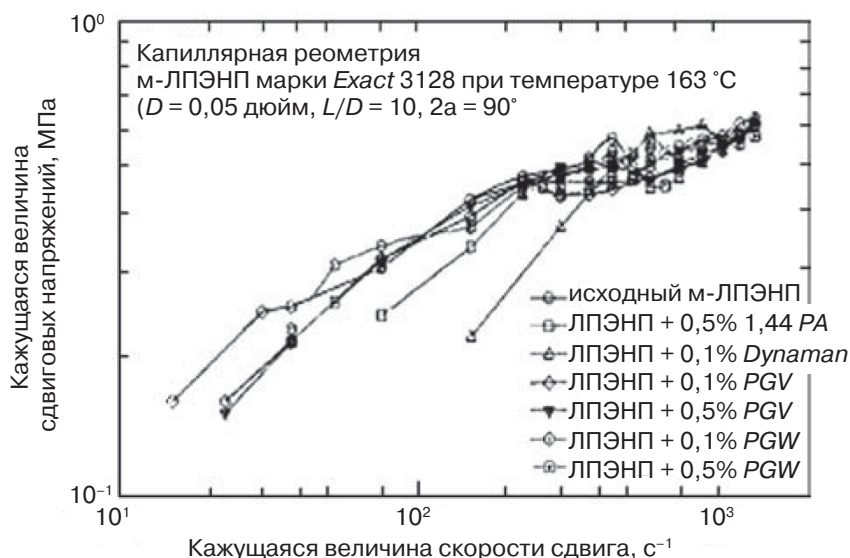


Рис. 9.7. Кривые кажущейся текучести, характерные для м-ЛПЭНП, содержащего некоторые добавки, полученные методом капиллярной экструзии при температуре 163 °C (заимствовано из литературы [70])

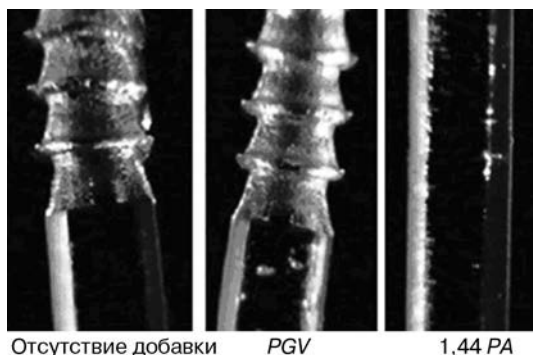


Рис. 9.8. Образцы, полученные методом капиллярной экструзии из м-ЛПЭНП, содержащие некоторые добавки, при кажущейся величине скорости сдвига 300 с^{-1} и температуре 163°C (заимствовано из литературы [70])

9.7. Выводы

В последние 20 лет сфера «наноккомпозиты на основе ПЭ и глины» очень интенсивно изучаются в науке и промышленно внедряются. Наноккомпозиты по сравнению с обычными, традиционными композитами обладают рядом преимуществ, такими как повышенные механические характеристики, более высокая термостойкость и огнестойкость, а также улучшенные барьерные свойства (более низкая газопроницаемость). Подобное улучшение свойств достигается даже при малом содержании глины ($\leq 5\%$ масс.), а следовательно, наноккомпозиты по сравнению с традиционными композитами характеризуются также и более низким значением плотности. Наноккомпозиты являются конструкционными материалами нового поколения, которые могут использоваться в совершенно различных сферах деятельности человека. В XXI в. они нашли широкое применение в качестве высокоэффективных материалов при изготовлении транспортных средств, изоляции в электрических приборах и электронике, в производстве упаковки для пищевых продуктов, а также строительных материалов. Кроме того, их используют в качестве высокофункциональных материалов, например, при производстве барьерных, атмосферостойких материалов и т. д.

Литература

1. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Kukushima, T. Karauchi, and O. Kamigaito, J. Mater. Res., 6, 1185 (1993).
2. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Kukushima, T. Karauchi, and O. Kamigaito, J. Mater. Res., 8, 1179 (1993).
3. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Kukushima, T. Karauchi, and O. Kamigaito, J. Polym. Sci. A Polym. Chem., 31, 983 (1993).
4. X.H. Liu and Q.J. Wu, Polymer, 42, 10013 (2001).

5. T. Kashiwagi, R.H. Harris Jr., X. Zhang, R.M. Briber, B.H. Cipriano, S.R. Raghavan, W.H. Awad, and J.R. Shields, *Polymer*, 45, 881 (2004).
6. R.S. Sinha, K. Yamada, M. Okamoto, A. Ogami, K. Ueda, *Chem. Mater.*, 15, 1456 (2003).
7. J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, *Chem. Mater.*, 12, 1866 (2000).
8. J.W. Gilman, *J. Appl. Clay Sci.*, 15, 31 (1999).
9. P.B. Messersmith and E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 6, 1719 (1994).
10. Y.K. Kim, Y.S. Choi, K.H. Wang, and I.J. Chung, *Chem. Mater.*, 14, 4990 (2002).
11. J.H. Chang, Y.U. An, S.J. Kim, and S. Im, *Polymer*, 44, 5655 (2003).
12. P. Maiti and M. Okamoto, *Macromol. Mater. Eng.*, 288, 440 (2003).
13. Y. Tang, Y. Hu, R. Zhang, Z. Gui, Z.Z. Wang, Z.Y. Chen, and W.C. Fan, *Polymer*, 45, 5317 (2004).
14. R.S. Sinha, K. Yamada, M. Okamoto, and K. Ueda, *Polymer*, 44, 857 (2003).
15. C.M. Koo, M.J. Kim, M.H. Choi, S.O. Kim, and I.J. Chung, *Appl. Polym. Sci.*, 88, 1526 (2003).
16. K.H. Wang, I.J. Chung, M.C. Jang, J.K. Keum, and H.H. Song, *Macromolecules*, 35, 5529 (2002).
17. M. Alexandre, P. Dubois, T. Sun, J.M. Garces, and R. Jerome, *Polymer*, 43, 2123 (2002).
18. T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou, and J.S. Parent, *Polymer*, 43, 5483 (2002).
19. K.H. Wang, M.H. Choi, C.M. Koo, Y.S. Choi, and I.J. Chung, *Polymer*, 42, 9819 (2001).
20. R.A. Vaia, H. Ishii, and E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 5, 1694 (1995).
21. R.A. Vaia and E.P. Giannelis, *Macromolecules*, 30, 7990 (1997).
22. R.A. Vaia and E.P. Giannelis, *Macromolecules*, 30, 8000 (1997).
23. D.F. Wu, C.X. Zhou, H. Zheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, 99, 1865 (2006).
24. C.C. Zeng and L.J. Lee, *Macromolecules*, 34, 4098 (2001).
25. Y.K. Kim, Y.S. Choi, K.H. Wang, and I.J. Chung, *Chem. Mater.*, 14, 4990 (2002).
26. Y. Tang, Y. Hua, S.F. Wang, Z. Gui, Z.Y. Chen, and W.C. Fan, *Polym. Degrad. Stabil.*, 78, 555 (2002).
27. M.A. Osman, J.E.P. Rupp, and U.W. Suter, *J. Mater. Chem.*, 15, 1298 (2005).
28. M. A. Osman, J.E.P. Rupp, and U.W. Suter, *Polymer*, 46, 1653 (2005).
29. N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi, M. Kato, A. Tsukigase, and A. Usuki, *Macromol. Mater. Eng.*, 280–281, 76, (2000).
30. N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 87 (1998).
31. J.G. Zhang and C.A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stabil.*, 80, 163 (2003).
32. M. Zanetti and L.G. Costa, *Polymer*, 45, 4367 (2004).
33. C.M. Koo, H.T. Ham, S.O. Kim, K.H. Wang, I.J. Chung, D.C. Kim, and W.C. Zin, *Macromolecules*, 35, 5116 (2002).
34. S.F. Wang, Y. Hu, Z.K. Qu, Z.Z. Wang, Z.Y. Chen, and W.C. Fan, *Mater. Lett.*, 57, 2675 (2003).
35. A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 171, 45 (1990).
36. J. Tudor, L. Willington, D. O'Hare, and B. Royan, *Chem. Commun.*, 17, 2031 (1996).
37. S.W. Kuo, W.J. Huang, S.B. Huang, H.C. Kao, and F.C. Chang, *Polymer*, 44, 7709 (2003).
38. J.S. Bergman, H. Chen, E.P. Giannelis, M.G. Thomas, and G.W. Coates, *Chem. Commun.*, 21, 2179 (1999).
39. L.M. Wei, T. Tang, and B.T. Huang, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 42, 941 (2004).
40. S. Hotta and D.R. Paul, *Polymer*, 45, 7639 (2004).
41. C.G. Zhao, M. Feng, F.L. Gong, H.L. Qin, and M.S. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, 676 (2004).
42. M. Kato, H. Okamoto, N. Hasegawa, A. Tsukigase, and A. Usuki, *Polym. Eng. Sci.*, 43, 1312 (2003).

43. G.D. Liang, J.T. Xu, and W.B. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 3054 (2004).
44. A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Mater. Res. Soc. Proc.*, 171, 45 (1990).
45. Y. Kojima, K. Fukumori, A. Usuki, A. Okada, and T. Kurauchi, *J. Mater. Sci. Lett.*, 12, 889 (1993).
46. H.B. Zhai, W.B. Xu, H.Y. Guo, Z.F. Zhou, S.J. Shen, and Q.S. Song, *Eur. Polym. J.*, 40, 2539 (2004).
47. M. Zanetti, P. Bracco, and L. Costa, *Polym. Degrad. Stabil.*, 85, 657 (2004).
48. M. Zanetti, G. Camino, R. Thomann, and R. Mülhaupt, *Polymer*, 42, 4501 (2001).
49. S. Bourbigot, M.L. Bras, F. Dabrowski, J.W. Gilman, and T. Kashiwagi, *Fire Mater.*, 24, 201 (2000).
50. J.W. Gilman, T. Kashiwagi, A.B. Morgan, R.H. Harris Jr., L. Brassell, M. VanLandinghan, and C.L. Jackson, NISTIR 6531, Gaithersburg, MD, 2000.
51. H.D. Lu, Y. Hu, Q.H. Kong, Y.B. Cai, Z.Y. Chen, and W.C. Fan, *Polym. Adv. Technol.*, 15, 601 (2004).
52. S. Morlat, B. Mailhot, D. Gonzalez, and J.L. Gardette, *Chem. Mater.*, 16, 377 (2004).
53. A. Tidjani and C.A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stabil.*, 74, 33 (2001).
54. H.L. Qin, Z.C.G. Zhao, S.M. Zhang, G.M. Cheng, and M.S. Yang, *Polym. Degrad. Stabil.*, 81, 497 (2003).
55. H.L. Qin, Z.G. Zhang, M. Feng, F.L. Gong, S.M. Zhang, and M.S. Yang, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 42, 3006 (2004).
56. S.H. Lee, J.E. Kim, H.H. Song, and S.W. Kim, *Int. J. Thermophys.*, 25, 1585 (2004).
57. V.G. Barkhudaryan, *Polymer*, 41, 575 (2000).
58. D.L. Si and W.X. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 86, 553 (2001).
59. S. Chattopadhyar, T.K. Chaki, A.K. Bhowmick, *Radiat. Phys. Chem.*, 59, 501 (2000).
60. D. Gheysari, A. Behjat and M.S. Haji, *Eur. Polym. J.*, 37, 295 (2001).
61. A. Singh, *Radiat. Phys. Chem.*, 56, 375 (1999).
62. A. Negron, S. Ramos, A.L. Blumenfeld, G. Pacheco, and J.J. Fripiat, *Clays Clay Miner.*, 50, 35 (2002).
63. H.D. Lu, Y. Hu, J.F. Xiao, Q.H. Kong, Z.Y. Chen, and W.C. Fan, *Mater. Lett.*, 59, 648 (2005).
64. H.D. Lu, Y. Hu, Q.H. Kong, Z.Y. Chen, and W.C. Fan, *Polym. Adv. Technol.*, 16, 688 (2005).
65. J.T. Xu, Y.Q. Zhao, Q. Wang, and Z.Q. Fan, *Polymer*, 46, 11978 (2005).
66. J.T. Xu, Y.Q. Zhao, Q. Wang, Z.Q. Fan, *Macromol. Rapid Commun.*, 26, 620 (2005).
67. J. Morawiec, A. Pawlak, M. Slouf, A. Galeski, E. Piorkowsk, and N. Krasnikow, *Eur. Polym. J.*, 41, 1115 (2005).
68. W.B. Xu, H.B. Zhai, H.Y. Guo, Z.F. Zhou, N. Whitely, and W.P. Pan, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 78, 101 (2004).
69. J.A. Lee, M. Kontopoulou, and J.S. Parent, *Polymer*, 45, 6595 (2004).
70. S.G. Hatzikiriakos, N. Rathod, and E.B. Muliawan, *Polym. Eng. Sci.*, 45, 1098 (2005).

Глава 10. НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ГЛИНИСТЫХ ЧАСТИЦ

Сюэхун Лу (*Наньянский технологический университет, Сингапур*), Кэ Ван
и Ян Ц. Чуа (*Институт материаловедения и технологий, Сингапур*)

10.1. Введение

Быстрое развитие производства нанокompозитов на основе полимеров и глины привело к тому, что за последнее десятилетие в этой сфере проведено огромное количество научно-исследовательских работ. Материалы называются нанокompозитами из-за того, что в них содержатся слои глины толщиной несколько нанометров (менее 100 нм), при этом отдельные слои наполнителя в полимерной матрице полностью отделены друг от друга. Вследствие большого значения характеристического отношения, большой величины поверхностной энергии и высокой прочности на практике удастся довольно равномерно распределить глину в полимерной матрице. Получение слоев толщиной в несколько нанометров позволяет существенно повысить механические, физические и теплофизические характеристики полимерных материалов даже при содержании в них довольно малого количества наполнителей (обычно менее 5 %масс.) и без ухудшения других характеристик материала, как это часто случается при изготовлении традиционных композитов [1, 2]. Нанокompозитам на основе полимеров и глины присуще уникальное сочетание свойств. Кроме того, подобные материалы обладают еще одним немаловажным преимуществом — нанокompозиты могут получаться с использованием обычного процесса компаундирования в расплаве [3], что потенциально позволяет получать эти уникальные материалы в промышленных масштабах.

Полипропилен (ПП) является одним из наиболее широко распространенных крупнотоннажных полимеров. Широкое применение этого материала объясняется тем, что он сочетает в себе ряд уникальных свойств, в частности повышенные механические и теплофизические характеристики, довольно низкую стоимость, низкое значение плотности, а также хорошую перерабатываемость и возможность вторичной переработки. Однако следует отметить, что современная промышленность предъявляет к материалам все более и более строгие требования, поэтому характеристик чистого ПП зачастую становятся недостаточно. Решается эта проблема за счет разработки

наноккомпозитов на основе ПП и глины, которые обладают еще улучшенными характеристиками и относительно невысокой стоимостью, даже по сравнению с традиционными микрокомпозитами. Свойства материала улучшаются даже при относительно небольшом содержании в нем глины, а поэтому необходимые характеристики композитов достигаются без ухудшения других свойств, присущих ПП, таких как хорошая перерабатываемость и низкое значение плотности. Следовательно, материалы характеризуются оптимальным соотношением цены и качества, в частности обладают существенно более высокими эксплуатационными характеристиками, невысокой стоимостью, низким значением плотности, хорошей перерабатываемостью. Все это является своеобразной мотивацией для ученых и исследователей, которые за последнее десятилетие достигли существенного прогресса как в разработке теоретических основ процесса, так и конкретных промышленных технологических процессов производства подобных материалов.

В настоящей главе рассматриваются основные преимущества подобных материалов и результаты, достигнутые в последнее десятилетие в сфере производства наноккомпозитов на основе ПП и глины. Кроме того, в главе рассматриваются основные подходы, предложенные для получения подобных наноккомпозитов, а также некоторые особенности структуры, поведения и свойств этих материалов.

10.2. Структура и свойства глинистых частиц

Различного рода глины представляют собой кристаллические материалы, состоящие из слоев, построенных из октаэдральных (восьмиугольных) пластов оксида алюминия (глинозем), соединенных с двумя тетраэдральными (четырехгранными) пластами силиката (кремнезема, диоксида кремния) (рис. 10.1). За счет соединения пластов возникают силы Ван-дер-Ваальса, под действием которых между слоями формируются промежутки, называемые прослойками или промежуточными слоями. Несмотря на то что толщина каждого слоя составляет всего примерно 1 нм, в боковом направлении размер слоев может составлять от 30 нм до нескольких микрон [1, 4]. За счет осуществления процессов изоморфного замещения (например, катионы Al^{3+} могут заменяться на катионы Mg^{2+} , а катионы Mg^{2+} — на катионы Li^{+}) в слоях наполнителя может накапливаться отрицательный заряд, который должен уравниваться катионами, размещенными в прослойке, такими как катионы Na^{+} или K^{+} .

Монтмориillonит (ММТ) представляет собой тип глины, которая чаще всего используется в качестве наполнителя в наноккомпозитах на основе полимеров и глины. Химическая структура этого материала описывается общей формулой $(\text{Na}, \text{Ca})_x (\text{Al}_{4-x} \text{Mg}_x) \text{Si}_8 \text{O}_{20} (\text{OH})_4$, где x — степень изоморфного замещения (чаще всего имеет значение от 0,5 до 1,3). В последующих разделах в большинстве случаев под термином глина подразумевается именно ММТ.

Глины потенциально являются очень подходящими материалами для получения наноккомпозитов на основе неорганических и органических материалов. Объясняется это особенностями природы глин, относительно невысокой их стоимостью,

а также тем, что подобные материалы обладают повышенной химической стойкостью, высоким значением характеристического отношения и высокой прочностью, а следовательно, глины могут использоваться в композитах в качестве армирующих (упрочняющих) агентов. Кроме того, две важные характеристики глины существенно повышают интерес к этим материалам со стороны ученых, стремящихся создавать нанокмпозиты на основе полимерных материалов [1, 2]. Во-первых, наличие слоистой структуры позволяет разделять наполнитель на отдельные пласти или слои, толщина каждого из которых составляет всего 1 нм. В случае качественного распределения (диспергирования) наполнителя удастся достичь значений характеристического отношения порядка 1000. Во-вторых, за счет осуществления процессов ионного обмена в промежуточном слое, а также за счет обеспечения потенциальной возможности протекания различных химических интеркаляционных процессов глинам удастся придавать уникальные свойства. Химические процессы, происходящие на поверхности глины, могут регулироваться за счет осуществления реакций ионного обмена с различными неорганическими и органическими катионами, что обеспечивает совместимость получаемых материалов (наполнителей) с большим количеством полимеров.

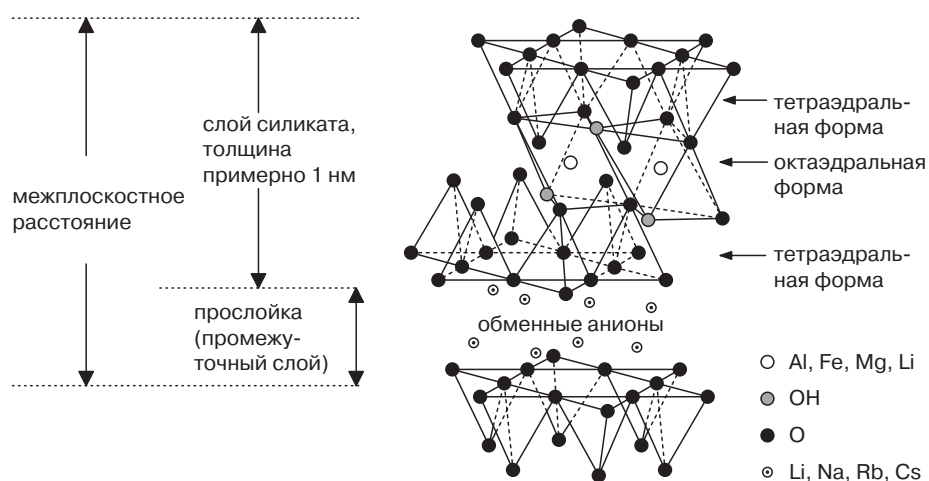


Рис. 10.1. Структура глины (заимствовано из литературы [4])

10.3. Стандартные морфологические свойства гибридных композиционных материалов на основе полимеров и глинистых частиц

При введении глины в полимерную матрицу можно получить материалы с тремя различными структурами — микрокомпозит с разделенными фазами, интеркаляционный нанокмпозит и эксфолированный нанокмпозит (рис. 10.2) [1, 2].

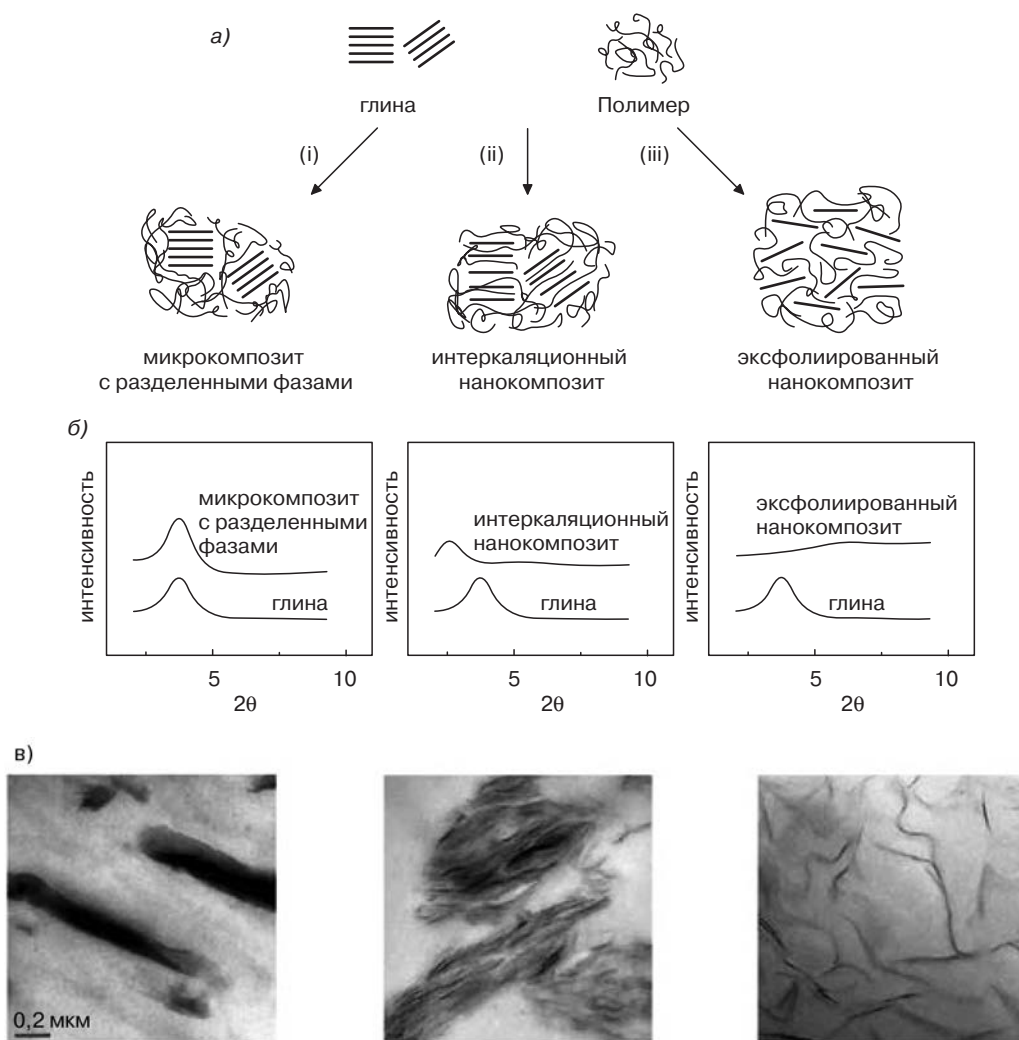


Рис. 10.2. а — схематическое изображение морфологии композитов на основе полимеров и глины: микрокомпозит с разделенными фазами (i), интеркаляционный наноккомпозит (ii) и эксфолированный наноккомпозит (iii); а также типичные кривые дифракции рентгеновского излучения (РД) (б) и фотографии, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (с), характерные для каждого типа морфологии наноккомпозитов (заимствовано из литературы [1])

Если же полимер не может проникать в пространство между слоями глины, то глина в полимерном композите будет оставаться в форме упакованной структуры, называемой тактоидом, а в результате смешения полимера и наполнителя образуется микрокомпозит с разделенными фазами. Свойства подобных композитов почти не отличаются от свойств обычных, традиционных микрокомпозитов. Если распрямленные полимерные цепочки будут располагаться в промежутках между слоями глины,

то в результате смешения компонентов будут получаться интеркаляционные наноккомпозиты. В подобном состоянии глина сохраняет свою хорошо упорядоченную многослойную морфологию, хотя следует отметить, что за счет наличия между слоями наполнителя полимера, который формирует, по сути, своеобразную сэндвич-структуру, в некоторой степени увеличивается расстояние между отдельными слоями глины. При более интенсивном проникновении полимерных цепочек в прослойку между слоями глины наполнитель может полностью разделиться на отдельные слои толщиной порядка 1 нм. Если глина теряет свою упорядоченную, слоистую морфологию и приобретает вид равномерно распределенных в полимерной матрице неупорядоченных пластов, то в этом случае образуется эксфолиированный наноккомпозит. Однако следует отметить, что в последнее время ученые часто получают наноккомпозиты на основе полимера и глины, которые обладают гибридной морфологией, — в таких материалах одновременно наблюдается сразу три типа распределения наполнителя в массе полимерного материала.

Степень распределения глины в полимерном композите зачастую оценивается методами дифракции рентгеновского излучения (РД) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Методом РД определяется расстояние между отдельными слоями наполнителя, как в исходной глине, так и в композиционных материалах. Измеренное значение угла дифракции (θ) связывается со средней величиной расстояния между слоями наполнителя (d) уравнением Брэгга: $\lambda = 2d \cdot \sin \theta$, где λ — длина волны используемого рентгеновского излучения. Кроме того, ширина пиков является мерой степени упорядоченности слоев в упакованной структуре, в то время как интенсивность пиков предоставляет статистическую информацию относительно количества слоев в многослойной структуре. Слои глины могут быть проанализированы с помощью метода дифракции рентгеновского излучения в том случае, если они располагаются параллельно и примерно на одинаковом расстоянии друг от друга. В эксфолиированных наноккомпозитах происходит интенсивное разделение исходных слоев наполнителя (расслоение) и распределение их в полимерной матрице неупорядоченным образом, а поэтому при анализе подобных материалов методом дифракции рентгеновского излучения невозможно получить какие-либо воспроизводимые, последовательные результаты. Что же касается интеркаляционных наноккомпозитов, то в результате проникновения (интеркаляции) полимерного материала в промежутки между слоями происходит увеличение расстояния между слоями наполнителя. Если глина будет несовместима с полимерной матрицей, то пик дифракции излучения будет наблюдаться примерно в той же точке, в которой наблюдается пик дифракции в образцах глины при полном отсутствии полимера (рис. 10.2, б). Метод РД позволяет довольно быстро и легко проанализировать величину расстояния между слоями наполнителя как в самих глинах, так и в композитах на их основе. Тем не менее, с помощью информации, полученной этим методом, невозможно сделать какие-либо выводы относительно пространственного распределения слоев наполнителя или любых других структурных примесей в полимерной матрице. Именно поэтому ученые зачастую дополняют результаты, полученные методом РД, информацией, полученной методом ПЭМ, что позволяет оценить степень распределения частиц наполнителя в полимерной матрице (в композиционных материалах) на наноуровне.

10.4. Получение наноккомпозитов на основе ПП и глинистых частиц

10.4.1. Модификация глинистых частиц

Вследствие отсутствия в цепочке ПП полярных групп глинистые наполнители (в своем первоначальном гидрофильном состоянии) являются несовместимыми с ПП, в котором они должны распределяться на наноуровне. Для улучшения совместимости глины и ПП очень важно преобразовать гидрофильные поверхности частиц глины в органофильные поверхности за счет частичной замены ионов щелочных металлов, находящихся в прослойке между слоями наполнителя, на катионы органических поверхностно-активных веществ (ПАВ), например на катионы алкиламмония [5–11]. ПАВ в образующихся «органоглинах» позволяют снизить величину свободной поверхностной энергии слоев глины, улучшить характеристики смачиваемости поверхности наполнителя ПП матрицей, а также облегчить протекание процесса интеркаляции (проникновения) цепочек ПП в прослойки между слоями глины.

10.4.1.1. Алкиламмониевые модификаторы

Наиболее типичными катионными ПАВ, используемыми для модифицирования глины при производстве наноккомпозитов на основе ПП, являются соединения с первичными, вторичными, третичными и четвертичными алкиламмониевыми катионами. Ученые определили, что длина алкильного заместителя и структура алкиламмониевых модификаторов оказывает существенное влияние на морфологию наноккомпозитов.

Райхерт и его сотрудники [6] проанализировали влияние длины алкильных заместителей протонированных первичных алкилзамещенных аминов на характеристики синтетической глины, в частности на скорость процесса ее эксфолирования. Было определено, что для достижения высокой эффективности процесса модифицирования глины необходимо использовать модификаторы с алкильными заместителями длиной более восьми атомов углерода. При использовании модификаторов, которые содержат алкильные заместители, состоящие из восьми или даже меньшего количества атомов углерода, удастся достичь лишь ограниченного увеличения расстояния между слоями наполнителя. С другой стороны, было определено, что при использовании модификаторов с алкильными заместителями большей длины расстояние между слоями увеличивается намного существеннее (рис. 10.3, *а*). При компаундировании материала с ПП, модифицированным малеиновым ангидридом (МАПП), высокого качества распределения наполнителя в полимерной матрице удастся достичь только в том случае, если глина будет модифицирована аммониевыми соединениями с длинными алкильными заместителями (цепочки состоят более чем из восьми атомов углерода). Подобное явление наблюдается в виде расширения и сужения пиков интенсивности дифракции излучения, характерных для глины, распределенной в полимерном композите (рис. 10.3, *б*).

Ким и Уайт [11] определили, что органоглины, модифицированные четвертичными аминами, характеризуются относительно более высокой совместимостью

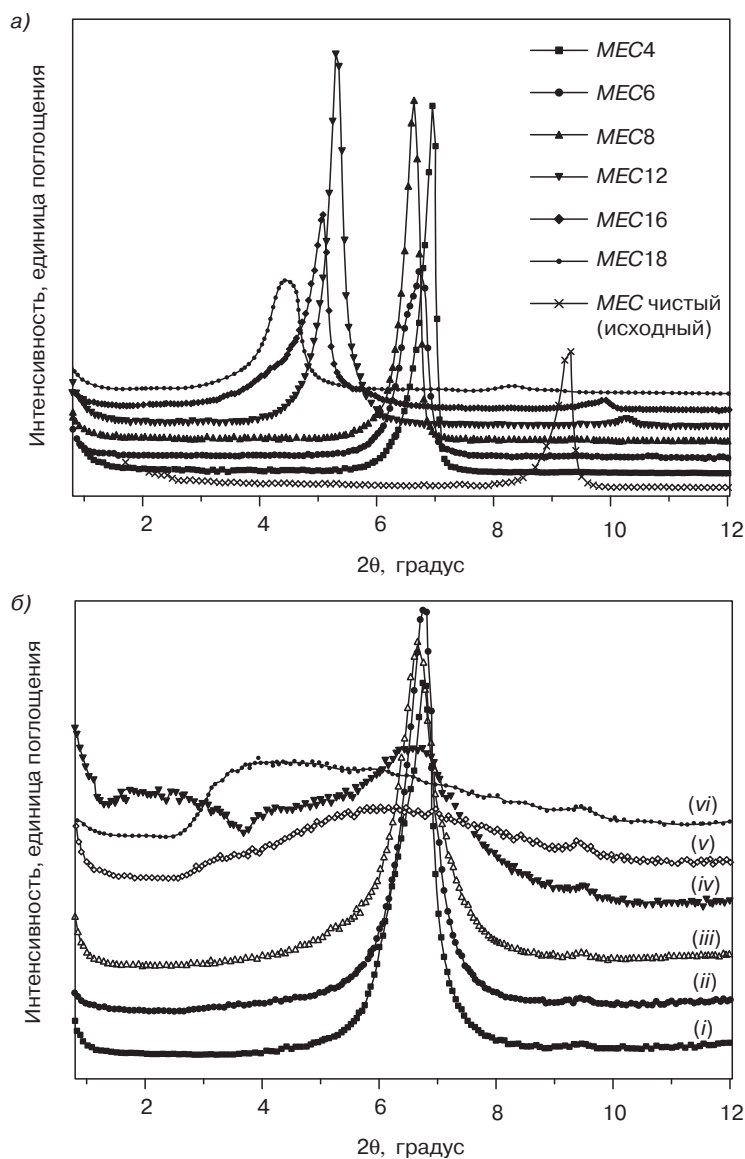


Рис. 10.3. Кривые дифракции рентгеновского излучения глин, обработанных протонированными первичными алкиламинами с различной длиной заместителей (глины обозначаются как MECn, где n — количество атомов углерода в алкильном заместителе аминного соединения) (a) и композитов на основе ПП и глины (б), полученных на основе глины и 20 %масс. компатибилизатора Hostaprime HC5 (20H): i — ПП/MEC4; ii — ПП/MEC6; iii — ПП/MEC8; iv — ПП/MEC12; v — ПП/MEC16; vi — ПП/MEC18 (заимствовано из литературы [6])

с ПП по сравнению с глинами, модифицированными первичными, вторичными и третичными аминами. Четвертичные соли аммония, содержащие четыре длинных алкильных

заместителя, создают органическую поверхность большей площади, а также обеспечивают большее расстояние между отдельными слоями глины, что облегчает проникновение полимерных цепочек в слои наполнителя. Тип и природа алкиламмониевых ПАВ влияют на качество распределения органоглины, на площадь поверхности органической части, на расстояние между слоями наполнителя, а также на термостойкость органоглины, особенно учитывая тот факт, что процесс компаундирования в расплаве ПП и наполнителя обычно осуществляется при температуре выше 180 °С. Ли и его сотрудники [7] изучили значение термостойкости органоглин, исследуя две органоглины, модифицированные различными катионами алкиламмония. После процесса компаундирования в расплаве в органоглинах, модифицированных катионами алкиламмония, характеризующихся более низкой термостойкостью, наблюдается уменьшение расстояния между слоями, что объясняется выделением органических молекул в результате процесса термической десорбции органических ионов, а также термического разложения самих органических молекул. Кроме того, в результате выделения органических ионов поверхность органоглины может стать менее органофильной, что может повлиять также и на скорость осуществления процесса интеркаляции в расплаве ПП матрицы между слоями глины за счет некоторого снижения совместимости компонентов.

Помимо этого, ученые определили, что на качество распределения слоев глины в ПП матрице оказывают влияние и другие факторы, такие как строение алкиламмониевых ПАВ, содержание ПАВ в органоглине. Так, в частности, было доказано, что на качество распределения глины можно положительно повлиять за счет проведения процесса частичного замещения ионов щелочных металлов, располагающихся в промежуточном слое [12]. Подобное явление объясняется увеличением плотности ПАВ на поверхностях глинистых частиц при увеличении содержания ПАВ в материале, в результате чего происходит некоторое снижение интенсивности взаимодействия (положительно сказывающееся на свойствах материала) между полимером и глиной.

10.4.1.2. Другие интеркалянты и добавки

Несмотря на то что за счет использования алкиламмониевых ПАВ ученым удалось в некоторой степени повысить качество распределения частичек глины в массе ПП матрицы, материалы на основе указанных материалов характеризуются более низкой термо- и теплостойкостью даже при температуре переработки ПП, что потенциально может привести к возникновению проблем при изготовлении изделий из них. Кроме того, проблемы возникают также в связи с необходимостью введения в материал дополнительного «компабилизатора» (добавка, улучшающая совместимость компонентов), который бы улучшал степень распределения глины в ПП матрице, даже в случае использования наполнителей, модифицированных алкиламмониевыми соединениями (раздел 10.4.2.1). По этой причине ученые предприняли ряд попыток по созданию современных интеркалянтов, за счет использования которых можно было бы решить указанные проблемы [13–17].

Для облегчения процессов получения наноккомпозитов на основе ПП и глины, а также для минимизации дозировки компабилизаторов, вводимых в подобные наноккомпозиты, Мод и его сотрудники детально проанализировали возможность использования в качестве интеркалянтов ПАВ неионного происхождения на основе полиэтиленоксида (ПЭО) [13]. Результаты исследований указывают на то, что при использовании

подобных компонентов ПАВ неионного происхождения частично проникают в слои глины, при этом более высокомолекулярные ПАВ на основе ПЭО (с большей длинной углеводородной цепи) обеспечивают большую степень увеличения объема слоев глины. Получаемые в этом случае нанокompозиты также обладают существенно более высокой термостойкостью и улучшенными механическими характеристиками. Уилки и его сотрудники [15–17] проанализировали возможность использования в качестве интеркалянтов для глины полимерных солей аммония. Ученые осуществили процесс сополимеризации винилбензилхлорида и других мономеров винильного типа, таких как стирол и метилметакрилат, а полученный таким образом сополимер обработали *N,N*-диметилгексадециламином, в результате чего и получилась полимерная аммониевая соль. После этого ученые модифицировали натриевую глину полученной аммониевой солью и компаундировали наполнитель и ПП матрицу в расплаве, не используя при этом каких-либо дополнительных компатибилизаторов. При помощи предложенного метода ученым удалось получить эксфолиированные нанокompозиты на основе ПП и глины, которые обладают повышенной термостойкостью и улучшенными механическими характеристиками. Маниас и его сотрудники [18] предложили использовать для подобных целей частично фторированные ПАВ, поскольку они обычно в еще большей степени взаимодействуют с частицами глины по сравнению с катионами алкиламмония. За счет изменения термодинамических условий взаимодействия ПП и глины ученым удалось получить нанокompозиты на основе ПП, в которых одновременно присутствовали и интеркаляционные, и эксфолиированные структуры при полном отсутствии в материале компатибилизаторов.

Помимо анализа возможности использования интеркалянтов, ученые изучили также возможность введения в материалы и других добавок, таких как антиоксиданты [19], силановые сшивающие агенты [20], а также сшивающие агенты на основе титанатов [21], которые потенциально могут улучшать качество распределения частиц глины в полимерной матрице.

10.4.2. Производство нанокompозитов на основе ПП и глинистых частиц

При получении нанокompозитов на основе ПП и глины ученые использовали несколько подходов, наиболее важными из которых являются методы компаундирования в расплаве [5–21], компаундирования в растворе [22–25], метод полимеризации с одновременным компаундированием [26–30], а также метод твердофазного сдвигового компаундирования [31]. В настоящем разделе, в основном, рассматриваются вопросы получения нанокompозитов методом компаундирования в расплаве, поскольку это наиболее популярный подход и чаще всего используется учеными при получении нанокompозитов на основе ПП и глины. Основные преимущества метода состоят в том, что он является универсальным и повторяет условия наиболее часто используемых технологических процессов переработки пластмасс, таких как экструзия и литье под давлением. Кроме того, он экологически безопасен, поскольку при нем не используются вредные органические растворители.

В процессе компаундирования в расплаве осуществляется смешение глины и ПП и нагревание полученной смеси до температуры, которая превышает значение

температуры плавления ПП. Обычно смесь нагревается выше температуры 180 °С в экструдере или смесителе, при этом при нагревании материал испытывает также действие сдвиговых нагрузок. Результаты компаундирования компонентов в расплаве, в частности, степень разделения частиц глины на отдельные слои или пласты, в значительной степени зависит от сочетания ряда энтропийных и энтальпийных факторов. Несмотря на то что в результате проникновения полимера в промежутки между слоями глины общая величина энтропии полимерных цепочек в некоторой степени уменьшается, энтропийный эффект может быть в полной мере компенсирован увеличением степени свободы конформации присоединенных цепочек ПАВ, которое наблюдается при разделении слоев наполнителя. В случае небольшого увеличения расстояния между отдельными слоями глины общая величина энтропии системы изменяется также в незначительной степени; таким образом, изменения величины общей энтальпии системы играют очень важную роль и фактически определяют возможность протекания процесса интеркаляции с термодинамической точки зрения. Более благоприятное изменение энтальпии системы при смешении компонентов наблюдается в том случае, если взаимодействия между полимером и наполнителем проявляются в большей степени, чем взаимодействия между наполнителем и ПАВ [32, 33].

За счет модифицирования гидрофильной поверхности глины органическими ПАВ (раздел 10.4.1) на практике удастся придать глине органофильные свойства, что позволяет повысить степень совместимости глины и ПП. Однако из-за отсутствия в цепочке ПП полярных групп (за исключением тех случаев, когда в полимерную матрицу вводится дополнительный компатибилизатор) изменение величины энтальпии системы не способствует интенсификации процесса распределения органоглины в массе ПП [18, 34]. В этом случае даже интенсивная деформация сдвига, которая наблюдается при переработке материала в расплаве, не способна обеспечить эффективное разделение частиц глины на отдельные слои (пласты) [34, 35].

В последующих разделах будут обсуждаться такие вопросы, как влияние компатибилизаторов, природы ПП матрицы и параметров процесса компаундирования на морфологию получаемых наноккомпозитов на основе ПП и глины, что позволит более отчетливо понять влияние указанных факторов на степень распределение наполнителя в наноккомпозитах на основе ПП и глины.

10.4.2.1. Компатибилизаторы

10.4.2.1.1. МАПП

МАПП является наиболее широко используемым компатибилизатором при производстве наноккомпозитов на основе ПП и глины. Ученые предположили, что компатибилизирующее действие МАПП объясняется формированием прочных водородных связей между функциональными группами МА (или группами –COOH, полученными в результате гидролиза ангидридных групп) и атомами кислорода, входящими в состав глины [22, 34, 36, 37]. В результате процесса интеркаляции МАПП в слои глины в некоторой степени увеличивается расстояние между слоями наполнителя, а также уменьшается интенсивность взаимодействия между слоями глины. При контакте частичек глины, интеркалированных МАПП, с ПП в условиях действия больших по величине сдвиговых напряжений может происходить процесс расслоения

интеркалированной глины, особенно если МАПП и ПП характеризуются довольно высокой совместимостью и могут распределяться друг в друге на молекулярном уровне. Однако хорошо известно, что на поверхностях натуральных глин смектитового типа группы –ОН располагаются только по кромкам слоев, а поскольку содержание подобных групп в материале невелико, то можно было бы предположить, что в результате взаимодействия функциональных групп процесс эксфолиирования произойти не сможет [38]. Малхаупт и его сотрудники предположили, что ангидридные группы могут реагировать с октадециламином, в результате чего должно наблюдаться образование довольно прочных водородных связей между ПП, модифицированным *N*-октадецилсукцинимидом, и силанольными группами, располагающимися на поверхности глины [39]. Однако Пуканский и его сотрудники [35] доказали, что образование водородных связей между функционализированным ПП и поверхностью глины не является наиболее определяющим фактором. За счет анализа модельных реакций ученым удалось доказать, что химическая реакция между МАПП и ПАВ играет очень важную роль и существенно влияет на степень распределения частиц глины в массе полимерного материала. Если ПАВ не будет содержать группировок с активным атомом водорода, то между ПАВ и компонентами композита не будет происходить химической реакции, а поэтому в результате процесса получится только микрокомпозит.

Эффективность использования МАПП в качестве компатибилизатора зависит от молекулярной структуры привитого полимера, а также от значения его молекулярной массы. Для достижения хорошего качества распределения глины в массе ПП олигомеры должны содержать достаточно большое количество полярных групп, что позволит обеспечивать интеркаляцию модифицированного полимера в слои глины за счет образования водородных связей между компонентами. Однако при наличии в модифицированном полимере очень большого количества ангидридных групп (остатков малеиновой кислоты) диффузия ПП в промежутки между слоями глины будет в некоторой степени затруднена, что объясняется сильным различием в полярности ПП и МА. Кроме того, олигомерные компоненты, содержащие большое количество остатков ангидрида, будут с большей вероятностью взаимодействовать с органоглиной, а не «вклиниваться» в промежутки между пластинами глины. Подобные кинетические ограничения исключают возможность дальнейшей интеркаляции других молекул. Таким образом, необходимо оптимизировать количество полярных функциональных групп в МАПП, поскольку только при выполнении этого условия удастся получать нанокompозиты на основе ПП и глины с хорошо распределенным наполнителем [34]. Так, Марчант и Джайараман [40] предположили, что наилучшим показателем эффективности действия компатибилизатора является величина молярного соотношения общего количества функциональных групп и цепочек компатибилизатора, а не значение кислотного числа, которое, по сути, является соотношением значений молекулярной массы указанных компонентов. При увеличении значения молярного соотношения для достижения аналогичной степени распределения глины в массе полимера потребуется меньшее количество компатибилизатора.

На степень распределения наполнителя в нанокompозите на основе ПП и глины существенное влияние может оказывать также значение молекулярной массы компатибилизатора (МАПП). При использовании МАПП с низким значением

молекулярной массы и большим количеством остатков ангидрида процесс интеркаляции в слои наполнителя может осуществляться относительно легко и равномерно [41]. Однако компатибилизатор с большим содержанием функциональных групп характеризуется более низкой совместимостью с ПП матрицей, а поэтому при использовании подобного компатибилизатора процесс расслоения будет осуществляться в ограниченной степени. С другой стороны, при использовании МАПП с более высоким значением молекулярной массы и меньшим количеством остатков привитого ангидрида процесс интеркаляции в слои наполнителя будет осуществляться в ограниченной степени. Однако вследствие увеличения длины цепочек компатибилизатора и увеличения степени его совместимости с ПП матрицей увеличивается степень интеркаляции компатибилизатора в массу полимерного материала, в результате чего будет образовываться наноккомпозит с частично эксфолиированной структурой. Влияние величины молекулярной массы связано также и с реологическими характеристиками материала, поскольку величина сдвиговой вязкости компатибилизатора (МАПП) в значительной степени определяется его молекулярной массой. МАПП с низким значением молекулярной массы не создает достаточной величины крутящего момента, которая необходима для обеспечения высокой степени эксфолиирования органоглины. С другой стороны, в наноккомпозитах, полученных с использованием МАПП с низким значением показателя текучести расплава (что соответствует материалу со средним или высоким значением молекулярной массы) и средней степенью прививки, при постоянных параметрах процесса переработки может наблюдаться высокая степень расслоения глины [42–44].

10.4.2.1.2. ПП с функциональными группами на конце цепочек

Несмотря на то что привитый, функционализированный ПП наиболее часто используется в качестве компатибилизатора при производстве наноккомпозитов на основе ПП и глины, этот материал характеризуется рядом серьезных недостатков, основным из которых является то, что в результате процесса прививки может существенно уменьшаться величина молекулярной массы полимера (за счет осуществления процессов деструкции и разрыва цепи). Для решения проблем, возникающих при использовании подобных компонентов, несколько групп ученых попытались получить модифицированный ПП с функционализированной боковой цепочкой, который также потенциально может использоваться в качестве компатибилизатора. В работах исследовались, в основном, такие функциональные группы, как гидроксильная группа, хлорный заместитель, а также сульфохлоридная группа [45–47].

Совсем недавно Маниас и Чунг [48–50] синтезировали новый тип модифицированного ПП с концевыми функциональными группами. В состав нового материала входят такие концевые функциональные группы, как $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, ангидридная группа и т. д. У нового материала хорошая степень регулируемости величины молекулярной массы, а также узкое молекулярно-массовое распределение. Так, ПП с концевыми аммониевыми группами (PP-NH_3^+) может непосредственно компаундироваться с необработанной глиной или органоглиной. Несмотря на то что в модифицированном ПП с концевыми функциональными группами содержится лишь небольшое количество функциональных групп, он обладает рядом преимуществ по сравнению с другими функционализированными модификациями ПП, в состав которых входят боковые

цепочки с функциональными группами или длинные функционализированные блоки, что объясняется уникальной структурой и высоким значением молекулярной массы подобного полимера. На рис. 10.4, а [48] схематически показано, что концевые катионы NH_3^+ , характеризующиеся высокой подвижностью и реакционной способностью, довольно эффективно вступают в реакции ионного обмена с катионами (Li^+ , Na^+ или катионы алкиламмониевых ПАВ), которые располагаются в промежутках между слоями глины, что позволяет присоединять цепочки ПП к поверхности частиц наполнителя. В то же время оставшаяся часть цепочки полимера, которая представляет собой высокомолекулярный ПП «хвост», облегчает процесс эксфолиирования слоев глины. Подобная эксфолиированная структура сохраняется в массе материала даже после введения в композит еще большего количества исходного ПП. С другой стороны, модифицированный ПП с функционализированными боковыми ответвлениями или блок-сополимеры на основе ПП контактируют с поверхностью глины в нескольких точках (рис. 10.4, б), что позволяет расположить полимерные цепочки параллельно поверхности слоев глины, а также обеспечивает более интенсивное взаимодействие между пластинами глины, в результате чего удастся получить интеркаляционные структуры.

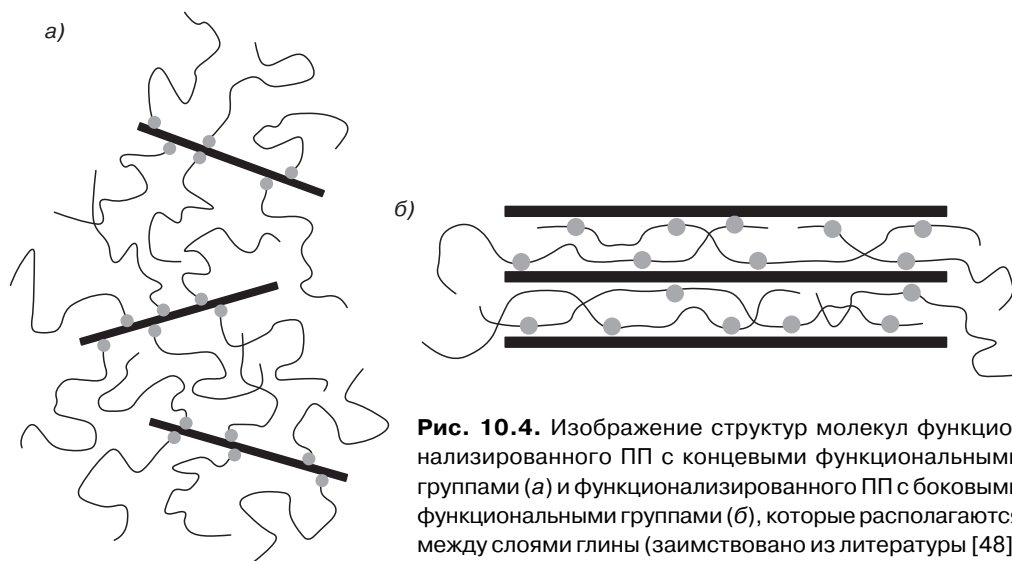


Рис. 10.4. Изображение структур молекул функционализированного ПП с концевыми функциональными группами (а) и функционализированного ПП с боковыми функциональными группами (б), которые располагаются между слоями глины (заимствовано из литературы [48])

Подобные модифицированные варианты ПП существенно повышают эффективность эксфолиирования глины. Кроме того, при их использовании отпадает необходимость применения органических ПАВ для обеспечения повышенной совместимости ПП с концевыми функциональными группами и необработанной глины, что также в некоторой степени решает проблемы недостаточной термостойкости компатибилизаторов при переработке материалов в расплаве в условиях повышенных температур, а также недостаточной долгосрочной стойкости органических ПАВ в наноккомпозитах на основе ПП и глины, эксплуатирующихся при различных условиях.

10.4.2.2. ПП матрица

Ученые отмечают, что влияние величины молекулярной массы ПП на характер протекания процесса интеркаляции, а также на особенности окончательной морфологии наноккомпозита на основе ПП и глины является довольно сложным. С одной стороны, используя полимерную матрицу с большим значением молекулярной массы, при процессе компаундирования в расплаве к материалу можно прикладывать большие по величине сдвиговые напряжения (вследствие более высокого значения вязкости материала), что может существенно облегчить протекание процесса расслоения пластов глины. С другой стороны, при увеличении длины цепочки ПП дополнительно повышается величина термодинамического барьера, что существенно затрудняет интеркаляцию ПП в промежутки между слоями наполнителя. В системе на основе ПП более выраженным является второй эффект, а первый играет лишь незначительную роль; таким образом, ПП с более низким значением молекулярной массы и более высоким значением показателя текучести расплава лучше подходит для тех случаев, когда необходимо обеспечить большую степень расслоения глины на отдельные пласты [51].

10.4.2.3. Процесс компаундирования в расплаве

10.4.2.3.1. Одностадийное компаундирование

Большая часть наноккомпозитов на основе ПП и глины получается методом одностадийного компаундирования в двухшнековом экструдере. При подобном методе исходный ПП, компатибилизатор и органоглина подвергаются предварительному смешению в твердом агрегатном состоянии, и только после этого подаются в экструдер, в котором уже и осуществляется плавление компонентов. На окончательную морфологию наноккомпозитов на основе ПП и глины существенное влияние оказывает не только состав этих наноккомпозитов, но и такие важные факторы, как параметры технологического процесса переработки, в том числе конструкция шнека, величина соотношения длины шнека к его диаметру (L/D), скорость вращения шнека, температура материального цилиндра, скорость подачи материала, а также продолжительность пребывания материала в перерабатывающем оборудовании.

Модести и его сотрудники [52] доказали, что сдвиговые напряжения, которые возникают в массе ПП при компаундировании компонентов в расплаве, оказывают более выраженное влияние на степень интеркаляции и расслоения глины, чем такой параметр, как продолжительность пребывания материала в перерабатывающем оборудовании. Поскольку вязкость расплава полимера обратно пропорциональна значению температуры материала, то значение температуры материального цилиндра является очень важным параметром, который определяет качество и степень распределения частиц глины в массе полимера. При уменьшении температуры переработки увеличивается значение кажущейся вязкости расплава полимера, следовательно, повышается величина сдвиговых напряжений, возникающих в массе расплава полимера, что существенно облегчает протекание процесса разделения наполнителя на отдельные слои.

Скорость сдвига является еще одним важным фактором, который необходимо обязательно проанализировать. Хасегава и Усуки [44] изучили влияние скорости сдвига на характеристики наноккомпозита. Предварительно перемешанные компоненты

наноккомпозита на основе ПП и глины помещались в вискозиметр типа «конус–плоскость», после чего к образцу материала было приложено напряжение при действии постоянной скорости сдвига. Как показано на рис. 10.5, после 10 мин воздействия на материал нагрузкой со скоростью сдвига 20 с^{-1} степень и качество распределения глины в массе материала существенно не изменяется. Однако если скорость сдвига будет иметь большую величину, например 50 или 100 с^{-1} , то большая часть пластов глины будет равномерно распределена в массе полимерного материала уже даже по истечении 2 мин.

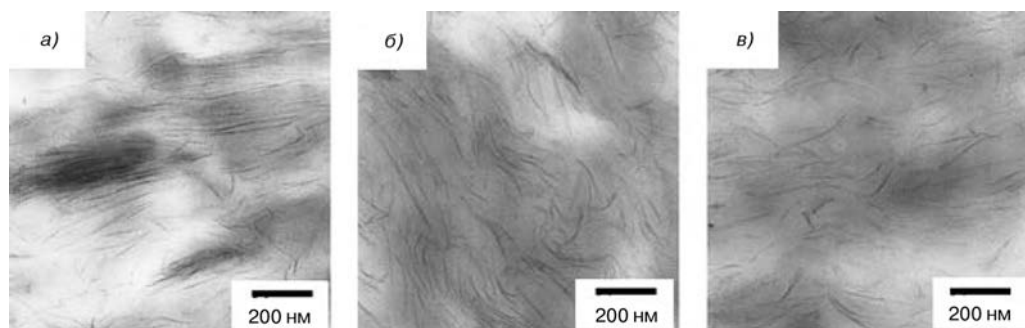


Рис. 10.5. Полученные методом ПЭМ микроснимки образцов наноккомпозитов на основе ПП и глины, которые были подвергнуты действию нагрузки с различной скоростью сдвига: а — 20 с^{-1} , б — 50 с^{-1} , в — 100 с^{-1} (заимствовано из литературы [44])

Лертвимвольнун и Вергнес [53, 54] исследовали влияние на степень и качество распределения глины в полимерной матрице (при получении материалов в двухшнековом экструдере) таких параметров, как скорость подачи материала и скорость вращения шнека. Ученым удалось доказать, что степень эксфолиирования (расслоения) повышается в случае уменьшения скорости подачи материала или увеличения скорости вращения шнека. Кроме того, авторы предположили, что наиболее важным параметром, который определяет степень расслоения глины на отдельные пласты, является предел текучести расплава, который обычно уменьшается при увеличении соотношения скорости подачи материала и скорости вращения шнека.

Помимо этого, Ван и его сотрудники [55] проанализировали влияние на характеристики композита такого параметра, как место подачи компонентов в материальный цилиндр, а также очередность ввода компонентов в перерабатывающее оборудование. Так, в частности, была предложена система «подачи через бункер», при которой ПП матрица подается в материальный цилиндр через основной бункер, расположенный на самых первых участках материального цилиндра, а предварительно смешанный порошок глины и МАПП подается в последующие зоны через отдельный материальный цилиндр. Кроме того, был предложен также способ «боковой подачи», при котором предварительно смешанный порошок глины и МАПП подается в материальный цилиндр на первой зоне, а ПП вводится в экструдер через отдельный материальный цилиндр. Полученные этими способами образцы наноккомпозитов были проанализированы методами РД и ПЭМ. Кроме того, были определены также реологические

характеристики полученных материалов. В результате испытаний было выявлено, что наноккомпозиты на основе ПП и глины, полученные методом «боковой подачи», характеризуются более высокой степенью распределения наполнителя по массе материала по сравнению с наноккомпозитами, полученными методом «подачи через бункер». Ученые предположили, что при подаче через бункер ПП подвергается плавлению одновременно с МАПП, а следовательно, компатибилизатор не имеет возможность смачивать поверхности тактоидов глины. Однако при боковой подаче компатибилизатор (МАПП) может плавиться уже в первой зоне смешения, в которой еще нет исходного ПП; таким образом, смешение глины и МАПП может осуществляться в течение более длительного периода времени, в результате чего достигается более высокая степень смачивания поверхности органоглины компатибилизатором (МАПП).

10.4.2.3.2. Двухстадийное компаундирование

Для улучшения характеристик наноккомпозитов на основе ПП и глины, а также улучшения степени и качества распределения глины в ПП матрице учеными был предложен двухстадийный процесс компаундирования, который часто используется при производстве суперконцентратов (мастербатчей). При подобном процессе осуществляется подготовка высококонцентрированного (суперконцентрат) наноккомпозита на основе ПП и глины, который впоследствии разбавляется исходным ПП на последующей стадии компаундирования, в результате чего и получается необходимый композиционный материал. Чжу и Ксантос [56] сравнили степень распределения глины в наноккомпозите, которая достигается при двух- и одностадийном процессах компаундирования. Ученые определили, что при двухстадийном процессе смешения удастся добиться более высокой степени расслоения (эксфолиирования) глины; однако следует также отметить, что при двухстадийном процессе структуры слоев глины формируются, в основном, на первой стадии процесса, т. е. при формировании суперконцентрата, а последующее «разбавление» композита оказывает незначительное влияние на структуру слоев наполнителя. К аналогичному выводу пришел также Хун и его сотрудники [57], которые определили, что расслоение и распределение пластов глины осуществляется, в основном, на первой стадии компаундирования, а на второй стадии процесса практически не происходит дальнейшего эксфолиирования частиц наполнителя.

10.4.2.3.3. Реакционное компаундирование

Были изучены и другие потенциальные способы получения наноккомпозитов на основе ПП и глины. В частности, несколько групп ученых проанализировали возможность использования для этих целей процесса реакционного компаундирования, при котором движущей силой процесса расслоения глины являются химические реакции. Лю и У [58] получили наноккомпозит на основе ПП и глины за счет использования процесса компаундирования в расплаве с одновременным прививанием. В своих исследованиях ученые использовали новую органоглину. Процесс совместной интеркаляции осуществлялся в условиях наличия обычного алкиламмония, ненасыщенного мономера (эпоксипропил метакрилата), а также свободнорадикального инициатора. Использованная учеными органоглина характеризовалась значительно большей величиной расстояния между отдельными слоями наполнителя (2,98 нм)

по сравнению с традиционными органоглинами (1,96 нм). Кроме того, при исследовании использовался непределный сомономер, что позволило осуществить процесс совместной интеркаляции. Наличие в системе непредельного мономера позволяет присоединять его к цепочкам ПП, т. е. осуществлять процесс прививки. Методами РД и ПЭМ ученые доказали, что между слоями новой органоглины имеются более значительные расстояния, а также подтвердили факт увеличения степени взаимодействия компонентов в результате прививания к цепочкам ПП остатков непредельного сомомера, что позволило существенно повысить качество распределения глины в ПП матрице.

Тьенг и его сотрудники [59] проанализировали возможность использования МА в качестве реакционноспособного реагента, с помощью которого можно было бы получать нанокмпозиты на основе ПП и вермикулита одновременно с экструдированием материала. МА в этом случае выступает одновременно и в качестве агента, в котором набухает глина, а в качестве модифицирующего агента, с помощью которого изменяются свойства ПП. Результаты проведенных исследований указывают на то, что молекулы МА могут довольно легко проникать в промежутки между слоями модифицированной глины, что позволяет довольно эффективно увеличивать расстояние между этими слоями. В то же время в расплаве МА может прививаться к цепочкам ПП, что позволяет повысить степень совместимости образующегося МАПП и вермикулита. Таким образом, подобный метод позволяет получать нанокмпозиты на основе ПП и вермикулита за счет простого смешения в расплаве ПП и глины, модифицированной МА.

Совсем недавно Ван и его сотрудники [60–62] предложили еще один способ получения нанокмпозитов на основе ПП и глины за счет использования метода реакционного компаундирования с образованием промежуточного суперконцентрата. Подобный суперконцентрат был получен учеными методом «жидкого компаундирования» или «компаундирования в суспензии» [63, 64], при этом в качестве полимера-носителя (основа концентрата) в исследованиях использовался эпоксидный олигомер. После этого ПП и суперконцентрат компаундировались в расплаве в присутствии МАПП. Ученые предположили, что остатки МА, присоединенные к цепочке ПП, могут реагировать с эпоксидными группами олигомеров, в результате чего в процессе компаундирования в расплаве может образовываться блок-сополимер ПП и эпоксидной смолы. Подобный процесс сополимеризации оказывает двойное влияние на структуру и свойства получаемых нанокмпозитов: с одной стороны, сополимер выступает в качестве компатибилизатора, улучшая совместимость ПП и эпоксидной смолы, что позволяет повысить степень и качество распределение наполнителя в массе полимерного материала; с другой стороны, процесс сополимеризации позволяет минимизировать отрицательные последствия низкого значения молекулярной массы компонентов, таких как МАПП и эпоксидный олигомер, т. е. предотвратить возможность ухудшения характеристик нанокмпозита.

10.4.2.3.4. Специальные методы компаундирования

Для еще большего увеличения эффективности процесса компаундирования в расплаве некоторые ученые предложили использовать при процессах переработки дополнительное вспомогательное оборудование, которое бы облегчало распределение частиц наполнителя (глины) в массе полимерного материала. Го и его сотрудники [65, 66]

получили наноккомпозиты на основе ПП и глины за счет использования технологии «ультразвуковой экструзии», при которой в экструзионной линии используется специальная цилиндрическая головка, генерирующая ультразвуковые колебания при осуществлении процесса компаундирования. Под действием колебаний в расплаве материала возникают сдвиговые напряжения, дополнительно облегчающие распределение глины в массе полимера. Несмотря на то что интеркаляционные наноструктуры образуются в наноккомпозитах, полученных как в результате обычного процесса, так и в результате процесса ультразвуковой экструзии, при последнем методе все же получаются материалы с большей степенью распределения частиц, а также с более мелкими размерами элементарных частиц наполнителя и с наличием некоторого количества эксфолиированных слоев. Улучшение качества и степени распределения частиц в массе материале продемонстрировано также Ли и его сотрудниками [67], которые применили при получении композитов аналогичный метод обработки расплава полимера ультразвуковыми колебаниями и использовали для этих целей специальный ультразвуковой генератор.

Ваном и его сотрудниками была проанализирована возможность использования при получении наноккомпозитов на основе ПП и глины метода литья под давлением с динамическим уплотнением. На стадии выдержки под давлением к расплаву наноккомпозита прикладываются сдвиговые напряжения за счет использования специальных поршней с гидравлическим приводом, которые вынуждают расплав перемещаться с определенной частотой в различных направлениях при постепенном затвердевании расплава, которое первоначально происходит вблизи стенки формы, а затем охватывает и центральную часть формируемого изделия (образца). Ученые доказали, что при движении от корки к сердцевине образца степень эксфолиирования частиц наполнителя значительно увеличивается, что объясняется постоянным воздействием на материал сдвиговых напряжений, направленных от внешнего коркового слоя к сердцевине, которое наблюдается на стадии затвердевания расплава композита. Таким образом, полученные результаты также указывают на то, что существует некая критическая величина сдвиговых напряжений, при которой процесс расслоения глины на отдельные пласты осуществляется очень эффективно.

Наконец Като и его сотрудники [69, 70] разработали метод прямого компаундирования, который также можно использовать при получении наноккомпозитов на основе ПП и глины. При предложенном учеными методе глину, которая будет использоваться при получении наноккомпозита, не нужно подвергать предварительной обработке. При подобном методе используется специальный двухшнековый экструдер, в котором шнек оснащается четырьмя отдельными зонами и имеет очень большую величину соотношения длины шнека к его диаметру ($L/D = 77:1$). ПП, МАПП, необработанная глина и соль алкиламмония подаются в экструдер в первой зоне и предварительно перемешиваются. Во второй зоне в материальный цилиндр подается вода, что позволяет перевести глину в суспензию и относительно равномерно распределить ее в массе ПП. После этого вода испаряется в третьей и четвертой зонах экструдера. С помощью этого метода глину можно относительно легко эксфолиировать и равномерно распределить в массе ПП. Кроме того, получаемые таким образом материалы обладают примерно такими же механическими характеристиками, как и наноккомпозиты на основе ПП и глины, полученные обычным методом.

10.5. Характеристика нанокompозитов на основе ПП и глинистых частиц

Структура и свойства нанокompозитов на основе ПП и глины зачастую определяют качество и степень распределения глины в полимерной матрице на наноуровне. В настоящем разделе подробно рассматриваются вопросы структуры и свойств, характерных для нанокompозитов на основе ПП и глины, а также соответствующие механизмы, которые определяют эти свойства и структуру. Поскольку при получении нанокompозитов ПП зачастую смешивается с МАПП, то свойства и структура получаемых нанокompозитов зачастую соотносятся с содержанием в материале именно МАПП, а не гомополимерного ПП.

10.5.1. Микроструктура

Поскольку ПП является частично кристаллизующимся полимером, то наличие в материале распределенной фазы наполнителя (глины) может оказывать существенное влияние на кристаллическую структуру, морфологию и степень ориентации макромолекул в кристаллической фазе ПП. Именно поэтому четкое понимание особенностей микроструктур, формирующихся в нанокompозитах на основе ПП и глины, очень важно для ученого и технолога, поскольку помогает легче прогнозировать и регулировать свойства получаемых материалов.

10.5.1.1. Кристаллическая структура

Изотактический полипропилен (иПП) существует в виде трех кристаллических модификаций — α -, β - и γ -форма. Чжэн и его сотрудники подробно изучили влияние наполнителя (глины) на полиморфизм иПП при различных термомеханических условиях [71]. Ученые определили, что после воздействия сжимающей нагрузки при температуре 200 °C при последующей кристаллизации материала при температуре 120 °C в исходном ПП в значительной степени формируется β -форма кристаллитов. Однако при аналогичных условиях кристаллизации в нанокompозитах на основе этого ПП β -кристаллиты практически не образуются (рис. 10.6). Таким образом, подобный результат свидетельствует о том, что наличие в материале глины существенно препятствует образованию в иПП кристаллов β -формы. Ученые предположили, что наличие в композите глины может существенно увеличивать скорость протекания процесса образования α -кристаллитов, но не влияет на скорость образования кристаллов β -формы. После того как в системе образуется достаточно большое количество крупных α -кристаллитов, рост β -кристаллитов практически полностью прекращается, при этом даже образованные в некоторой степени в таких материалах β -кристаллы являются довольно нестабильными.

Наличие на дифрактограммах, характерных для нанокompозитов на основе ПП и глины, относительно слабого пика (117) $_{\gamma}$ говорит также и о том, что присутствие в системе наполнителя (глины) может стимулировать процесс формирования γ -кристаллитов в ПП матрице. Поскольку γ -кристаллиты ПП нуклеируются на ламелях α -фазы, то тот факт, что наличие в системе глины повышает скорость образования α -кристаллитов, может также свидетельствовать об увеличении возможности

формирования кристаллов γ -формы. Увеличение скорости образования кристаллов γ -формы в наноккомпозитах на основе ПП и глины было доказано также Намом и его сотрудниками; однако ученые предположили, что подобное явление объясняется наличием ограниченного пространства вокруг частичек глины, распределенных в ПП матрице наноккомпозита, а также интеркаляцией цепочек ПП в промежутки между слоями наполнителя, в результате которой существенно уменьшается подвижность полимерных молекул.

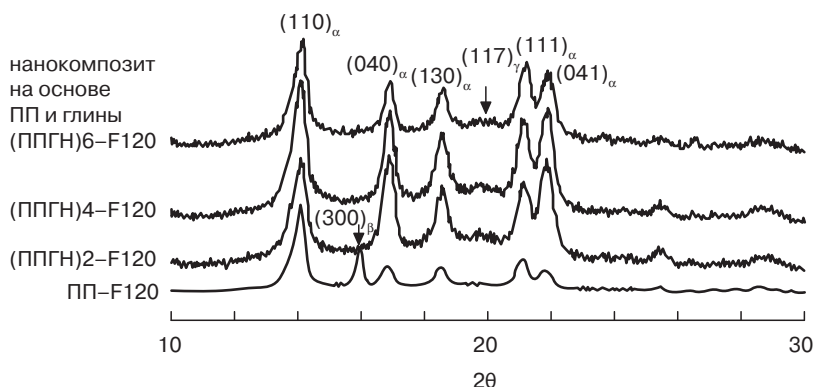


Рис. 10.6. Кривые дифракции рентгеновского излучения, полученные в результате анализа пленочных образцов ПП и наноккомпозитов на основе ПП и глины, при получении которых на горячем прессе осуществлялся процесс изотермической кристаллизации при температуре 120 °C (заимствовано из литературы [71])

10.5.1.2. Морфология кристаллов

На рис. 10.7 представлены типичные сферолитные структуры, характерные для МАПП и наноккомпозитов на основе ПП и глины после осуществления процесса кристаллизации при температуре 130 °C в течение 2 ч. В результате наличия в наноккомпозите глины образующиеся сферолиты имеют меньший размер, а область размещения сферолитов имеет большую ширину. Кроме того, следует отметить, что сферолиты, присутствующие в МАПП, характеризуются положительным двойным лучепреломлением, а сферолиты в образце наноккомпозита на основе ПП и глины — отрицательным двойным лучепреломлением, что объясняется наличием во втором материале намного меньшего количества крестообразных ламелей по сравнению с количеством радиальных ламелей [73].

Результаты исследований методом рассеяния излучения указывают на то, что сферолиты в образцах МАПП имеют форму четырехлистного клевера, в то время как в образцах наноккомпозитов на основе ПП и глины сферолиты имеют размазанную или даже палочкообразную форму (при большем содержании наполнителя), что указывает на то, что в наноккомпозитах на основе ПП и глины образуются менее упорядоченные сферолиты. Так, палочкообразная форма сферолитов объясняется параллельным расположением радиальных первичных ламелей и неупорядоченным расположением крестообразных ламелей [72, 73].

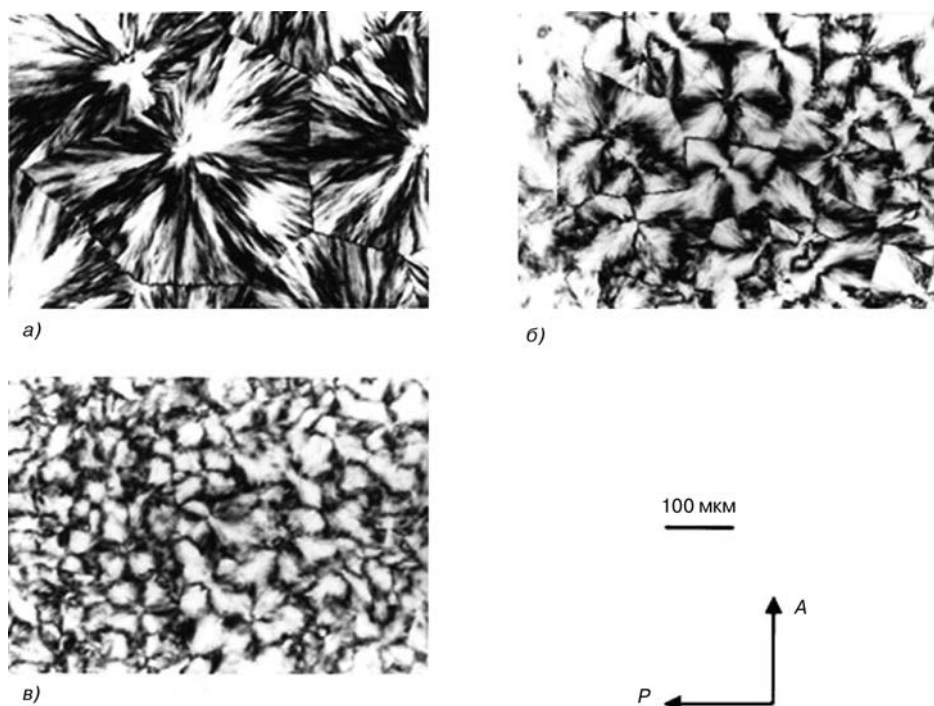


Рис. 10.7. Микроснимки в поляризованном свете образцов МАПП и нанокompозитов на основе ПП и глины (ППГН), при получении которых процесс затвердевания осуществлялся при температуре 130 °С: *а* — МАПП, *б* — ППГН2, *в* — ППГН7,5. Числа в обозначении нанокompозитов указывают на содержание в них наполнителя (глины) в %масс. (заимствовано из литературы [73])

Морфологические параметры структур материалов, измеренные с использованием метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МРРИ), указывают на то, что длинные промежутки и средние значения толщины ламелей в нанокompозитах на основе ПП и глины имеют примерно тот же порядок, что и средние значения толщины и величины корреляционной длины распределенных частиц глины [72]. На основании этих результатов ученые сделали вывод о том, что ламеллярная структура нанокompозитов на основе ПП и глины формируется, в основном, вокруг распределенных частиц наполнителя. Наличие частиц глины между полимерными фибриллами (межфибрилярное пространство) приводит к тому, что в нанокompозите формируются неупорядоченно расположенные сферолиты.

10.5.1.3. Ориентация

Процесс ориентации нанокompозитов на основе ПП и глины при одноосном растяжении образцов материалов был исследован Ку и его сотрудниками [74]. Результаты исследований образцов методами двумерной дифракции рентгеновского излучения (2D РД) и ПЭМ указывают на то, что слои глины с высоким значением характеристического отношения при одноосной вытяжке обычно располагаются параллельно поверхности образца. Кроме того, результаты 2D РД указывают на то, что оси *c* и *a**

кристаллитов ПП имеют бимодальную ориентацию по отношению к направлению течения материала, в то время как оси b ориентируются в направлении толщины исследуемого образца. На рис. 10.8 схематически представлена ориентация частиц глины и кристаллитов ПП в наноккомпозитах на основе ПП и глины.

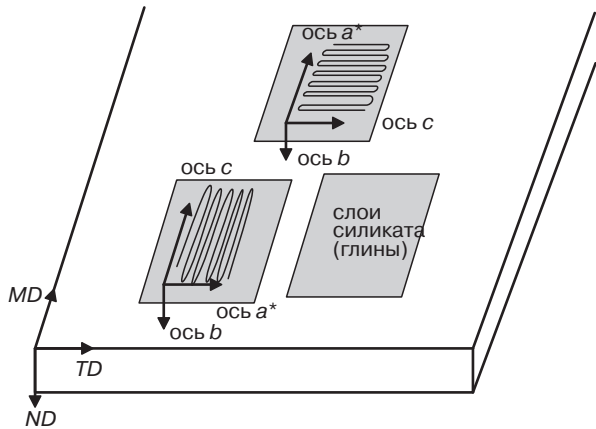


Рис. 10.8. Схематическое изображение ориентации частиц глины и кристаллитов ПП в наноккомпозитах (заимствовано из литературы [74])

10.5.2. Температурные переходы и стабильность

10.5.2.1. Особенности стеклования

В табл. 10.1 представлено сравнение значений температуры стеклования, характерных для наноккомпозита на основе ПП и глины, а также исходных полимеров (ПП и МАПП), полученных в результате исследования образцов материалов методом динамического механического анализа (ДМА) [34]. Небольшое снижение значения $T_{ст}$ наноккомпозита, скорее всего, объясняется несколько более низким значением температуры стеклования МАПП, который использовался при получении наноккомпозита. Наличие в органоглине органических поверхностно-активных частиц также может являться причиной так называемого эффекта пластификации, в результате которого и может наблюдаться некоторое снижение значения $T_{ст}$, характерного для наноккомпозита.

Таблица 10.1. Значения температуры стеклования наноккомпозита на основе ПП и глины (содержание наполнителя 5 %масс.) и соответствующих полимерных материалов, использованных в композите в качестве матрицы

Образец	ПП	МАПП	Наноккомпозит на основе ПП и глины (ППГН)
$T_{ст}, ^\circ C^1$	13	10	8

¹ Значение рассчитано по пику на кривой зависимости $\lg \delta$ от температуры, полученной методом динамического механического анализа (ДМА).

Заимствовано из литературы [34].

10.5.2.2. Особенности кристаллизации и плавления

Результаты изучения процесса изотермической кристаллизации методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [75] указывают на то, что наличие в материале глины может существенно уменьшать продолжительность процесса кристаллизации ПП. Учитывая также данные, полученные в результате исследования образцов методом оптической микроскопии в поляризованном свете, ученые сделали вывод о том, что частички глины увеличивают скорость кристаллизации полимерной матрицы, поскольку они могут выступать в качестве гетерогенных центров нуклеации по отношению к кристаллитам ПП [73, 75].

Ким и его сотрудники [76] исследовали влияние содержания глины на значение температуры плавления ($T_{пл}$) МАПП. Ученые определили, что значение $T_{пл}$, характерное для МАПП, практически не зависит от содержания в нанокompозите глины, они же установили, что композит на основе ПП и глины с разделенными фазами (микрокомпозит), а также эксфолиированный нанокompозит на основе ПП и глины характеризуются практически одинаковыми значениями температуры плавления. Аналогичные результаты были получены также Майти и его сотрудниками, которые по кривым Хоффмана–Уикса доказали отсутствие различия в значениях равновесной температуры плавления, характерных для МАПП и нанокompозитов на основе ПП и глины [73].

10.5.3. Механические свойства

10.5.3.1. Свойства материалов при растяжении и изгибе

Нанокompозиты на основе ПП и глины характеризуются существенно улучшенной жесткостью и прочностью даже при относительно невысоком содержании в них глины (не более 5 %масс.). Подобное преимущество нанокompозитов на основе ПП и глины по сравнению со многими другими традиционными композитами является наиболее существенным, поскольку оно еще раз подтверждает, что улучшение механических свойств материалов возможно даже без существенного увеличения плотности материала. Так, например, значения модуля упругости при растяжении и изгибе, характерные для нанокompозита на основе ПП и глины с содержанием наполнителя 4 %масс., сопоставимы со значениями соответствующих показателей, характерными для ПП, наполненного тальком с содержанием наполнителя 20 %масс. [77]. Однако в результате измерения значений насыпной плотности было определено, что некоторый объем нанокompозита на основе ПП и глины имеет на 12% меньшую массу по сравнению с таким же объемом ПП, наполненного тальком. Кроме того, характеристики нанокompозитов на основе ПП и глины при улучшении «целевых» свойств материалов обычно не ухудшаются, в отличие от многих традиционных наполненных систем. Так, например, при введении в ПП талька может увеличиваться значение модуля упругости материала, однако одновременно наблюдается и уменьшение значений предела текучести и предела прочности при изгибе. С другой стороны, в нанокompозитах на основе ПП и глины увеличение значения модуля упругости сопровождается увеличением значения предела текучести и предела прочности при изгибе [78], а значение относительного удлинения при разрыве уменьшается в незначительной степени [18].

Эффективность использования наноглины в качестве армирующего агента в наноккомпозитах на основе ПП и глины зависит, в основном, от степени распределения наполнителя в полимерной матрице, а также от интенсивности межфазного взаимодействия между частицами глины и полимерной матрицей. При увеличении степени расслоения глины повышается и величина характеристического отношения, а также площадь границы раздела распределенной фазы наполнителя, что позволяет более эффективно передавать внутренние напряжения от полимерной матрицы к частичкам глины. Из-за наличия подобной взаимосвязи между степенью распределения частиц наполнителя и механическими свойствами материалов механические характеристики наноккомпозитов на основе ПП и глины в значительной степени зависят от типа и количества ПАВ, используемого для модифицирования поверхности глины, от типа и количества используемого компатибилизатора, а также от параметров применяемого при получении наноккомпозитов процесса переработки.

Райхерт и его сотрудники [6] тщательно изучили влияние длины цепочки алкильного заместителя аммониевых катионов, находящихся в прослойке между пластинами наполнителя, на механические свойства наноккомпозитов на основе ПП и глины при растяжении. Данные, представленные на рис. 10.9, указывают на то, что при увеличении количества атомов углерода в цепочке заместителя с 8 до 12 наблюдается довольно резкое увеличение значений модуля упругости Юнга и предела текучести, характерных для наноккомпозитов на основе ПП и глины. Подобное резкое увеличение указанных характеристик объясняется достижением определенной длины цепочки алкильного заместителя, необходимой для обеспечения высокой эффективности модифицирования поверхности глины, а следовательно, и высокой степени распределения наполнителя в наноккомпозите (раздел 10.4.1.1). Однако введение в материал чрезмерного количества ПАВ оказывается негативное воздействие на механические характеристики наноккомпозита, что объясняется пластифицирующим действием цепочек ПАВ по отношению к полимерной матрице. При удалении избытка модификатора из материала методом экстракции с использованием прибора Сокслета происходит некоторое увеличение значений модуля упругости материала при изгибе [79].

Введение в материал компатибилизатора оказывает также существенное влияние на механические характеристики наноккомпозита на основе ПП и глины. В случае отсутствия компатибилизатора увеличение значений модуля упругости Юнга и предела текучести происходит в значительно меньшей степени (рис. 10.9). Введение в материал компатибилизаторов позволяет существенно улучшить интенсивность взаимодействия между ПП матрицей и органоглиной на границе раздела фаз. В результате этого существенно улучшается качество распределения наполнителя и повышается прочность связи органоглины и полимерной матрицы, что приводит к существенному увеличению соответствующих значений модуля упругости и предела текучести материала [6, 52, 80]. Степень увеличения механических характеристик, достигаемая за счет введения в материал компатибилизаторов, зависит также от химического строения молекул компатибилизатора. При использовании МАПП с низким значением молекулярной массы и высоким содержанием МА обычно не достигается существенного эффекта, поскольку вводимый модификатор характеризуется более низкими значениями показателей механических свойств, более низкой термостойкостью (в условиях процесса переработки), а также относительно невысокой совместимостью с ПП матрицей. С другой стороны,

за счет использования высокомолекулярного МАПП удается значительно улучшить механические свойства при растяжении и изгибе наноккомпозитов на основе ПП и глины [81], что объясняется высоким значением молекулярной массы и повышенной термостойкостью привитого ПП, а также хорошей его совместимостью как с исходным ПП, так и с органоглиной, в результате чего на границе раздела фаз обеспечивается более интенсивное взаимодействие между компонентами [81, 82]. Тем не менее, необходимо очень тщательно контролировать и регулировать количество вводимого в композицию МАПП, поскольку для обеспечения интенсивного взаимодействия между ПП и органоглиной в материале должно содержаться достаточное количество компатибилизатора (МАПП), однако наличие в системе избыточного количества МАПП может привести к некоторому ухудшению свойств наноккомпозита на основе ПП и глины. Сюй и его сотрудники доказали, что максимальные значения предела прочности при растяжении достигаются в том случае, если в наноккомпозите содержится 10 %масс. МАПП [83].

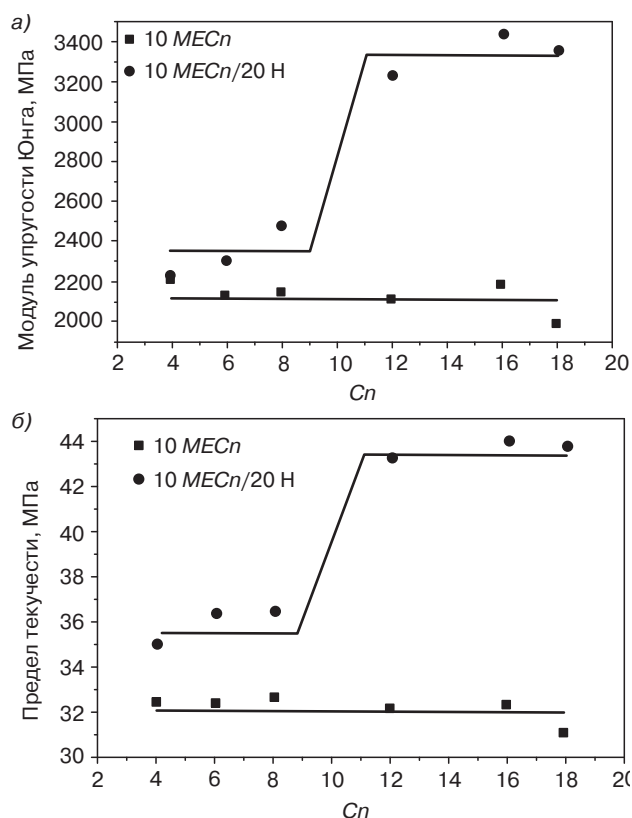


Рис. 10.9. Зависимость значений модуля упругости Юнга (а) и предела текучести (б) от длины алкильного заместителя аммониевых катионов, располагающихся в промежутках между слоями наполнителя (C_n , где n — количество атомов углерода в цепочке алкильного заместителя). На графиках представлено сравнение характеристик наноккомпозитов, полученных в условиях отсутствия или наличия в материале 20 %масс. компатибилизатора *Hostaprimе HC5* (использована аббревиатура 20H) (заимствовано из литературы [6])

На механические свойства наноккомпозитов на основе ПП и глины можно также в некоторой степени повлиять за счет изменения параметров процесса переработки. Наибольшие значения модуля упругости при растяжении и изгибе достигаются в случае использования при процессе компаундирования в расплаве наибольших значений скорости вращения шнека (т. е. при максимальных значениях скорости сдвига) и наименьших значениях температуры материального цилиндра [52]. Кроме того, предел прочности и модуль упругости при растяжении, характерные для наноккомпозитов на основе ПП и глины, полученных за счет приготовления промежуточных суперконцентратов или термокинетических смесей, обычно имеют более высокие значения по сравнению со значениями указанных параметров, характерными для наноккомпозитов, полученных традиционным методом одностадийного компаундирования в экструдере, что объясняется увеличением степени распределения частиц наполнителя при первом методе [57, 81].

Помимо этого, дополнительное увеличение механических характеристик наноккомпозитов на основе ПП и глины может достигаться за счет улучшения адгезии между полимерной матрицей и наполнителем. Если функциональные группы МА присоединяются к молекулярной цепочке ПП, то достигается более значительное увеличение механических свойств материала при растяжении (по сравнению с наноккомпозитами на основе ПП и аналогичного количества глины). Модифицированные цепочки ПП способны более эффективно передавать внутренние напряжения от полимерной матрицы к частичкам глины [18]. Более значительное увеличение модуля упругости Юнга и предела текучести также наблюдается в случае получения наноккомпозита на основе ПП и глины, в котором гидроксильные группы, содержащиеся в глине, замещаются на неполярные органические силановые заместители [20]. Введение в состав молекул силановых групп позволяет не только уменьшить степень взаимодействия между пластинами глины, но и увеличить степень взаимодействия между полимерными цепочками и слоями наполнителя, в результате чего удастся достигнуть более высокой степени распределения глины в полимерной матрице, а следовательно, и более значительного улучшения механических свойств материала при растяжении.

10.5.3.2. Ударная вязкость и стойкость к растрескиванию

Ученые доказали, что введение в ПП небольшого количества наноглины (0,5–2 % масс.) позволяет в некоторой степени увеличить ударную вязкость материала [84, 85]. Модести и его сотрудники [52] предположили, что эксфолиированные и интеркалированные слои глины способны препятствовать распространению трещин при воздействии на образец материала ударной нагрузки. При воздействии на образец ударной нагрузки энергия удара может рассеиваться эксфолиированными и интеркалированными слоями глины, поскольку наполнитель характеризуется более высокими значениями предела прочности и модуля упругости по сравнению с полимерной матрицей. Подобный эффект проявляется в еще большей степени в случае увеличения интенсивности взаимодействия между наполнителем и полимерной матрицей. Однако при дальнейшем увеличении содержания глины в наноккомпозите наблюдается уменьшение значения ударной вязкости, что, возможно, объясняется формированием агломератов из частичек глины или уменьшением степени интеркаляции частичек наполнителя. Кристаллическая морфология наноккомпозитов на основе ПП и глины также может в некоторой

степени влиять на ударную вязкость материала. Свобода и его сотрудники зафиксировали уменьшение значений ударной вязкости нанокompозитов на основе ПП и глины, в которых наполнитель был в достаточной степени распределен по всему объему полимерной матрицы, а сферолиты обладали примерно одинаковым размером. С другой стороны, в системах с несколько меньшей степенью распределения частиц наполнителя по объему полимерной матрицы наблюдалось некоторое увеличение значений ударной вязкости, что объясняется уменьшением размеров образующихся в таких материалах сферолитов [82]. Следует отметить, что пока в этой сфере остается очень много вопросов. Ученым предстоит провести еще ряд исследований, по результатам которых можно будет определить порядок размеров сферолитов, позволяющий добиться улучшения характеристик наполнителя, а также определить влияние кристаллической морфологии нанокompозитов на основе ПП и глины на величину ударной вязкости этих материалов.

Чэнь и его сотрудники [86, 87] в своей работе описали одновременное увеличение предела прочности при растяжении, модуля упругости и сопротивления хрупкому разрушению нанокompозитов на основе ПП и глины, содержащих 2,5 %масс. наполнителя. При дальнейшем увеличении содержания глины происходит только некоторое увеличение жесткости и прочности материала при снижении сопротивления хрупкому разрушению. Особенности интегральной кривой зависимости сопротивления хрупкому разрушению от размера зоны пластичности указывает на то, что увеличение сопротивления хрупкому разрушению МАПП, армированного глиной, объясняется увеличением зоны пластичности, которое обеспечивается пластической деформацией армированной полимерной матрицы. Данные о разрушении образцов под действием изгибающей нагрузки подтверждаются также результатами исследований зоны деформации критически нагруженного фронта трещины, проведенных методом ПЭМ, а также результатами исследований методом МРРИ деформированных образцов, согласно которым образцы нанокompозитов на основе ПП и глины с содержанием наполнителя 2,5 %масс. характеризуются наибольшей степенью экваториального рассеяния (мера степени концентрирования трещин и пустот в полимерной матрице). При дальнейшем увеличении содержания наполнителя (более 2,5 %масс.) степень рассеяния излучения уменьшается, а следовательно, уменьшается степень пластичности полимерной матрицы и сопротивление материала хрупкому разрушению. Таким образом, представленные учеными результаты свидетельствуют о том, что наноглины повышают сопротивление разрушению и прочность ПП матрицы за счет изменения механизма рассеяния энергии в области вершины распространяющейся трещины.

В результате проведения ряда исследований и анализов, ученые получили ценную информацию об удельной работе разрушения (УРР). На основании этой информации Бюро и его сотрудники [80] определили, что сопротивление материала хрупкому разрушению, а также характеристики поверхности разрушения образцов нанокompозитов на основе ПП и глины в значительной степени зависят от степени распределения наполнителя в нанокompозите на микроскопическом уровне. Ученые определили, что частички глины микронного размера выступают в качестве центров образования пустот внутри ПП матрицы, в результате чего увеличивается степень образования пустот, ограничивается рост размеров пустот, повышается скорость объединения пустот, а также повышается интенсивность процессов фибрилляции. В результате этого не только уменьшается сопротивление материала хрупкому разрушению (по сравнению

с исходным ПП), но также и увеличивается степень рассеяния энергии пластической деформации. При введении в наноккомпозиты на основе ПП и глины, полученные методом одностадийного компаундирования, компатибилизатора (МАПП) наблюдается некоторое улучшение сопротивления материала хрупкому разрушению по сравнению с наноккомпозитом, в который компатибилизатор не был введен, а также увеличение степени рассеяния энергии пластической деформации. Результаты исследований указывают на то, что при использовании в наноккомпозите компатибилизатора достигается довольно интенсивное соединение частиц. При предварительном компаундировании в ПП частичек глины удастся достичь различной степени распределения наполнителя по объему полимерной матрицы (на микроскопическом уровне), а следовательно, достигается также и очень большая плотность частиц на поверхности материала по сравнению с наноккомпозитами на основе ПП и глины, полученными в результате традиционного одностадийного процесса компаундирования. По такому показателю, как сопротивление хрупкому разрушению, наноккомпозиты на основе ПП и глины мало чем отличаются от исходного, ненаполненного ПП, но существенно превосходят наноккомпозиты, полученные в результате одностадийного процесса. Ученые предположили, что очень высокое значение плотности частиц на поверхности материала приводит к увеличению интенсивности процесса образования пустот по сравнению с исходным ПП, однако все же не в такой степени, как в наноккомпозитах, полученных в результате одностадийного процесса. Именно поэтому предполагается, что существенное увеличение количества частиц с высокой степенью адгезии по отношению к полимерной матрице в наноккомпозитах на основе ПП и глины приводит также и к интенсификации процессов образования пустот и дальнейшей фибрилляции, что, возможно, и является основной причиной увеличения сопротивления хрупкому разрушению подобных наноккомпозитов.

Однако в некоторых работах ученые отмечают снижение величины ударной вязкости ПП при введении в него глины. Подобное явление объясняется деструкцией органических модификаторов глины [81] или высоким содержанием в материале компатибилизатора (МАПП) [6, 57]. При высоком содержании МАПП процесс свободнорадикального прививания ангидрида сопровождается процессами разрыва цепи, в результате чего образуется низкомолекулярный МАПП. При высоком содержании подобных олигомеров может наблюдаться существенное снижение значений ударной вязкости материала. При высоком содержании МА может наблюдаться также несовместимость компонентов наноккомпозитов, что также может приводить к некоторому уменьшению значений ударной вязкости. Таким образом, ученые пока не пришли к единому мнению о влиянии глины на величину ударной вязкости ПП, а результаты исследований зачастую довольно противоречивы, поэтому в будущем необходимо провести еще целый ряд исследований, направленных на улучшение понимания механизмов микродеформации и хрупкого разрушения в образцах наноккомпозитах на основе ПП и глины.

В большинстве случаев на практике необходимо достичь определенного оптимального баланса между жесткостью материала и его стойкостью к хрупкому разрушению. Для улучшения ударной вязкости и сопротивления хрупкому разрушению наноккомпозитов на основе ПП и глины ученые провели ряд исследований, в которых попытались дополнительно вводить в материалы различные эластомеры, такие как сополимер этилена и октена (ПОЭ), [88–90] стирол-бутадиен-стирольный каучук

(СБС, блок-сополимер стирола и бутадиена, СКС, синтетический каучук стирольный) [91] и МАСБС [92].

10.5.4. Термомеханические характеристики

10.5.4.1. Термодинамические механические свойства

Термомеханические характеристики полимерных материалов обычно исследуются методом динамического механического анализа (ДМА). При DMA производится измерение зависимости реакции (деформации) материала, подверженного воздействию циклической нагрузки, от температуры. Методом DMA можно измерить три важных параметра материала: динамический модуль упругости (E'), характеризующий степень упругой реакции на внешнюю нагрузку, модуль динамических потерь (E''), который характеризует степень пластической реакции на внешнюю нагрузку, а также тангенс угла потерь ($\tan \delta$), который фактически представляет собой отношение двух указанных модулей (E''/E'). Так, особый интерес вызывает значение динамического модуля упругости, поскольку жесткость полимера в значительной степени зависит от величины E' .

Кавасуми и его сотрудниками [34] (рис. 10.10) были проанализированы динамические механические характеристики нанокмпозитов на основе ПП и глины, полученных за счет использования в качестве полимерной матрицы МАПП с различным содержанием остатков ангидридных групп (МАПП-1001, кислотное число = 26 ммоль КОН/г; МАПП-1010, кислотное число = 52 ммоль КОН/г). В табл. 10.2 представлены некоторые значения динамического модуля упругости нанокмпозитов на основе ПП и глины, а также некоторых других материалов при различных значениях температуры.

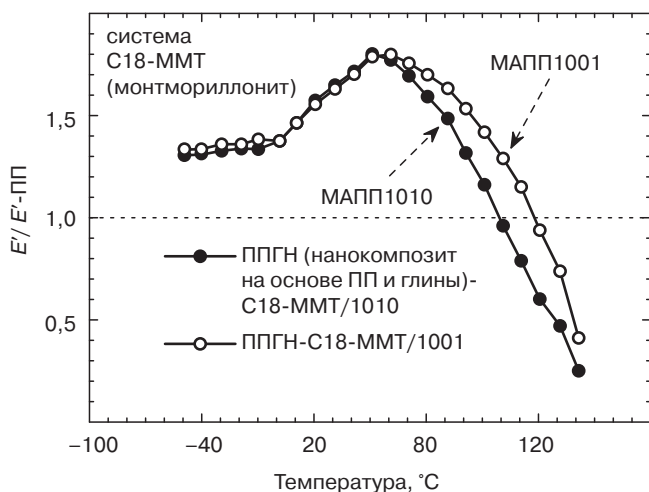


Рис. 10.10. Зависимость отношения динамического модуля упругости нанокмпозитов на основе ПП и глины (ППГН) к динамическому модулю упругости ПП ($E'/E'-\text{ПП}$) от температуры. ППГН-С18-ММТ/1001 и ППГН-С18-ММТ/1010 — это нанокмпозиты, в которых в качестве компатибилизатора использованы МАПП-1001 и МАПП-1010 соответственно. В качестве органоглины в работе использован ММТ, модифицированный стеариламмониевым соединением (С18-ММТ) (заимствовано из литературы [34])

Таблица 10.2. Значения динамического модуля упругости наноккомпозитов на основе ПП и глины (ППГН), а также некоторых других материалов при различных значениях температуры (содержание неорганических компонентов в наноккомпозитах составляет 5 %масс.)

Образцы	Динамический модуль упругости ¹		
	–40 °С	20 °С	80 °С
ППГН-С18-ММТ/1010	5,15 (1,31)	3,12 (1,58)	1,03 (1,59)
ППГН-С18-ММТ/1001	5,26 (1,34)	3,09 (1,56)	1,10 (1,70)
ПП/С18-ММТ	4,50 (1,15)	2,36 (1,19)	0,82 (1,26)
МАПП-1010	3,92 (1,00)	1,99 (1,01)	0,60 (0,92)
МАПП-1001	4,04 (1,03)	2,02 (1,02)	0,55 (0,85)
ПП	3,92	1,98	0,65

¹ Значения, указанные в скобках, получены в результате деления значения динамического модуля упругости материала на значение этого параметра, характерное для ПП (E' -ПП), ГПа. Заимствовано из литературы [34].

Ученые определили, что при температурах ниже 120 °С значения динамического модуля упругости ППГН-С18-ММТ/1010 превышают значения этого параметра, характерные для ПП, а значения динамического модуля упругости ППГН-С18-ММТ/1001 превышают значения этого параметра, характерные для ПП, при температуре ниже 140 °С. Более низкие значения динамического модуля упругости, свойственные наноккомпозитам при более высоких температурах, объясняется тем, что МАПП характеризуется более низким значением температуры размягчения по сравнению с ПП. Кроме того, ученые определили, что при температурах ниже $T_{ст}$ (~10 °С) значение модуля упругости увеличивается чуть в меньшей степени (примерно в 1,3 раза по сравнению со значением, характерным для ПП), чем при температурах выше $T_{ст}$ (примерно в 1,6–1,7 раза по сравнению со значением, характерным для ПП). При температурах выше $T_{ст}$ аморфная часть полимерной матрицы начинает размягчаться, в результате чего армирующее действие частичек глины становится еще более очевидным. Так, при температурах выше 60 °С значения модуля упругости ППГН-С18-ММТ/1001 превышают значения этого параметра, характерные для ППГН-С18-ММТ/1010. МАПП-1001 имеет несколько более высокое значение температуры размягчения по сравнению с МАПП-1010, а также в полимерной матрице МАПП-1001 частицы глины распределяются чуть лучше вследствие того, что этот полимер характеризуется более высокой совместимостью с ПП.

Кроме того, Майти и его сотрудники [73] тщательно проанализировали влияние содержания глины и величины температуры кристаллизации ($T_{кр}$) на динамические механические свойства наноккомпозитов. Так, сравнивались степени изменения значений динамического модуля упругости наноккомпозитов на основе ПП и глины (ППГН), кристаллизованных при двух крайних значениях температуры – 70 и 130 °С (табл. 10.3). Проанализировав информацию, представленную в табл. 10.3, можно сделать вывод о том, что при увеличении содержания в наноккомпозите глины повышаются также и значения динамического модуля упругости материала. Еще более интересным оказывается то, что согласно информации, представленной в табл. 10.3, в ряду ППГН2 < ППГН7,5 < ППГН4 увеличивается степень влияния значений температуры

кристаллизации на величину динамического модуля упругости материала. Подобное явление объясняется разницей значений степени интеркаляции, которые наблюдаются в нанокompозитах на основе ПП и глины в течение процесса кристаллизации. В случае ППГН2 более низкое значение динамического модуля упругости образцов, кристаллизованных при температуре 130 °С, объясняется снижением степени интеркаляции, которая достигается при температуре 130 °С, по сравнению со значениями степени интеркаляции, которые достигаются при температуре 70 °С. С другой стороны, в диапазоне температур от 70 до 130 °С наблюдается некоторое увеличение степени интеркаляции в нанокompозитах ППГН4 и ППГН7,5. Так, при температуре 130 °С наблюдается намного более высокая эффективность процесса интеркаляции в образцах ППГН4 по сравнению с образцами ППГН7,5, что позволяет объяснить тот факт, что значение динамического модуля упругости первого материала в диапазоне температур от $T_{кр} = 70$ до 130 °С увеличивается в большей степени, чем значение модуля второго нанокompозита. Степень кристалличности не рассматривается как фактор, который может приводить к увеличению значений модуля упругости при температуре 130 °С, поскольку степень кристалличности МАПП и ППГН4 увеличивается примерно в одинаковой степени.

Таблица 10.3. Значения динамического модуля упругости образцов МАПП и нанокompозитов на основе ПП и глины (ППГН), кристаллизованных при температурах 70 и 130 °С, измеренные при температуре 50 °С (числа, указанные после аббревиатуры ППГН, означают содержание глины в нанокompозите в %масс.)

Система	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	Динамический модуль упругости, ГПа	Степень увеличения значения, %
МАПП	70	0,292	9,9
	130	0,321	
ППГН2	70	0,479	–6,1
	130	0,450	
ППГН4	70	0,516	30,6
	130	0,674	
ППГН7,5	70	0,749	13,3
	130	0,849	

Заимствовано из литературы [73].

Еще одна причина некоторого увеличения значения модуля упругости при температуре 130 °С состоит в том, что распределенные в полимерной матрице частички глины при указанной температуре выделяются в межсферолитное пространство, что объясняется более низким значением скорости кристаллизации ПП при подобной температуре. Поскольку модуль упругости частично кристаллизующихся полимеров определяется жесткостью материала в межкристаллических областях, то за счет увеличения концентрации частичек глины в межсферолитном пространстве динамический модуль упругости образцов нанокompозитов на основе ПП и глины, кристаллизованных при температуре 130 °С, также может увеличиваться в несколько большей степени.

10.5.4.2. Температура тепловой деформации

Температура тепловой деформации (*HDT*) полимерного материала представляет собой температуру, при которой образец материала начинает произвольным образом деформироваться под действием постоянной по величине нагрузки. Значение температуры тепловой деформации является одной из важнейших характеристик материала, поскольку она определяет способность материалы выдерживать определенную нагрузку при повышенных температурах. Ученые определили, что при введении в ПП глины наблюдается некоторое увеличение значений температуры тепловой деформации (табл. 10.4) [18]. Согласно информации, представленной в табл. 10.4, в зависимости от типа глины значения температуры тепловой деформации наноккомпозитов могут существенно изменяться. Это говорит о том, что степень увеличения значения температуры тепловой деформации наноккомпозитов на основе ПП и глины определяется степенью распределения наполнителя в полимерной матрице. Увеличение значения температуры тепловой деформации объясняется улучшением механических характеристик и устойчивости наноккомпозитов, поскольку увеличения значений температуры плавления наноккомпозитов в этом случае не происходит. Кроме того, следует отметить, что увеличение значения температуры тепловой деформации наноккомпозитов на основе ПП и глины чрезвычайно важно, поскольку за счет осуществления процессов химической модификации материала или армирования с использованием обычных наполнителей добиться аналогичного увеличения температуры тепловой деформации очень трудно [18].

Таблица 10.4. Значения температуры тепловой деформации наноккомпозитов на основе ПП и глины, а также исходного ПП

Содержание органической глины, %масс.	Температура тепловой деформации, °С	
	ПП/ф-ММТ ¹	ПП/алкил-ММТ
0 (исходный ПП)	109±3	109±3
3	144±5	130±7 ²
6	152±5	141±7 ³
9	153±5	

¹ Наноккомпозиты на основе ПП и глины, в которых в качестве глины используется ММТ, обработанный смесью гидрированных и фторированных алкилсодержащих ПАВ; ², переработанные на экструдере наноккомпозиты на основе ПП и глины, в которых в качестве глины используется ММТ, обработанный октадециламмонием; ³ переработанные в смесителе с двумя смесительными головками наноккомпозиты на основе ПП и глины, в которых в качестве глины используется ММТ, обработанный диметилдиоктадециламмонием.

10.5.5. Реологические характеристики

Очень важным для технолога является четкое понимание реологических характеристик наноккомпозитов на основе ПП и глины, поскольку тогда технолог может легче

и правильное регулировать параметры процесса переработки материала в расплаве. Кроме того, реологические характеристики нанокмпозитов на основе ПП и глины могут открывать некоторые особенности мезоструктуры нанокмпозитов.

Соломон и его сотрудники осуществили линейные и нелинейные изменения реологических характеристик нанокмпозитов на основе ПП и глины в расплавленном состоянии [93]. В результате сравнения линейной вязкоупругой реакции нанокмпозитов на основе ПП и глины, а также исходных МАПП ученые сделали вывод о том, что за счет введения в материал глины существенное влияние оказывается на значения динамического модуля упругости (G') и модуля динамических потерь (G''), особенно при низких значениях частоты. Так, ученые отмечают существенное увеличение значений G' и G'' , характерных для нанокмпозитов на основе ПП и глины, по сравнению со значениями, характерными для МАПП. Кроме того, в нанокмпозитах на основе ПП и глины с содержанием наполнителя 2 %масс. практически не наблюдается предела линейного вязкоупругого поведения. Изменение особенностей вязкоупругого поведения материала с поведения, характерного для жидкого исходного полимера (т. е. $G' \propto \omega_2$ и $G'' \propto \omega_1$), на поведение, характерное для твердого нанокмпозита на основе ПП и глины (т. е. G' и $G'' \propto \omega_0$) объясняется образованием перколяционной сетчатой структуры слоев глины. Подобное реологическое поведение нанокмпозитов на основе ПП и глины, которое обычно характерно для твердых материалов, было тщательно проанализировано Галгали и его сотрудниками [94]. Приблизительно равные значения энергии активации течения, полученные как для МАПП, так и для нанокмпозитов на основе ПП и глины, еще раз доказывают, что поведение материала, характерное для твердых материалов, объясняется наличием довольно интенсивного фрикционного взаимодействия между слоями глины выше перколяционного предела, а не ограничением подвижности полимерных цепочек, располагающихся между слоями глины [94].

Особенности нелинейного динамического поведения нанокмпозитов на основе ПП и глины (см. рис. 10.10) указывают на то, что при увеличении содержания в материале глины наблюдается монотонное увеличение значений вязкости нанокмпозитов при низких значениях скорости сдвига. Однако при высоких значениях скорости сдвига наблюдается значительное уменьшение величины вязкости под действием деформации сдвига, особенно при высоком содержании в материале наполнителя. Подобное явление объясняется разрушением сетчатой структуры в глине под действием сдвиговых напряжений. Аналогичное явление наблюдали Гу и его сотрудники [95], которые доказали, что при низких значениях скорости сдвига введение в материал дополнительного количества глины приводит к существенному увеличению вязкости материала; однако при высоких значениях скорости сдвига значения вязкости нанокмпозитов на основе ПП и глины становятся сопоставимы со значениями, характерными для исходного МАПП, а в некоторых случаях даже меньше их, что объясняется явлением уменьшения величины вязкости под действием сдвиговых напряжений. Особенности реологического поведения нанокмпозитов на основе ПП и глины указывают на то, что за счет введения в материал наполнителя можно существенно улучшить механические характеристики ПП без существенного ухудшения перерабатываемости материала.

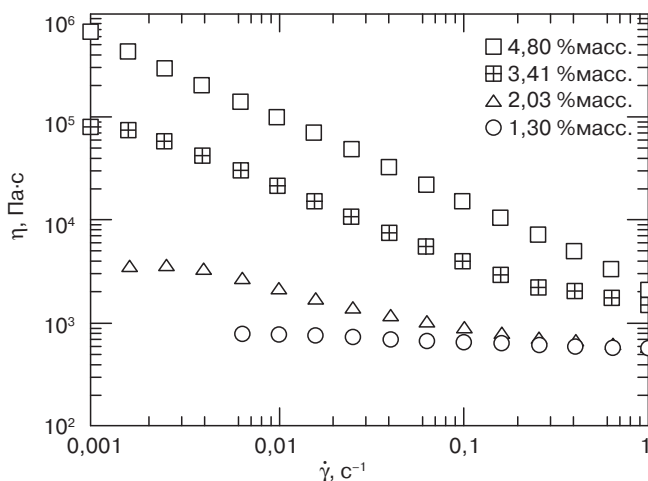


Рис. 10.11. Зависимость установившейся вязкости наноккомпозитов на основе ПП и глины от величины скорости сдвига при различном содержании глины в материале. Измерения проводились при температуре 180 °С (заимствовано из литературы [93])

10.5.6. Другие свойства

10.5.6.1. Огнестойкость (горючесть)

Сам по себе ПП горит довольно быстро, при этом практически не выделяется дыма, а на материале не образуется слоя сажи, так как ПП имеет полностью алифатическую углеводородную структуру. Учеными было доказано, что за счет введения в ПП глины удается в некоторой степени повысить огнестойкость материала. На рис. 10.12 представлены кривые зависимости скорости уменьшения массы образцов исходного МАПП и наноккомпозитов на основе ПП и глины с содержанием наполнителя 2 и 4 %масс., которые подвергались горению в определенных регулируемых условиях. Представленные результаты получены с помощью конического калориметра [96]. Так, например, горючесть наноккомпозита на основе ПП и глины с содержанием наполнителя 4 %масс. снижается примерно на 75% по сравнению с горючестью исходного МАПП. Повышение огнестойкости наноккомпозитов объясняется образованием на поверхности материала обугленного слоя, который формируется на внешней поверхности образца при его горении. В поверхностном обугленном слое содержится достаточно большое количество частичек глины, а следовательно, подобный слой выступает в качестве эффективного теплоизоляционного слоя, а также в качестве барьерного слоя, который существенно уменьшает скорость диффузии кислорода к зоне горения и диффузии летучих продуктов горения из этой зоны.

Дзанетти и его сотрудники [97] также исследовали процессы горения наноккомпозитов на основе ПП и глины, в которые были введены традиционные парофазные антипирены (АПР), такие как декабромодифенилоксид (ДБ) и триоксид сурьмы (ТОС). Ученые определили, что при введении в наноккомпозит декабромодифенилоксида и/или триоксида сурьмы может достигаться синергетический эффект, который

не достигается при введении антипиренов в исходный полимерный материал при аналогичных условиях испытаний.

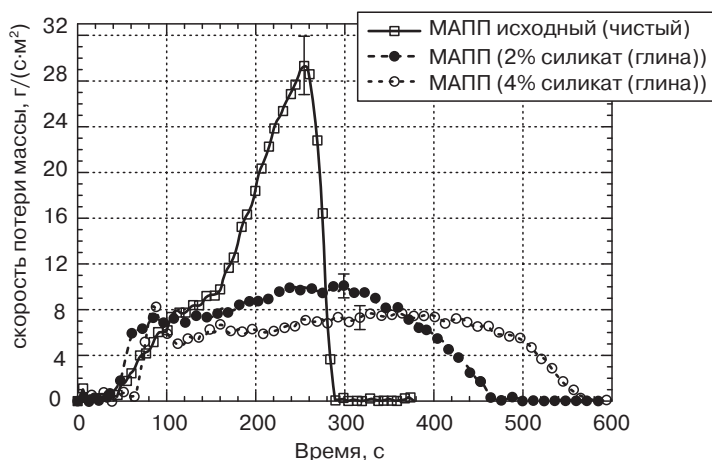


Рис. 10.12. Кривые потери массы исходного МАПП и нанокompозитов на основе ПП и глины с содержанием наполнителя 2 и 4 %масс., полученные в результате исследований на горючесть, проведенных на коническом калориметре (заимствовано из литературы [96])

10.5.6.2. Барьерные свойства

Распределение частичек глины по объему ПП матрицы приводит к некоторому снижению коэффициента проницаемости материала по отношению к газам и водяным парам. При содержании в нанокompозите 6 %масс. глины значение коэффициента проницаемости кислорода снижается примерно на 24%, а значение коэффициента проницаемости диоксида углерода — на 47% [98]. Подобное явление объясняется тем, что при введении в полимерную матрицу частиц наполнителя существенно усложняется траектория, вдоль которой будут перемещаться диффундирующие молекулы, поскольку в большинстве случаев молекулы не могут перемещаться напрямую через слои (пласты) глины. Поскольку ПП и так характеризуется довольно низким значением коэффициента проницаемости водяных паров, то за счет введения в материал в качестве наполнителя глины удастся достичь несколько меньшей степени снижения значения этого коэффициента по сравнению со значениями коэффициента проницаемости кислорода и диоксида углерода.

10.6. Области применения нанокompозитов на основе ПП и глинистых частиц

Уникальное сочетание свойств, присущих нанокompозитам на основе ПП и глины, позволило широко использовать их в производстве автозапчастей. Более высокая

стоимость наноккомпозитов на основе ПП и глины в полной мере компенсируется тем, что эти материалы обладают существенно более низкой плотностью, а, значит, при их использовании можно существенно сокращать массу транспортных средств. Кроме того, подобные материалы характеризуются хорошей перерабатываемостью и высокими эксплуатационными свойствами, что также позволяет переработчикам добиваться определенного экономического эффекта. Компания *General Motors* в 2002 г. впервые представила широкой общественности изготовленные в промышленных масштабах из наноккомпозитов на основе ПП и глины детали автомобилей, в частности пороги минивэнов *GMC Safari* и *Chevrolet Astro*. В январе 2004 г. компания *General Motors* увеличила объем использования наноккомпозитов на основе ПП и глины — начала изготавливать боковые молдинги автомобилей *Chevrolet Impala* 2004 года выпуска. Кроме того, компания запланировала и в дальнейшем увеличивать номенклатуру изделий, которые будут изготавливаться из наноккомпозитов на основе ПП и глины, и планирует получать из подобных материалов такие детали, как наружная облицовка, элементы внутренней отделки автомобилей, а также другие элементы отделки транспортных средств [99].

Кроме того, наноккомпозиты на основе ПП и глины используются при производстве огнестойкой изоляции кабелей и проводов, корпусов различных электрических устройств и приборов. Несмотря на то что наличие в материале глины может в некоторой степени снижать скорость горения материала и стимулировать образование обугленного слоя на его поверхности, существенно снизить горючесть материала и уменьшить степень изменения его свойств при горении за счет введения глины невозможно. Поэтому при изготовлении из подобных материалов огнестойких изделий в наноккомпозиты необходимо обязательно вводить антипирены. Тем не менее, следует отметить, что в материалах, содержащих в качестве наполнителя глину, при введении традиционных антипиренов может наблюдаться синергетический эффект, а поэтому за счет введения в материалы глины можно существенно уменьшать количество антипирена, которое необходимо для достижения определенной степени огнестойкости материала. Так, например, при 5%-ном содержании глины в наноккомпозите удастся сократить дозировку галогенсодержащего антипирена примерно на 40% (при условии достижения аналогичной огнестойкости) [100]. Таким образом, за счет введения в материал глины удастся не только уменьшить дозировку галогенсодержащих антипиренов, довольно дорогих и опасных для окружающей среды, но и повысить механические характеристики пластмассовых изделий. Меньшее количество антипирена в меньшей степени оказывает влияние на эксплуатационные характеристики изделий, а глина сама по себе оказывает определенное армирующее действие, повышая механические характеристики материала и готового изделия.

10.7. Выводы и прогнозы на будущее

За счет введения в ПП глины удастся существенно улучшать характеристики полимерных материалов, что позволяет удовлетворять возрастающие требования потребителей и использовать подобные материалы при изготовлении все большего

количества разнообразных изделий. Распределение частиц глины в полимерной матрице на наноуровне достигается за счет введения в состав цепочек ПП полярных групп. Последнее достигается за счет смешения полимера с компатибилизатором, в качестве которого зачастую используются сополимеры, такие как МАПП, либо за счет непосредственного введения в состав цепочек ПП полярных групп, а также одновременного использования глины, модифицированной органическими веществами. Получаемые нанокompозиты на основе ПП и глины обладают не только существенно более высокими механическими характеристиками, например, более высокими значениями жесткости и прочности без существенных потерь в значениях ударной вязкости и сопротивления хрупкому разрушению, но и значительно улучшенными эксплуатационными свойствами, чего обычно не достичь введением других наполнителей. Такие нанокompозиты обладают более высокими значениями температуры тепловой стойкости, повышенной огнестойкостью и улучшенными барьерными свойствами. Вследствие того, что подобное улучшение характеристик материалов достигается даже при относительно небольшом содержании в материале неорганических компонентов, нанокompозиты на основе ПП и глины обычно обладают довольно низкой плотностью, а поэтому изделия, изготовленные из них, будут иметь меньшую массу, т. е. производство изделий становится менее материалоемким. Помимо того, что подобные нанокompозиты обладают уникальным сочетанием свойств, они довольно легко перерабатываются в изделия традиционными методами переработки пластмасс, а поэтому потенциально могут использоваться для изготовления широкой номенклатуры изделий. Уже сегодня нанокompозиты на основе ПП и глины в промышленных масштабах используются при изготовлении элементов внутренней и внешней отделки транспортных средств, а также при производстве корпусов для различных электрических приборов и устройств.

За последнее десятилетие в сфере технологии нанокompозитов на основе ПП и глины были достигнуты существенные результаты. Тем не менее, в настоящее время все еще остается ряд острых проблем, после решения которых потенциал подобных материалов можно будет реализовать в еще большей степени. В отличие от систем на основе ПА-6, ПП обладает некоторыми недостатками с точки зрения методов полимеризации и степени полярности полимерных цепочек, а поэтому насущной проблемой в настоящее время является обеспечение высокой адгезии, а также обеспечение высокой степени передачи напряжений от полимерной матрицы к частицам наноглины. Нерешенность этих вопросов существенно ограничивает степень улучшения механических характеристик рассматриваемых нанокompозитов [101]. Кроме того, ученым еще предстоит более детально и фундаментально изучить соотношение структуры и свойств подобных материалов, что позволит в будущем прогнозировать, а при необходимости и регулировать физико-механические характеристики нанокompозитов на основе ПП и глины. В будущем ученые смогут в еще большей степени улучшить эксплуатационные характеристики нанокompозитов на основе ПП и глины за счет более качественного подбора материалов (и их дозировки), параметров технологического процесса переработки материалов, а также организации производства в промышленных масштабах. Можно ожидать, что в будущем нанокompозиты на основе ПП и глины в еще большей степени укрепят свои позиции в общемировой сфере переработки пластмасс.

Перечень условных обозначений

2D РД	Двумерная дифракция рентгеновского излучения
ТОС	Триоксид сурьмы
ДБ	Декабромодифенилоксид
ДМА	Динамический механический анализ
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
E'	Динамический модуль упругости (определяется методом ДМА)
E''	Модуль динамических потерь (определяется методом ДМА)
УРР	Удельная работа разрушения
АПР	Антипирен
G'	Динамический модуль упругости (определяется в результате исследования линейных вязкоупругих характеристик)
G''	Модуль динамических потерь (определяется в результате исследования линейных вязкоупругих характеристик)
ТТД	Температура термической (тепловой) деформации (дисторсии)
иПП	Изотактический полипропилен
МА	Малеиновый ангидрид
МАПП	Полипропилен, модифицированный малеиновым ангидридом
ММТ	Монтмориллонит
ПП	Полипропилен
ППГН	Наноккомпозит на основе ПП и глины
МРРИ	Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения
$\operatorname{tg} \delta$	Тангенс угла потерь
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
$T_{\text{кр}}$	Температура кристаллизации
$T_{\text{ст}}$	Температура стеклования
$T_{\text{пл}}$	Температура плавления
ω	Угловая (радиальная) частота вращения
РД	Дифракция рентгеновского излучения (рентгенодифракционный анализ)

Литература

1. M. Alexandre and P. Dubois, Mater. Sci. Eng. R Rep., 28, 1 (2000).
2. S. Sinha Ray and M. Okamoto, Prog. Polym. Sci., 28, 1539 (2003).
3. R.A. Vaia, H. Ishii, and E.P. Giannelis, Chem. Mater., 5, 1694 (1993).
4. E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, and E. Manias, Adv. Polym. Sci., 138, 108 (1999).
5. A. Leuteritz, D. Pospiech, B. Kretzschmar, M. Willeke, D. Jehnichen, U. Jentzsch, K. Grundke, and A. Janke, Adv. Eng. Mater., 5, 678 (2003).
6. P. Reichert, H. Nitz, S. Klinke, R. Brandsch, R. Thomann, and R. Mulhaupt, Macromol. Mater. Eng., 275, 8 (2000).
7. J.W. Lee, Y.T. Lim, and O.O. Park, Polym. Bull., 45, 191 (2000).

8. P. Kodgire, R. Kalgaonkar, S. Hambir, N. Bulakh, and J.P. Jog, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1786 (2001).
9. M.J. Chung, L.W. Jang, J.H. Shim, and J.S. Yoon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 307 (2005).
10. L.W. Jang, E.S. Kim, H.S. Kim, and J.S. Yoon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 1229 (2005).
11. Y. Kim and J.L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 1888 (2005).
12. Z.F. Zhao, T. Tang, Y.X. Qin, and B.T. Huang, *Langmuir*, **19**, 7157 (2003).
13. G. Moad, K. Dean, L. Edmond, N. Kukaleva, G.X. Li, R.T.A. Mayadunne, R. Pfaendner, A. Schneider, G.P. Simon, and H. Wermter, *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 37 (2006).
14. A. Sasaki and J.L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1951 (2004).
15. S.P. Su, D.D. Jiang, and C.A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stabil.*, **83**, 321 (2004).
16. J.G. Zhang, D.D. Jiang, and C.A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 641 (2006).
17. S.P. Su, D.D. Jiang, and C.A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stabil.*, **83**, 333 (2004).
18. E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, and T.C. Chung, *Chem. Mater.*, **13**, 3516 (2001).
19. J.H. Kim, C.M. Koo, Y.S. Choi, K.H. Wang, and I.J. Chung, *Polymer*, **45**, 7719 (2004).
20. J.W. Lee, M.H. Kim, W.M. Choi, and O.O. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 1752 (2006).
21. G. Mani, Q.G. Fan, S.C. Ugbohue, and Y.Q. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 218 (2005).
22. A. Usuki, M. Kato, A. Okada, and T. Kurauchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 137 (1997).
23. J.Y. Wu, T.M. Wu, W.Y. Chen, S.J. Tsai, W.F. Kuo, and G.Y. Chang, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **43**, 3242 (2005).
24. F.C. Chiu and P.H. Chu, *J. Polym. Res.*, **13**, 73 (2006).
25. M. Avella, S. Cosco, and M.E. Errico, *Macromol. Symp.*, **228**, 147 (2005).
26. A.H. He, L.M. Wang, J.X. Li, J.Y. Dong, and C.C. Han, *Polymer*, **47**, 1767 (2006).
27. A.H. He, H.Q. Hu, Y.J. Huang, J.Y. Dong, and C.C. Han, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 2008 (2004).
28. J.S. Ma, Z.N. Qi, and Y.L. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 3611 (2001).
29. J.M. Hwu and G.J. Jiang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 1228 (2005).
30. T. Sun and J.M. Garces, *Adv. Mater.*, **14**, 128 (2002).
31. W.G. Shao, Q. Wang, and H. Ma, *Polym. Int.*, **54**, 336 (2005).
32. R.A. Vaia and E.P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 7990 (1997).
33. R.A. Vaia and E.P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 8000 (1997).
34. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
35. L. Szazdi, B. Pukanszky Jr., E. Foldes, and B. Pukanszky, *Polymer*, **46**, 8001 (2005).
36. M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997).
37. N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi, M. Kato, A. Tsukigase, and A. Usuki, *Macromol. Mater. Eng.*, **280–281**, 76 (2000).
38. K.A. Carrado, L. Xu, R. Csencsits, and J.V. Muntean, *Chem. Mater.*, **13**, 3766 (2001).
39. P. Walter, D. Mader, P. Reichert, and R. Mulhaupt, *J. Macromol. Chem.*, **A36**, 1613 (1999).
40. D. Marchant and K. Jayaraman, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 6402 (2002).
41. F. Perrin-Sarazin, M.T. Ton-That, M.N. Bureau, and J. Denault, *Polymer*, **46**, 11624 (2005).
42. Y. Wang, F.B. Chen, K.C. Wu, and J.C. Wang, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 289 (2006).
43. Y. Wang, F.B. Chen, and K.C. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 1667 (2005).
44. N. Hasegawa and A. Usuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 464 (2004).
45. Y. Kim and J. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 1581 (2003).
46. J. Kotek, I. Kelnar, M. Studenovský, and J. Baldrian, *Polymer*, **46**, 4876 (2005).

47. N. Ristolainen, U. Vainio, S. Paavola, M. Torkkeli, R. Serimaa, and J. Seppala, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 43, 1892 (2005).
48. Z.M. Wang, H. Nakajima, E. Manias, and T.C. Chung, *Macromolecules*, 36, 8919 (2003).
49. Z.M. Wang, H. Han, and T.C. Chung, *Macromol. Symp.*, 225, 113 (2005).
50. T.C. Chung, *J. Organomet. Chem.*, 690, 6292 (2005).
51. W. Gianelli, G. Ferrara, G. Camino, G. Pellegatti, J. Rosenthal, and R.C. Trombini, *Polymer*, 46, 7037 (2005).
52. M. Modesti, A. Lorenzetti, D. Bon, and S. Besco, *Polymer*, 46, 10237 (2005).
53. W. Lertwilmolnun and B. Vergnes, *Polymer*, 46, 3462 (2005).
54. W. Lertwilmolnun and B. Vergnes, *Polym. Eng. Sci.*, 46, 314 (2006).
55. Y. Wang, F.B. Chen, and K.C. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, 100 (2004).
56. L.J. Zhu and M. Xanthos, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, 1891 (2004).
57. C.H. Hong, Y.B. Lee, J.W. Bae, J.Y. Jho, B.U. Nam, and T.W. Hwang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 98, 427 (2005).
58. X.H. Liu and Q.J. Wu, *Polymer*, 42, 10013 (2001).
59. S.C. Tjong, Y.Z. Meng, and A.S. Hay, *Chem. Mater.*, 14, 44 (2002).
60. K. Wang, C.B. He, L. Chen, M.L. Toh, and K.Y. Mya, *PCT/SG2005/000006* (2005).
61. L. Chen, K. Wang, M.L. Toh, and C.B. He, *Macromol. Mater. Eng.*, 290, 1029 (2005).
62. L. Chen, K. Wang, M. Kotaki, C. Hu, and C.B. He, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 6, 3969 (2006).
63. K. Wang, L. Chen, J.S. Wu, M.L. Toh, C.B. He, and A.F. Yee, *Macromolecules*, 38, 788 (2005).
64. K. Wang, L. Wang, J.S. Wu, L. Chen, and C.B. He, *Langmuir*, 21, 3613 (2005).
65. J. Li, L.J. Zhao, and S.Y. Guo, *Polym. Bull.*, 55, 217 (2005).
66. L.J. Zhao, J. Li, S.Y. Guo, and Q. Du, *Polymer*, 47, 2460 (2006).
67. E.C. Lee, D.F. Mielewski, and R.J. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1773 (2004).
68. K. Wang, S. Liang, Q. Zhang, R.N. Du, and Q. Fu, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 43, 2005 (2005).
69. N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kato, A. Usuki, and N. Sato, *Polymer*, 44, 2933 (2003).
70. M. Kato, M. Matsushita, and K. Fukumori, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1205 (2004).
71. W. Zheng, X. Lu, C.L. Toh, H.Z. Tong, and C. He, *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, 42, 1810 (2004).
72. P.H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa, and A. Usuki, *Polymer*, 42, 9633 (2001).
73. P. Maiti, P.H. Nam, M. Okamoto, N. Hasegawa, and A. Usuki, *Macromolecules*, 35, 2042 (2002).
74. C.M. Koo, J.H. Kim, K.H. Wang, and I.J. Chung, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 43, 158 (2005).
75. J. Ma, S. Zhang, Z. Qi, G. Li, and Y. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 1978 (2002).
76. B. Kim, S.-H. Lee, D. Lee, B. Ha, J. Park, and K. Char, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 6082 (2004).
77. T. S. Ellis and J.S. D'Angelo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 1639 (2003).
78. Y.X. Zhou, V. Rangari, H. Mahfuz, S. Jeelani, and P.K. Mallick, *Mater. Sci. Eng. A*, 402, 109 (2005).
79. A.B. Morgan and J.D. Harris, *Polymer*, 44, 2313 (2003).
80. M.N. Bureau, F. Perrin-Sarazin, and M.T. Ton-That, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1142 (2004).
81. M.T. Ton-That, F. Perrin-Sarazin, K.C. Cole, M.N. Bureau, and J. Denault, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1212 (2004).
82. P. Svoboda, C.C. Zeng, H. Wang, L.J. Lee, and D.L. Tomasko, *J. Appl. Polym. Sci.*, 85, 1562 (2002).
83. W.B. Xu, G.D. Liang, W. Wang, S.P. Tang, P.S. He, and W.P. Pan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, 3225 (2003).
84. Q. Zhang, Q. Fu, L.X. Jiang, and Y. Lei, *Polym. Int.*, 49, 1561 (2000).

85. C. Ding, D.M. Jia, H. He, B.C. Guo, and H.Q. Hong, *Polym. Test.*, **24**, 94 (2005).
86. L. Chen, S.C. Wong, and S. Pisharath, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 3298 (2003).
87. L. Chen, S.C. Wong, T.X. Liu, X.H. Lu, and C.B. He, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **42**, 2759 (2004).
88. H.S. Lee, P.D. Fasulo, W.R. Rodgers, and D.R. Paul, *Polymer*, **46**, 11673 (2005).
89. J.W. Lim, A. Hassan, A.R. Rahmat, and M.U. Wahit, *Polym. Int.*, **55**, 204 (2006).
90. J.W. Lim, A. Hassan, A.R. Rahmat, and M.U. Wahit, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 3441 (2006).
91. Y.M. Li, G.X. Wei, and H.J. Sue, *J. Mater. Sci.*, **37**, 2447 (2002).
92. S.C. Tjong, S.P. Bao, and G.D. Liang, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **43**, 3112 (2005).
93. M.J. Solomon, A.S. Almusallam, K.F. Seefeldt, A. Somwangthanaroj, and P. Varadan, *Macromolecules*, **34**, 1864 (2001).
94. G. Galgali, C. Ramesh, and A. Lele, *Macromolecules*, **34**, 852 (2001).
95. S.-Y. Gu, J. Ren, and Q.-F. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 2427 (2004).
96. J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, J.R. Harris, E. Manias, E.P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, and S.H. Philips, *Chem. Mater.*, **12**, 1866 (2000).
97. M. Zanetti, G. Camino, D. Canavese, A.B. Morgan, F.J. Lamelas, and C.A. Wilkie, *Chem. Mater.*, **14**, 189 (2002).
98. T. Lan, J. Cho, Y. Liang, J. Qian, and P. Maul, Applications of Nanomer® in nanocomposites: from concept to reality, in: *Proceedings of the Nanocomposites 2001*, Chicago, IL, USA, 25–27 June 2001.
99. GM's 2005 Hummer H2 Features Nanocomposite Components. The A to Z of Nanotechnology. Accessed 11 May 2006. URL: <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleIDj1017>.
100. Flame Retardant Case Study. Nanocor Technical. Accessed 11 May 2006. URL: http://www.nanocor.com/Cases/case_FlameRet.asp.
101. D. Jarus, J. DeWerth, and J. Qian, Polyolefin nanocomposites in TPOs, in: *Proceedings of the Automotive TPO Conference 2005*, Detroit, MI, USA, 10–12 October 2005.

Глава 11. НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И СЛОИСТОГО ДВОЙНОГО ГИДРОКСИДА (СДГ): ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Хосе И. Веласко (*Научно-исследовательский центр пластмасс, Политехнический Университет Каталонии, Барселона, Испания*)

11.1. Введение

За последние несколько лет учеными был проведен ряд комплексных исследований эффективности использования неорганических наночастиц, а также разрабатывались новые способы улучшения характеристик полимерных материалов. Полимерные композиты, содержащие распределенные слоистые (пластинчатые) частицы неорганических соединений, размер которых составляет не более нескольких нанометров, называются полимерными нанокompозитами на основе глины. При получении таких композитов чаще всего используются органофильные слоистые силикаты (органоглины). Получаемые материалы обладают рядом уникальных свойств, в том числе повышенными механическими характеристиками, а также низким значением коэффициента газопроницаемости и высокой огнестойкостью даже при относительно небольшом содержании наполнителя, т. е. частиц силикатов (5–10%) [1–3]. Полиолефиновые нанокompозиты на основе глины были очень подробно описаны учеными в литературе [4–7]. Опубликованные результаты проведенных исследований заинтересовали представителей различных отраслей промышленности, что позволило существенно увеличить интенсивность проведения исследований в этой области. Предполагается, что полиолефиновые нанокompозиты в ближайшем будущем найдут широкое применение в автомобильной отрасли промышленности, в сфере производства упаковки, электроники и электрических устройств.

Кроме того, для получения полимерных нанокompозитов в качестве неорганических наполнителей могут использоваться не только слоистые силикаты, но и наночастицы кварца (кремнезема) [8], оксид цинка [9], бёмит [10], а также слоистые двойные гидроксиды (СДГ) [11.] Леру [12] провел ряд исследований, в которых проанализировал возможность использования в нанокompозитах слоистых двойных гидроксидов в качестве альтернативы материалам смектитной группы.

Гидротальцит $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ является слоистым двойным гидроксидом, наиболее часто используемым при получении гибридных композитов на основе органических и неорганических компонентов. В 1988 г. Шугахара и его сотрудники [13] описали процесс получения композита на основе MgAl -СДГ и полиакрилонитрила (ПАН) с использованием метода интеркаляции с одновременной полимеризацией. Кроме того, ученые описали также процессы непосредственного получения композитов на основе СДГ и полиакриловой кислоты (ПАК), поливинилсульфоната (ПВС) и полистиролсульфоната (ПСС) [14, 15]. Учеными были получены многослойные сложные пленки, состоящие из чередующихся нанослоев эксфолиированного СДГ и поли(стирол-4-сульфоната натрия) [16]. Результаты измерений методом магнитного кругового дихроизма указывают на то, что нанослои Co-Al -СДГ при комнатной температуре выступают в качестве наноразмерных ферромагнитных слоев, а многослойные структуры, состоящие из подобных слоев, проявляют значительную магнитооптическую реакцию на действие излучения с длиной волны из ультрафиолетового (УФ) или видимого диапазона. Уилтон и его сотрудники [17] проанализировали процессы получения композитов на основе СДГ и полиаспарта с использованием полимеризации с одновременной прямой интеркаляцией биополимера в частицы наполнителя. Совсем недавно учеными были получены наноккомпозиты на основе слоистых двойных гидроксидов и таких полимеров, как поли(ϵ -капролактон) (ПКЛ) [18], полиимиды [19], эпоксидные смолы [20–22], полиэтиленоксид [23], поли(этиленгликоль диакрилат) [24], полиметилметакрилат (ПММА) [25, 26], полистирол (ПС) [27–30], жидкокристаллические материалы с диспергированными полимерами [31], сополимер этилена и ангидрида малеиновой кислоты [32], а также поли(пропиленкарбонат) (ППК) [33]. В указанных работах ученые использовали как полимеризацию с одновременной интеркаляцией, так и интеркаляцию в растворе. Таммаро и его сотрудники [18] произвели сравнение трех различных методов получения композитов на основе поли(ϵ -капролактона) и модифицированного MgAl -СДГ. Микрокомпозиты были получены учеными за счет проведения процесса смешения в растворе модифицированного СДГ и высокомолекулярного поли(ϵ -капролактона) (ВМПКЛ); интеркаляция ПКЛ-олигомера в слои неорганического наполнителя была проведена за счет осуществления процесса полимеризации ϵ -капролактона с одновременной интеркаляцией получаемого полимера в ламели модифицированного СДГ; наноккомпозиты, содержащие эксфолиированные ламели СДГ, были получены за счет осуществления процесса смешения в растворе ВМПКЛ и олигомерного ПКЛ, который был предварительно частично интеркалирован в СДГ, модифицированный 12-гидроксидодеканатом.

Неупорядоченным образом эксфолиированные наноккомпозиты на основе ПММА и СДГ [26] с различным содержанием 10-ундеценат-модифицированного СДГ, были получены в результате двухстадийного процесса полимеризации в массе с одновременной интеркаляцией. За счет достижения высокой степени и качества распределения нанослоев СДГ ученым удалось существенно повысить теплофизические свойства ПММА. Кроме того, за счет наличия довольно сильной межфазной адгезии между слоями СДГ, распределенными в полимерной матрице, и непосредственно самой ПММА матрицей ученым удалось существенно повысить механические свойства при растяжении материала по сравнению с характеристиками исходного полимера.

Цю и Цюй [30] в недавнем прошлом доказали, что эксфолиированные наноккомпозиты на основе ПС и СДГ могут быть получены в результате процесса эмульсионной полимеризации, при котором в реакционную среду не добавляются поверхностно-активные вещества (мыла). Вследствие отсутствия в реакционной среде органических поверхностно-активных веществ (ПАВ) наноккомпозиты на основе ПС и СДГ характеризуются несколько более высоким значением температуры начала разложения по сравнению с исходным (первичным) полимером. Подобный способ был использован также и при получении ряда других эксфолиированных полимерных наноккомпозитов на основе СДГ, таких как наноккомпозиты на основе полиакрилатов и СДГ, а также наноккомпозитов на основе полиметилметакрилата и СДГ. Тсай и его сотрудники [31] тщательно исследовали смеси СДГ и неметаллических жидкокристаллических материалов и фотополимеров, а также проанализировали возможность использования подобных материалов при производстве новых изделий оптического назначения. Ученым удалось повысить степень перераспределения зарядов между компонентами композита, поскольку жидкокристаллические материалы с диспергированными полимерами были модифицированы слоистым неорганическим наполнителем, в результате чего обеспечивалось большее количество центров захвата. Сочетание особенностей интерференции света и приложенного электрического поля, создаваемого постоянным током, приводит к формированию поля объемного заряда, что, в свою очередь, приводит к переориентации молекул и изменению показателя преломления материала. В результате подобных изменений повышается эффективность дифракции света материалом.

Ли и Нам [34] использовали наночастицы СДГ в качестве наполнителя для материала *Nafion* компании *DuPont*, из которого изготавливаются полиэлектролитные мембраны, а также проанализировали возможность использования подобных мембран в прямых метанольных топливных элементах, в которые подается метанол концентрацией до 7 М (моль/л). Разность потенциалов на концах разомкнутого контура была увеличена за счет снижения степени переноса метанола через мембраны, изготовленные из материала *Nafion*, модифицированного СДГ, при этом ученые определили, что в этом случае достигается оптимальный баланс между значениями коэффициента диффузии и ионной проводимости.

С практической точки зрения метод смешения компонентов в расплаве является довольно точным способом получения наноккомпозитов на основе СДГ, в которых в качестве полимерной матрицы используются полиолефины или другие термопластичные полимеры. Силы электростатического притяжения, а также плотность слоев ПАВ в промежутках между слоями наполнителя оказывают существенное влияние на механизм эксфолиирования частиц наполнителя в полимерной матрице. Основными факторами, определяющими скорость расслоения частиц слоистых двойных гидроксидов, являются величина сдвиговых напряжений и обменная емкость материала. Однако уменьшение размера слоев СДГ в наноккомпозитах может привести к разрушению пластов слоистых двойных гидроксидов при проведении процесса компаундирования в расплаве, что объясняется хрупкостью и/или частичным дегидроксилированием СДГ.

Для анализа особенностей дисперсии твердых гранулоподобных частиц в расплаве полимера может использоваться модель одновременного растяжения пузырьков,

поскольку диспергированная фаза может выступать в качестве агента нуклеации, обеспечивающего образование и постепенный рост пузырьков на поверхностях микрогранул, а также их агрегатов и агломератов [35]. При двухосном растяжении материала в результате подобного процесса может увеличиваться степень свободы дисперсии частиц, в результате чего распределение частиц по объему полимерной матрицы будет осуществляться более равномерно. Учеными был представлен ряд теоретических обоснований и непосредственных экспериментальных данных, описывающих процесс диспергирования (на наноуровне) CaCO_3 и гидротальцита в полиэтилене высокой плотности (ПЭВП). Учеными было доказано, что при расширении пузырей в материале создаются напряжения, в результате чего скорость растяжения расплава полимера на поверхности пузыря может достигать $10^5\text{--}10^6\text{ с}^{-1}$. Размер частиц распределенного в ПЭВП CaCO_3 и гидротальцита в этом случае приблизительно на два порядка меньше, чем размеры, полученные при испытаниях в капиллярном вискозиметре при величине скорости сдвига 10^3 с^{-1} [35]. Эффективность использования модели одновременного растяжения пузырей при анализе эксфолированных слоев наноглины была также подтверждена на примере осуществления процесса получения вспененных наноккомпозитов на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и гекторита [36, 37].

Эксфолированные наноккомпозиты на основе ПА-6 и СДГ могут быть получены в результате переработки материалов в расплаве, особенно в случае использования СДГ, модифицированного подходящим органическим соединением, с соответствующей величиной способности к обмену анионами [38]. Величина температуры начала разложения наноккомпозитов на основе ПА-6 и СДГ по сравнению с исходным ПА-6 уменьшается, что объясняется, скорее всего, особенностями механизма нуклеофильного взаимодействия. Додecilмодифицированный MgAl-СДГ характеризуется хорошей совместимостью с ПЭТ, а поэтому при получении материалов на основе этих двух компонентов образуются эксфолированные наноккомпозиты, характеризующиеся повышенными теплофизическими и механическими свойствами по сравнению с другими наноккомпозитами, полученными с использованием додecilбензолсульфоната и октилсульфатмодифицированного СДГ, а также гомополимера [39]. Ван и его сотрудники [40] в недавнем прошлом получили новый наноструктурный огнестойкий композит из гидротальцита, диспергированного в растворе бромированного полистирола. На основании оценки значений предельного кислородного индекса (ПКИ) ученым удалось доказать, что при компаундировании ПЭТ с модифицированным гидротальцитом в некоторой степени улучшается огнестойкость материала.

Что же касается наноккомпозитов на основе полиолефинов и СДГ, получаемых методом смешения в расплаве, то наноккомпозиты на основе ПЭНП и MgAl-СДГ были синтезированы за счет использования в качестве компатибилизатора полиэтилена, привитого МА [41–43]. Кроме того, при подобном синтезе СДГ был предварительно модифицирован додecilбензолсульфонатом натрия (ДБСН) за счет применения метода реконструкции. В результате анализа полученных материалов методом ПЭМ была доказана сложная природа распределения частиц наполнителя в полимерной матрице, а также продемонстрирован широкий гранулометрический состав наполнителя и различие форм частичек СДГ. Изменения реологических характеристик объясняются

интенсивным взаимодействием СДГ и полимерных цепочек, в результате чего в массе полимерного материала формируется сетчатая структура.

Наноккомпозиты на основе линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) и СДГ были получены как методом интеркаляции в растворе, так и методом интеркаляции в расплаве [44, 45]. Все подобные наноккомпозиты обладают более высокой термостойкостью по сравнению с исходным ЛПЭНП. Цю и его сотрудники [44] сравнили характеристики наноккомпозитов на основе ЛПЭНП и ММТ и наноккомпозитов на основе ЛПЭНП и СДГ. В материалах на основе ЛПЭНП и ММТ и композитах на основе ЛПЭНП и MgAl-СДГ наблюдается смешанная интеркаляционно-эксфолированная структура, в то время как в наноккомпозите на основе ЛПЭНП и ZnAl-СДГ проявляется лишь эксфолированная структура, что объясняется тем, что пласты ZnAl-СДГ характеризуются более низкой прочностью. Наноккомпозиты на основе СДГ при одинаковом содержании наполнителя характеризуются намного более высокими значениями температуры разложения по сравнению с наноккомпозитами на основе ММТ.

Полностью эксфолированные наноккомпозиты на основе ПЭВП и СДГ могут получаться методом интеркаляции в расплаве за счет регулирования дозирования СДГ, модифицированных органическими веществами [46]. Влияние содержания СДГ на содержание гель-фракций в наноккомпозитах, облученных УФ-излучением, указывает на то, что слоистые двойные гидроксиды способны в значительной степени поглощать энергию УФ-излучения, в результате чего существенно уменьшается эффективность процесса сшивки полимерной матрицы (под действием этого излучения).

Особенности термической и фотоокислительной деструкции эксфолированных наноккомпозитов на основе полипропилена (ПП) и СДГ описали Дин и Цюй [47]. Кроме того, в своей работе ученые сравнили характеристики процессов деструкции указанных материалов и наноккомпозитов на основе ПП и ММТ. Механизм фотоокислительной деструкции ПП в наноккомпозитах на основе ПП и СДГ практически не отличается от механизма деструкции чистого первичного ПП. Однако следует отметить, что материалы на основе ПП и СДГ подвергаются фотоокислительной деструкции с намного меньшей скоростью по сравнению с образцами исходного ПП и наноккомпозитов на основе ПП и ММТ, т. е. материалы на основе ПП и СДГ характеризуются более высокой стойкостью к действию УФ-излучения. Именно поэтому Дуань и его сотрудники [48, 49] осуществили интеркаляцию в СДГ массивного анионного пигмента (кальциевая соль 4-((5-хлоро-4-метил-2-сульфопенил)азо)-3-гидрокси-2-нафталин-карбоновой кислоты) и органического УФ-абсорбера (натриевая соль 5-бензотриазолил-4-гидрокси-3-втор-бутилбензолсульфоновой кислоты) за счет осуществления процесса обмена ионами с исходным MgAl-СДГ. После интеркаляции пигмента и УФ-абсорбера расстояние между слоями СДГ увеличилось с 0,86 до 1,72 нм и 2,32 нм соответственно. Интеркалированные СДГ обладают намного более высокой термостойкостью и стойкостью к действию УФ-излучения (фотостабильность) по сравнению с традиционными композитами на основе ПП и указанных компонентов. В последующих разделах представлен обзор различных методов смешения в расплаве, которые могут использоваться для получения наноккомпозитов на основе полиолефинов и СДГ, а также описываются особенности структуры, морфологии и свойств указанных материалов.

11.2. Синтез и характеристика органомодифицированного СДГ

СДГ представляют собой семейство слоистых материалов, которые иногда называются также анионными глинами или соединениями гидротальцитного типа. Пласты СДГ (обычно имеют толщину 0,5 нм) напоминают слои брусита ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), в котором двухвалентные катионы частично заменены на трехвалентные катионы, в результате чего наполнитель получает избыточный положительный заряд, который компенсируется наличием избыточного количества анионов в промежутке между слоями наполнителя. Обычно состав подобных материалов описывается следующей общей формулой: $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2][\text{A}^{n-}_{x/n}\cdot m\text{H}_2\text{O}]$ ($0,2 \leq x \leq 0,33$), где M^{2+} и M^{3+} — катионы металлов, располагающиеся в вершинах октаэдральной гидроксильной структуры, а A^{n-} — анион, который вместе с молекулами воды располагается между соответствующими слоями наполнителя [50].

За счет модифицирования СДГ органическими веществами обычно удается достичь тройного положительного эффекта, который говорит о том, что в качестве наноккомпозитов могут выступать даже исходные слоистые модификаторы, распределенные в полимерной матрице. Во-первых, за счет модифицирования удается увеличить расстояние между слоями СДГ, что позволяет впоследствии интеркалировать сегменты макромолекул или небольшие молекулы в промежутки между пластинами наполнителя. Во-вторых, за счет модифицирования уменьшается величина сил притяжения смежных пластов. В результате этого повышается вероятность эксфолиирования слоев наполнителей под действием сдвиговых напряжений при смешении наполнителя с полимерным материалом в расплаве. И наконец, в результате модифицирования частичкам СДГ придается органотфильный характер, что позволяет повысить совместимость наполнителя и полимерной матрицы.

Таким образом, первым этапом получения наноккомпозитов на основе СДГ и полиолефинов является повышение органотфильности наполнителя (СДГ) за счет реакции анионного обмена с различными органическими анионами. Впоследствии модифицированный СДГ смешивается в расплаве с различными полиолефинами. За счет интеркаляции полимера между слоями ламелярной структуры СДГ и распределения частичек СДГ в полимерной матрице на практике удается получить наноккомпозиты с двумя типами морфологии: интеркаляционная и эксфолиированная.

Компании *Ciba Specialty Chemicals* и *Süd-Chemie*, а также некоторые другие производители реализуют своим клиентам различные марки гидротальцита в промышленных масштабах. На первой стадии из предварительно кальцинированного (отожженного) СДГ за счет осуществления процесса гидратации в растворе хлорида натрия учеными было получено промежуточное соединение СДГ(Cl) (*LDH*(Cl)). Благодаря тому что СДГ довольно легко модифицируется и изменяет свою структуру, анионы хлора могут довольно легко проникать в межламелярное пространство, в результате чего происходит процесс замещения карбонат-ионов на анионы хлора. Ученые доказали, что в подобном промежуточном соединении анионы хлора намного легче замещаются на какие-либо другие анионы (например, на сульфат-анионы) по сравнению с тем, каким образом карбонат-анионы замещаются на какие-либо другие анионы в исходном СДГ [51–53]. После промывания промежуточное соединение СДГ(Cl) было помещено в раствор

додецилсульфата натрия, и полученная смесь выдерживалась при комнатной температуре в течение 72 ч, в результате чего была проведена вторая реакция ионного обмена. Полученное таким образом соединение получило название СДГ(ДС) (*LDH(DS)*). В структуре подобного соединения содержатся додецилсульфат-анионы, которые располагаются в межламельном пространстве, а следовательно, и увеличивают расстояние между слоями наполнителя (СДГ). После получения органоимодицированный СДГ промывается, сушится в условиях вакуума при температуре 65 °С в течение 24 ч, в результате чего получается чистый порошкообразный СДГ(ДС).

Состав и структура модифицированного гидротальцита анализировались за счет применения различных инструментальных методов. Анализ методом широкоугольной дифракции рентгеновского излучения (ШДРИ) осуществлялся на дифрактометре *Siemens D-500* с использованием излучения CuK_α ($\lambda = 0,154$ нм). Анализ методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКФП) осуществлялся с применением аппарата *Nicolet 510* на образцах СДГ в сухом КВг (содержание СДГ в образце 3 %масс.). Для анализа термической стойкости материалов образцы анализировались на термовесах *Setaram TG-DTA 92*, на которых материалы постепенно нагревались до температуры 1000 °С со скоростью 5 °С/мин. Плотность материалов определялась на гелиевом пикнометре (*AccPyc 1330*), а величина удельной поверхности материалов измерялась с использованием прибора *Micrometrics ASAP 2000*.

Некоторые физико-химические характеристики СДГ, использованных при производстве полиолефиновых наноккомпозитов, представлены в табл. 11.1. Как можно заметить, в результате процесса анионного обмена ионов хлора на додецилсульфат-ионы (DS^-) можно существенно сократить плотность материала. Подобное изменение объясняется расширением кристаллической структуры СДГ в результате увеличения расстояния между ламелями и отдельными слоями наполнителя. При наличии анионов DS^- пик дифракции (003) кристалла гидротальцита (рис. 11.1) наблюдается при значительно более низком значении угла дифракции ($2\theta = 3,28^\circ$) по сравнению с пиками дифракции, характерными для образцов СДГ и СДГ(Cl) ($2\theta = 11,43^\circ$). В результате этого межламельное расстояние $d_{(003)}$ увеличивается с 0,774 до 2,86 нм. Полученные значения довольно хорошо согласуются с величинами, указанными в литературе, которые получены в результате эмпирического измерения интенсивности рентгеновского излучения [52, 53] или анализа теоретических моделей [54]. На рис. 11.2 представлена схема размещения анионов DS^- в межламельном пространстве гидротальцита. Увеличение расстояния между ламелями, вероятнее всего, является основной причиной уменьшения плотности материала, даже несмотря на то, что анионы DS^- имеют значительно большее значение молекулярной массы по сравнению с анионами хлора и карбонат-анионами, которые входят в состав СДГ(Cl).

Таблица 11.1. Физико-химические характеристики слоистых двойных гидроксидов (СДГ)

Обозначение образца	Плотность, г/см ³	$d_{(003)}$, Å	Потеря массы, %	Удельная площадь поверхности, м ² /г
СДГ(Cl)	2,10	7,74	35,0	27,3
СДГ(ДС)	1,54	28,6	55,0	6,8

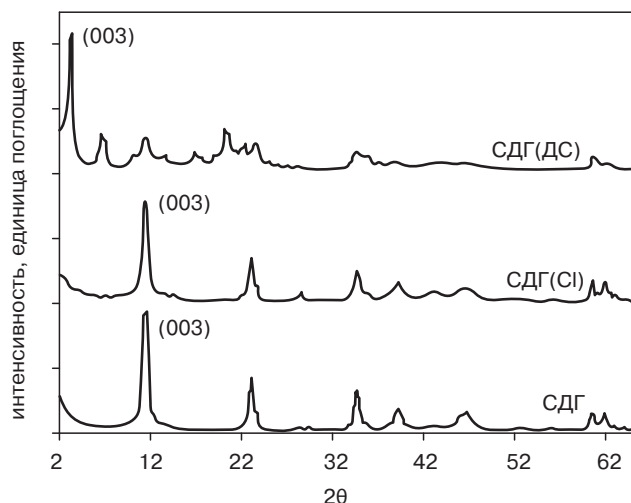


Рис. 11.1. Спектры, полученные методом ШДРИ, характерные для немодифицированных и модифицированных слоистых двойных гидроксидов

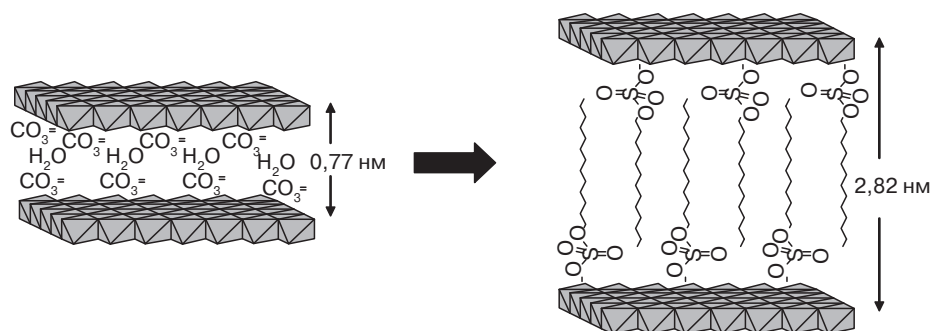


Рис. 11.2. Схематическое изображение немодифицированного и додецилсульфат-модифицированного слоистого двойного гидроксида

Методом ИКФП первоначально было доказано, что в результате обработки гидротальцита раствором, содержащим анионы хлора, полностью удалить из материала карбонат-анионы не удастся. Проанализировав полученные спектры (рис. 11.3), можно сделать выводы о том, что в образце СДГ(Cl) (после обработки СДГ раствором хлорида натрия) содержится довольно большое количество остаточных карбонат-анионов. Таким образом, промежуточное соединение СДГ(Cl) содержит в своей структуре как карбонат-анионы, так и хлорид-ионы. Поэтому для обеспечения максимальной возможной степени ионного обмена необходимо оптимизировать экспериментальные параметры процесса гидратации гидротальцита. По ИК-спектру можно заметить, что в образце СДГ(ДС) содержится меньшее количество остаточных карбонат-анионов, поскольку на спектре, характерном для этого материала, существенно снижается интенсивность пика в области 1372 см^{-1} , который характерен для вибрационных колебаний связей в карбонатной группе. Как и ожидалось, вследствие наличия в структуре

СДГ(ДС) додецилсульфат-ионов на спектре этого соединения появляется полоса в области 2925 см^{-1} и 2852 см^{-1} , которая характерна для колебаний связей С–Н, а также полоса в области 1212 см^{-1} , характерная для колебаний связи S–О.

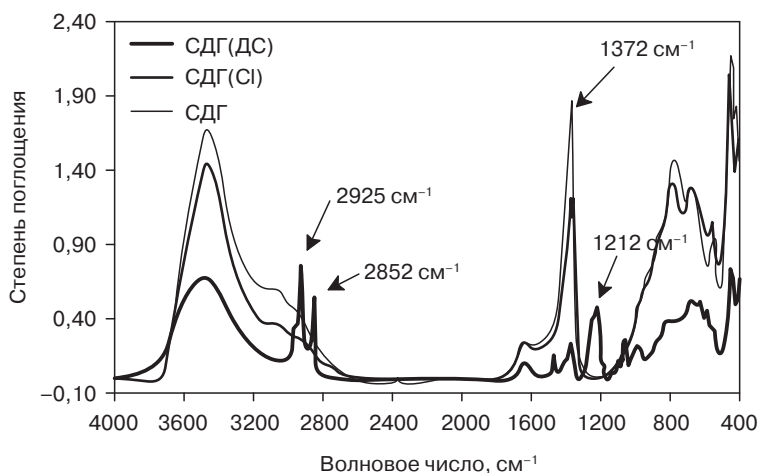


Рис. 11.3. Спектры, полученные методом ИКФП, характерные для немодифицированных и модифицированных слоистых двойных гидроксидов

Методом термогравиметрии было определено, что при нагревании СДГ(ДС) до температуры $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ образец материала теряет примерно 55% своей массы (рис. 11.4), т. е. разрушается в немного меньшей степени, чем СДГ(СІ), который при нагревании до такой же температуры теряет 57% своей массы. Подобное различие объясняется разницей значений молекулярной массы анионов, которые могут присутствовать в межламельном пространстве СДГ, т. е. ДС⁻ (266 г/моль), аниона хлора ($35,5\text{ г/моль}$) и карбонат-аниона (60 г/моль), а также разницей концентрации указанных анионов в различных материалах. Достигнутая степень ионного обмена может быть проанализирована по общей формуле гидротальцита, а также по разнице степени снижения массы образцов немодифицированного СДГ и СДГ(ДС). Ученые установили, что в результате реакции ионного обмена на каждый карбонат-анион в материале приходилось два додецилсульфат-аниона. Ученые измерили степень потери массы в результате процессов дегидратации и декарбонизации образцов СДГ, а также в результате процесса разложения алифатической цепочки аниона ДС⁻ в СДГ(ДС). Сульфатные группы начинают разлагаться при температуре выше $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, а поэтому процесс деструкции этих групп в работе не рассматривался. Ученые выяснили, что в модифицированном гидротальците (по сравнению с исходным гидротальцитом) степень замещения ионов составляет 58%.

В результате модификации СДГ в некоторой степени уменьшается величина удельной площади поверхности частиц наполнителя (табл. 11.1). Джайнес и Вэйнс [55] получили аналогичные результаты после проведения процесса интеркаляции в частицы натуральной глины катионных ПАВ с длинными цепочками углеводородных заместителей. ПАВ с длинными цепочками углеводородных заместителей могут ограничивать

степень поглощения азота частицами модифицированного СДГ. Этим можно и объяснить некоторое снижение величины удельной поверхностной энергии частиц, измеренной методом Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ).

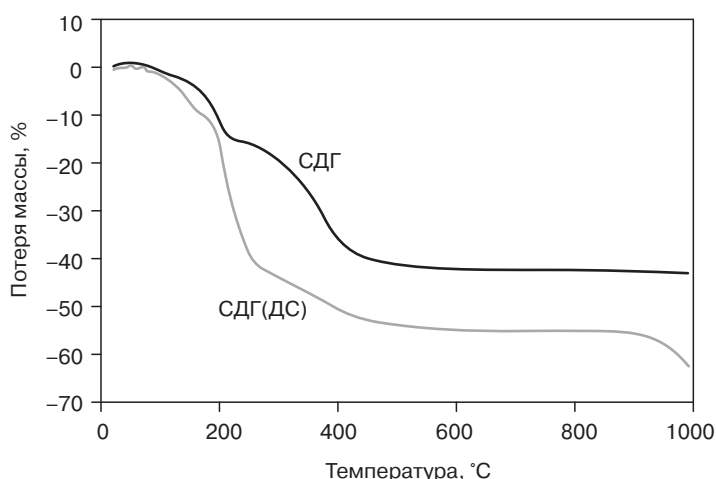


Рис. 11.4. Кривые, полученные методом термогравиметрического анализа, характерные для немодифицированных и модифицированных слоистых двойных гидроксидов

Коста и его сотрудники [41] модифицировали MgAl-гидротальцит за счет обработки наполнителя додецилбензолсульфонатом натрия после кальцинирования. Результаты анализов методом ШРРИ указывают на некоторое увеличение расстояния между слоями СДГ, модифицированного додецилбензолсульфонатом натрия ($d_{(003)} = 2,96$ нм), по сравнению с исходным синтезированным MgAl-СДГ ($d_{(003)} = 0,76$ нм). В результате сравнения ИК-спектров исходного MgAl-СДГ и СДГ, модифицированного додецилбензолсульфонатом натрия, было выявлено, что пик, характерный для связей в карбонатной группе (1356 см^{-1}), имеется в первом, но практически отсутствует во втором материале. Следовательно, в результате процесса повторной гидратации образуются слоистые материалы, модифицированные додецилбензолсульфонатом натрия, с большим расстоянием между слоями, в которых практически отсутствуют карбонат-анионы. Подобные выводы подтверждаются также результатами, полученными методом ШРРИ.

11.3. Получение наноккомпозитов на основе полиолефинов и СДГ

Ученые доказали, что наноккомпозиты на основе органоимодифицированных СДГ и различных полиолефинов могут получаться также методами смешения в расплаве [41–43, 45–47, 56]. Так, например, в одном из исследований [56] в качестве полимерных матриц ученые использовали гомополимерный полипропилен (ПП) и ПЭВП, изготовленные

компанией *Repsol-YPF* (Пуэртоллано, Испания). В качестве компатибилизаторов в исследованиях использовался ПП с МАПП, изготовленный компанией *Eastman Chemical SA*, СЭБС с привитым малеиновым ангидридом (МАСЭБС), изготовленный компанией *AKELastomer*, а также иономер на основе сополимера этилена и метакриловой кислоты (СЭМАК), изготовленный компанией *DuPont*.

Процесс компаундирования ученые осуществляли на двухшнековом экструдере с однонаправленно вращающимися шнеками *Collin ZK-35* (рис. 11.5, а) с диаметром шнеков 25 мм и величиной отношения $L/D = 36$. В зоне загрузки материального цилиндра температура была установлена на уровне 120 °С, в то время как на выходе из экструзионной головки температура формующего инструмента была установлена на уровне 190 °С. Скорость вращения шнека, которая использовалась при исследованиях, составляла 100 об/мин. При переработке максимальное значение температуры расплава полимера, измеренное в кольцевом зазоре экструзионной головки (диаметром 3 мм), никогда не превышало 195 °С. При подобных условиях, а также благодаря особенностям конструкции шнеков, которые содержат смесительные диски (рис. 11.5, б), ученым удалось качественно распределить частички СДГ в объеме расплава полимера и гомогенизировать полученную смесь. В работе экструдат подвергался охлаждению в воде, после чего разрезался на отдельные гранулы. В табл. 11.2 представлено сравнение характеристик всех полученных в работе материалов.

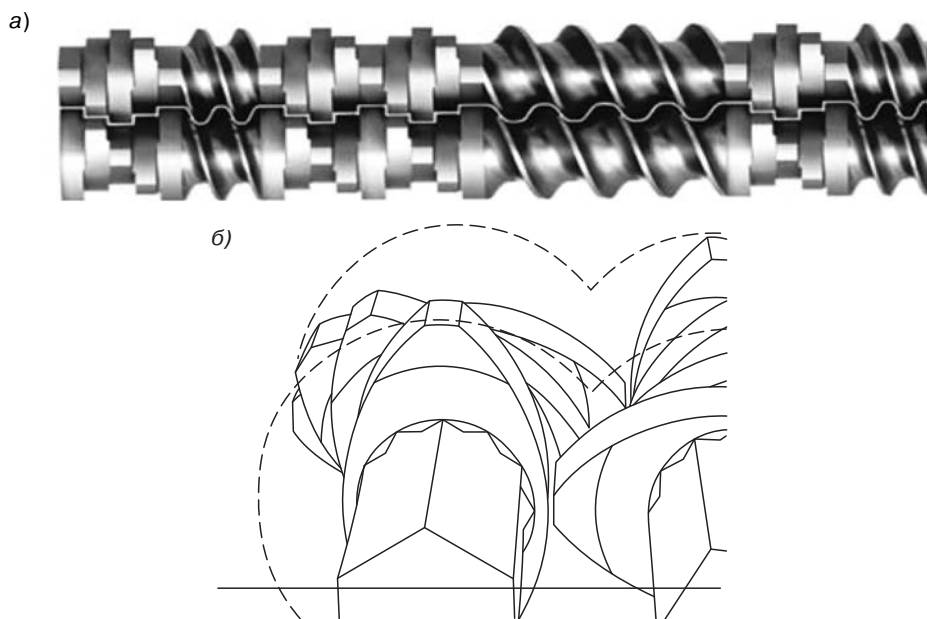


Рис. 11.5. Однонаправленно вращающиеся шнеки двухшнекового экструдера, использованного при изготовлении наноккомпозитов (а), а также схематическое изображение смесительных блоков (дисков), закрепленных на шнеках и позволяющих повысить степень распределительного смешения (б)

Таблица 11.2. Химический состав и механические характеристики чистых исходных полиолефинов, а также микрокомпозитов и наноккомпозитов на основе ПЭВП или ПП и слоистых двойных гидроксидов (СДГ)

Обозначение образца	Состав, %масс.	E , МПа	$\sigma_{\text{макс}}$, МПа	$\epsilon_{\text{макс}}$, %
ПП	ПП (100)	1360	28,4	9,8
ППГТ	ПП/СДГ (90/10)	1380	25,1	7,3
ППГТДС	ПП/СДГ(ДС) (90/10)	1410	26,0	6,0
ППМГТДС	ПП/МАПП/СДГ(ДС) (88/2/10)	1640	28,2	6,2
ППСГТДС	ПП/МАСЭБС/СДГ(ДС) (88/2/10)	1440	26,0	8,7
ПЭ	ПЭВП (100)	1210	20,2	11,5
ПЭС	ПЭВП/СЭМАК (98/2)	1170	19,7	10,0
ПЭГТ	ПЭВП/СДГ (90/10)	1430	18,7	9,2
ПЭСГТ	ПЭВП/СЭМАК/СДГ (88/2/10)	1360	19,8	9,3
ПЭГТДС	ПЭВП/СДГ(ДС) (90/10)	1180	19,5	8,4
ПЭСГТДС	ПЭВП/СЭМАК/СДГ(ДС) (88/2/10)	1270	19,8	9,1

Пластины толщиной 1, 2 и 3 мм были получены методом прессования на обогреваемом гидравлическом прессе. Кроме того, из материалов получались также стандартные образцы для проведения испытаний на растяжение (тип IV, стандарт *ASTM D-638*), образцы для проведения испытаний при вертикальном горении, а также для проведения испытаний по определению величины предельного кислородного индекса (ПКИ). Для проведения испытаний методом ПЭМ были получены ультрамикротомированные пленочные образцы, а для проведения анализов методом дифракции рентгеновского излучения из отформованных пластинок вырезались образцы размером 25×25×3 мм.

11.4. Структура и морфологические свойства наноккомпозитов на основе полиолефинов и СДГ

На рис. 11.6 представлены спектры, полученные методом ШРРИ, характерные для наноккомпозитов ПП/СДГ и СЭВП/СДГ. Во-первых, следует отметить, что при сравнении пика дифракции (003) кристалла СДГ на спектре, характерном для СДГ(ДС), с пиками дифракции на спектрах, характерных для наноккомпозитов на основе ПП и ПЭВП, можно заметить, что в наноккомпозитах интенсивность и ширина пика в значительной степени снижается (рис. 11.6, *а*). Снижение интенсивности частично объясняется эффектом «разбавления» частичек наполнителя. Тем не менее, при более детальном сравнении подобных дифракционных сигналов можно заметить еще некоторые различия в форме и положении пиков, характерных для различных материалов (рис. 11.6, *б*). Различного рода взаимодействия между макромолекулами полиолефинов и пластинками (слоями) органотфильных гидроксидов должны быть связаны с подобными незначительными изменениями. Расположение пика при несколько более низких значениях углов, которое характерно для некоторых наноккомпозитов (в частности ПЭГТДС),

может объясняться интеркаляцией макромолекул в промежутки между слоями наполнителя, в результате чего расстояние между пластинами гидроксида в кристалле увеличивается в еще большей степени. Увеличение и/или уменьшение интенсивности пиков на спектрах, полученных методом ШРРИ, характерных для наноккомпозитов, может объясняться уменьшением содержания частиц СДГ, кристаллическая структура которых напоминает кристаллическую структуру исходного СДГ, что может являться результатом частичного эксфолиирования наполнителя на стадии смешения компонентов в расплаве. Введение в состав наноккомпозитов на основе ПП компатибилизаторов (сополимеров) приводит к уменьшению интенсивности сигнала дифракции кристаллов в наноккомпозитах. Объясняется это увеличением удельной площади поверхности полиолефинов, в результате которого увеличивается степень взаимодействия и повышается адгезия полимеров к поверхности частиц СДГ, что позволяет повысить степень расслоения частиц наполнителя при аналогичных сдвиговых напряжениях, действующих при смешении материалов.

Что же касается наноккомпозитов на основе ПЭВП и СДГ, то интенсивность пиков дифракции (003) кристаллов СДГ в некоторой степени снижается и смещается в сторону более низких значений углов в случае образцов, не содержащих компатибилизаторов (ПЭГТДС) по сравнению с образцами, в которых в качестве компатибилизатора используется иономер на основе сополимера этилена и метакриловой кислоты (СЭМАК) (ПЭСНТДС). Согласно этим данным, подобный сополимер не способен увеличивать степень расслоения СДГ.

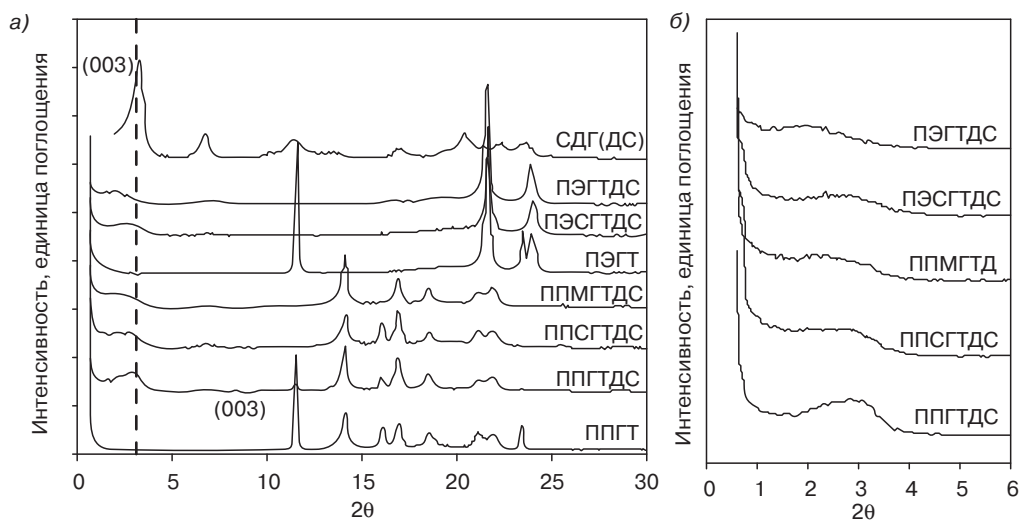


Рис. 11.6. Спектры, полученные методом ШРРИ, характерные для наноккомпозитов (обозначение композитов представлено в табл. 11.2): а — полный спектр; б — первый сигнал дифракции

Типичная морфология наноккомпозитов на основе полиолефинов и СДГ представлена на рис. 11.7. Так, на рисунке рассматривается пример образования частичек за счет наложения слоев наполнителя рядом с эксфолиированными слоями СДГ. Кроме

того (рис. 11.7, *г*), на микроснимках эксфолиированных наноккомпозитов на основе СЭМАК и СДГ(ДС), полученных методом ПЭМ, наблюдается тенденция к образованию агрегатов более мелкими частичками наполнителя [57]. Подобное явление может объясняться тем, что иономеры на основе СЭМАК обладают склонностью к ионной агломерации [58].

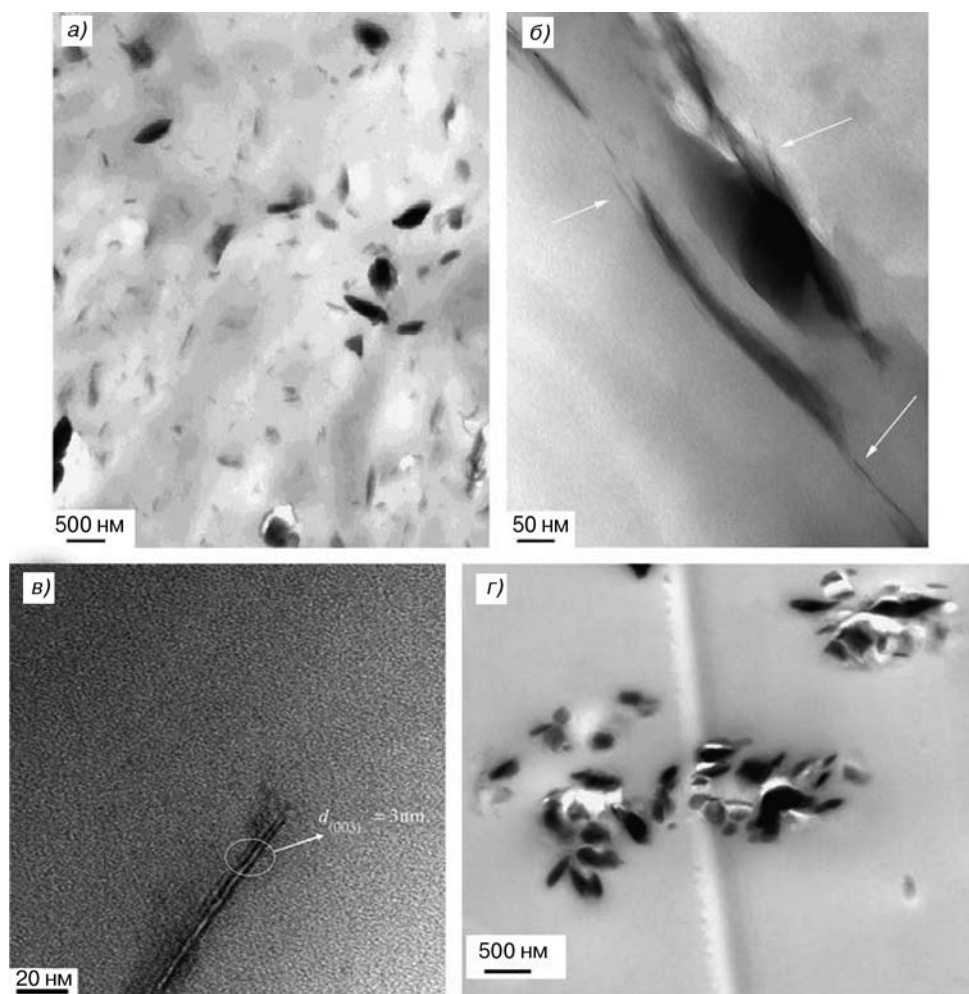


Рис. 11.7. Полученные методом ПЭМ микроснимки, на которых представлена морфология наноккомпозитов при различной степени увеличения: *а* — общий вид, на котором просматриваются особенности распределения тактоидов, слоев и скоплений слоев; *б* — увеличенный вид тактоидов, на котором просматриваются отдельные слои за пределами тактоидов (в результате процесса эксфолиирования наполнителя); *в* — увеличенный вид пары эксфолиированных пластов в наноккомпозите на основе ПП и СДГ(ДС), на котором просматривается расстояние между слоями наполнителя; *г* — объединение (агрегация) слоев в наноккомпозите на основе СЭМАК и СДГ(ДС)

В результате исследования влияния УФ-излучения на характеристики наноккомпозитов на основе ПЭВП и СДГ [46] было выявлено, что фотоинициируемый процесс сшивания полимера может привести к образованию не полностью, а лишь частично эксфолиированной структуры, в результате чего существенно снижается термостойкость образующегося наноккомпозита.

Учеными методом смешения в расплаве были получены наноккомпозиты на основе ПЭНП и MgAl-СДГ, в которых в качестве компатибилизаторов использовались МАПЭНП [41] и МАПЭВП [42], а СДГ подвергался предварительному модифицированию додецилбензолсульфонатом натрия. При исследованиях ученые использовали ПЭНП, значение ПТР которого составляло 3,52 г/10 мин. Распределенные частицы СДГ в наноккомпозите при увеличении содержания наполнителя стремятся образовать структурные агломераты. При невысоком содержании СДГ (0,5–1 масс. ч) на спектре, полученном методом ШРРИ, не наблюдается характеристических пиков, что объясняется высокой степенью эксфолиирования наполнителя, которая доказывается методом ПЭМ. Тем не менее, при увеличении содержания наполнителя изменяется степень распределения частиц СДГ по объему полимерной матрицы (появление пика, характерного для СДГ, а также зачастую ослабление интенсивности пика на спектре, полученном методом ШРРИ). Кроме того, сохраняется упорядоченность накладывающихся друг на друга слоев СДГ на небольшом расстоянии (что подтверждается неизменностью основного (003) пика дифракции и увеличением ширины более интенсивных пиков), а также уменьшается среднее число слоев в отдельных скоплениях пластов [59] и снижается интенсивность пиков, что указывает на некоторое уменьшение симметричности расположения элементов системы. Результаты, полученные методом рассеяния рентгеновского излучения, а также методом ПЭМ, указывают на то, что при высоком содержании в материале наполнителя в СДГ проявляется интеркалированная структура. Было выявлено, что частицы СДГ распределяются в массе обоих полимеров в виде отдельных слоев. Кроме того, в редких случаях ученые отмечали расслоение отдельных пластов после модифицирования СДГ додецилбензолсульфонатом натрия (увеличение расстояния между слоями и уменьшение интенсивности взаимодействия между слоями СДГ) и фрагментирование частичек наполнителя при смешении компонентов композиции в расплаве. Тем не менее, подобные тонкие пласты, полученные в результате смешения в расплаве, обычно состоят из большого числа слоев, при этом толщина пластов обычно составляет от 50 нм до нескольких сотен нанометров.

Кроме того, учеными были также получены наноккомпозиты на основе ЛПЭНП и ZnAl-СДГ, модифицированного додецилбензолсульфонатом натрия (ДС), при этом в работе ученые исследовали возможность получения наноккомпозитов методом интеркаляции в растворе ксилола [44]. При увеличении содержания СДГ в композите от 2,5 до 10 %масс. характеристический пик дифракции (001) на спектре, полученном методом ШРРИ, практически полностью исчезает, указывая на то, что при таком содержании наполнителя процесс эксфолиирования частиц полностью завершается, это подтверждается также и микроснимками образцов материалов, полученными методом ПЭМ.

11.5. Реологические свойства наноккомпозитов на основе полиолефинов и СДГ

Учеными были подробно изучены линейные и нелинейные реологические характеристики наноккомпозитов на основе ПЭНП и СДГ [42]. При исследованиях ученые воздействовали на материалы циклическими динамическими сдвиговыми нагрузками, величина которых изменялась по синусоидальной зависимости. Максимальное (амплитудное) значение деформации γ_0 не превышало 5%, в результате чего обеспечивался линейный, вязкоупругий режим нагружения материалов:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t). \quad (11.1)$$

Ученые изучили изменение величины комплексной вязкости при низких значениях частоты в диапазоне температур от 180 до 260 °С (рис. 11.8). Исследователи определили, что реологические характеристики наноккомпозитов зависят от температуры в несколько меньшей степени, чем характеристики исходного ПЭНП (особенно при определенном содержании наполнителя). Это означает, что при введении в материал наполнителя по характеристикам текучести при низкой частоте воздействий материал по своему поведению начинает напоминать не жидкость, а псевдотвердое тело. Образцы наноккомпозитов на основе МАПЭВП начинают проявлять подобное поведение при намного меньшем содержании СДГ (примерно 5 масс. ч) по сравнению с композитами на основе ПЭНП и компатибилизатора (изменения вязкости материала при изменении температуры наблюдаются и при содержании наполнителя в композите на уровне 10 масс. ч). Следовательно, природа полимерной матрицы определяет, в какой степени реологические характеристики наноккомпозитов будут зависеть от содержания в них СДГ.

Если измерения проводятся при низкой частоте вращения, при увеличении содержания СДГ в наноккомпозите наблюдается монотонное увеличение значения динамического модуля упругости (G'). Более высокие значения этого показателя, характерные для МАПЭВП, указывают на то, что полярность модифицированной матрицы повышает степень распределения частиц СДГ в массе полимера. В случае использования более полярной полимерной матрицы выравнивание кривой зависимости значений G' от частоты достигается при более низком содержании СДГ, то есть при увеличении содержания наполнителя полимерные цепочки релаксируют все в меньшей и меньшей степени.

На кривых зависимости комплексной вязкости ($|\eta^*|$) ненаполненных материалов от частоты просматривается четкий переход от ньютоновского режима течения (режим при низких значениях частоты) к режиму, при котором вязкость материала уменьшается под действием сдвиговых напряжений (режим при высоких значениях частоты). При увеличении содержания наночастиц в материале ньютоновский режим течения материала смещается в область более высоких значений частоты (явление уменьшения вязкости под действием напряжений сдвига проявляется в меньшей степени). Подобное поведение материала можно объяснить двумя факторами: во-первых, разницей в полярности двух полимерных матриц, а во-вторых, наличием в одном из композитов низкомолекулярного компатибилизатора.

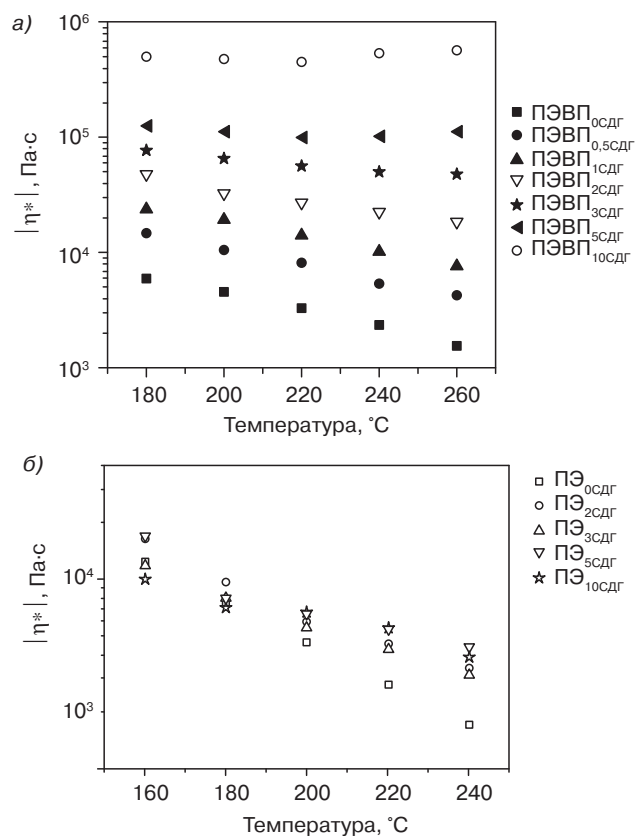


Рис. 11.8. Влияние содержания СДГ на степень зависимости величины комплексной вязкости наноккомпозитов на основе ПЭ и СДГ от температуры при низкой частоте вращения (0,177 рад/с): а — ряд наноккомпозитов на основе МАПЭВП (общая формула ПЭВП_{хСДГ}, где х — массовая концентрация СДГ в наноккомпозите, масс. ч.); б — ряд наноккомпозитов на основе ПЭНП, в которых в качестве компатибилизатора использовался МАЛПЭНП (ПЭ_{хСДГ}); соотношение содержания СДГ и компатибилизатора составляет 1:2 (заимствовано из литературы [42])

Расплавы ненаполненных полиолефинов, а также обычных полиолефиновых микрокомпозитов при низких значениях частоты обычно проявляют ньютоновское поведение, т. е. ведут себя как жидкости. С другой стороны, вязкость наноккомпозитов ПЭНП и СДГ под действием деформации сдвига в некоторой степени снижается, т. е. подобные материалы характеризуются более высоким значением экспоненциального коэффициента снижения вязкости (под действием напряжений сдвига) и более низким значением экспоненциального коэффициента релаксации. Как показано на рис. 11.9, значения обоих этих экспоненциальных коэффициентов при более существенном увеличении содержания в материале наполнителя изменяются в незначительной степени. По значениям экспоненциального коэффициента снижения вязкости (под действием напряжений сдвига) (n) можно судить о степени расслоения частиц глины в полимерном наноккомпозите [60]. Несмотря на то что более высокие

по модулю отрицательные значения коэффициента n обычно объясняются более высокими значениями степени расслоения частичек глины, в наноккомпозитах на основе ПЭНП и СДГ более высокие значения экспоненциального коэффициента снижения вязкости (под действием напряжений сдвига) объясняются переориентацией цепочек или сегментов полимеров, которая существенно затормаживает протекание процесса релаксации. При более высоком содержании СДГ подобное явление проявляется в еще большей степени, в результате чего увеличивается значение G' и снижается степень зависимости этого параметра от частоты. Кроме того, при уменьшении среднего расстояния между пластинами распределенного наполнителя, они начинают в большей степени взаимодействовать, в результате чего повышается величина энергетического барьера процесса релаксации.

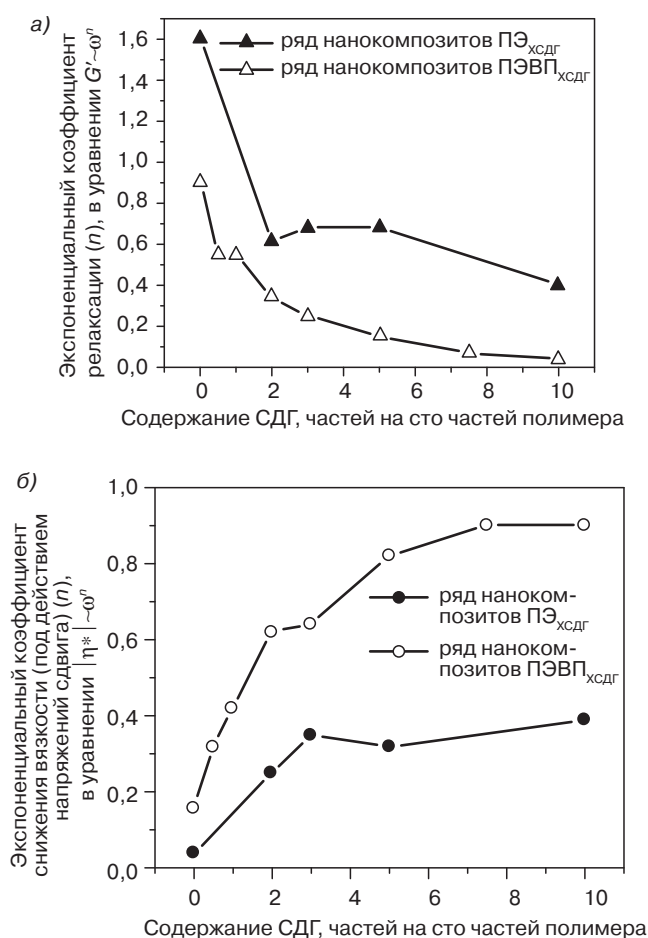


Рис. 11.9. Особенности кривых зависимости показателей текучести (зависимость $|\eta^*|$ от ω (а) и зависимость G' от ω (б)), характерных для наноккомпозитов с различным содержанием СДГ (заимствовано из литературы [42])

Для более детального изучения и обеспечения возможности прогнозирования любых морфологических изменений в наноккомпозитах на основе ПЭНП и СДГ при их переработке ученые провели ряд исследований с нелинейным изменением величины сдвиговых напряжений, воздействующих на материал [42]. При подобных испытаниях на материал воздействовали постоянной по величине сдвиговой нагрузкой, однако после достижения системой равновесного состояния нагрузка с образца снимается, и после некоторого времени действие нагрузки возобновляется, однако в противоположном направлении. Ученые тщательно проанализировали зависимость величины напряжений, возникающих в наноккомпозитах на стадии изменения направления действия нагрузки, от времени. При исследованиях наблюдался резкий скачок величины напряжений, который объясняется относительно невысокой прочностью агрегированных сетчатых структур, которые разрушаются на первой стадии воздействия сдвиговой нагрузки, однако впоследствии практически полностью восстанавливаются. Равновесные значения вязкости достигаются в течение довольно продолжительного периода времени, а поэтому разрушенные структуры и частицы имеют возможность ориентироваться в направлении течения материала.

Вследствие того, что сетчатые структуры СДГ при линейных вязкоупругих испытаниях на воздействие сдвиговых нагрузок практически не расслаиваются и не разрушаются, то ученым было интересно более детально изучить особенности вышеупомянутого процесса регенерации. Кроме того, исследователи проанализировали зависимость величины динамического модуля упругости от времени при невысоких значениях частоты, а также от величины максимальной относительной деформации материала. Ученые отметили, что значения G' постепенно увеличиваются с течением времени и при более высоком содержании в материале СДГ (рис. 11.10). Подобное явление объясняется уменьшением среднего расстояния между частицами и увеличением скорости восстановления разрушенных структур. Кроме того, при линейных экспериментах по определению реологических характеристик наличие в материале низкомолекулярного компатибилизатора (МАЛПЭНП) приводило к снижению упругости полимерной матрицы после разрушения сетчатой структуры за счет возникновения сдвиговых напряжений и переориентации полимерных цепочек в направлении течения материала, в результате чего значения G' также в некоторой степени уменьшались. При высоком содержании в материале СДГ и большой продолжительности периода релаксации материала разрушенные структуры могут в значительной степени восстанавливаться, что позволяет решить подобную проблему.

11.6. Термические свойства наноккомпозитов на основе полиолефинов и СДГ

Потенциальные изменения характеристик плавления и кристаллизации ПП и ПЭ в наноккомпозитах, обусловленные присутствием слоев СДГ, были тщательно изучены учеными за счет использования метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). При исследованиях ученые использовали калориметр *Pyris 1* компании *Perkin-Elmer*, на котором анализируются образцы массой примерно 10 мг.

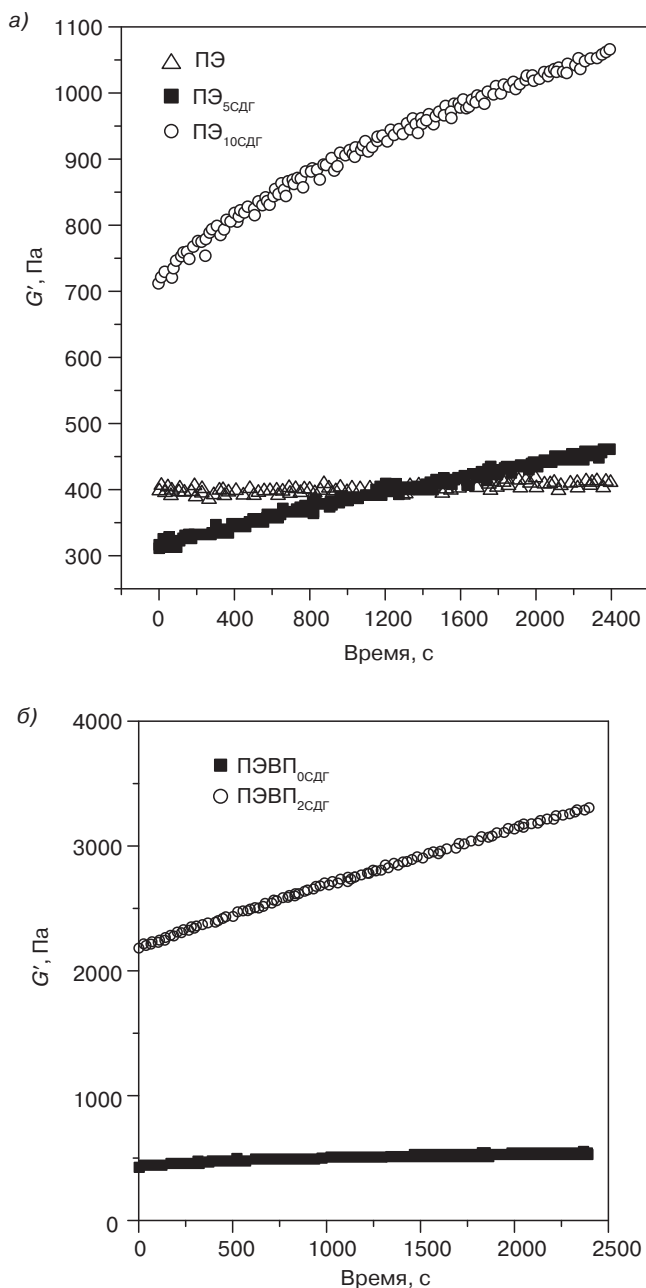


Рис. 11.10. Влияние восстановления структуры распределенных частиц СДГ на величину динамического модуля упругости (G') расплава в течение «периода релаксации» при нелинейных испытаниях материала на воздействие сдвиговых нагрузок (частота 1 рад/с, относительная деформация 1%). Обозначение материалов такое же, как и на рис. 11.8 (заимствовано из литературы [42])

При экспериментах образцы наноккомпозитов первоначально нагревались от комнатной температуры до 200 °С со скоростью 10 °С/мин, выдерживались при этой температуре в течение 2 мин, что позволяло исследователям избавиться от тепловой предыстории материала, после чего охлаждались со скоростью 10 °С/мин от 200 до 20 °С. Затем образцы нагревались во второй раз со скоростью 10 °С/мин от 20 до 200 °С, и анализировался процесс плавления полимерного материала. Степень кристалличности полиолефинов и наноккомпозитов на их основе определялась учеными за счет анализа пиковых значений температуры кристаллизации ($T_{кр}$) и плавления ($T_{пл}$), а также за счет измерения соответствующих значений энтальпии ($\Delta H_{кр}$ и $\Delta H_{пл}$). Теоретически, значения энтальпии, характерные для 100% степени кристалличности ПП и ПЭ ($\Delta H_{пл}$), составляют 207,1 и 293 Дж/г соответственно.

Характеристики процессов плавления и кристаллизации ПП и ПЭВП в наноккомпозитах представлены в табл. 11.3. В случае ПЭВП значения $T_{пл}$ и $T_{кр}$, а также значения степени кристалличности полимера не зависят от наличия в материале частичек СДГ. Тем не менее, в наноккомпозитах на основе ПП наблюдается довольно интересное влияние частиц СДГ на значения степени кристалличности и $T_{кр}$ полимеров. Наличие в материале частичек СДГ приводит к значительному увеличению значения $T_{кр}$ ПП, а следовательно, ученые делают вывод о том, что частицы СДГ могут выступать в качестве нуклеирующего агента по отношению к этому полиолефину. Было установлено, что подобное явление в наноккомпозитах на основе ПП проявляется в намного большей степени (в частности, в образце ППМГТДС) по сравнению с микрокомпозитами на основе ПП и СДГ (в частности, образцом ППГТ). Ученые отметили, что в предыдущих исследовательских работах, где в качестве компатибилизатора в частично наполненном ПП использовался МАПП, этот компонент выступал в качестве ускорителя процесса нуклеации на стадии кристаллизации полиолефина. Таким образом, подобное явление усиливает влияние частичек СДГ на характеристики композиционного материала.

Таблица 11.3. Теплофизические (термические) и реологические характеристики, а также огнестойкость чистых исходных полиолефинов, микро- и наноккомпозитов на основе ПЭВП или ПП и слоистых двойных гидроксидов (СДГ)

Обозначение образца	$T_{пл}$, °С	$T_{кр}$, °С	$X_{пл}$, %	$X_{кр}$, %	ПТР, г/10 мин	Температура размягчения по Вика, °С	ВПК, с	ОКИ, %
ПП	164,2	113,5	52,7	55,8	5,8	97,2	6	18,2
ППГТ	163,5	116,1	51,3	55,8	6,1	97,9	9	19,2
ППГТДС	163,5	119,1	54,0	56,9	5,4	92,6	15	18,8
ППМГТДС	165,3	126,7	65,2	60,0	5,8	103,6	21	19,3
ППСГТДС	163,9	119,0	63,4	61,6	5,7	95,2	17	18,9
ПЭ	130,0	116,4	79,9	83,3	1,03	75,4	12	18,4
ПЭС	130,7	116,7	82,0	85,1	0,94	71,9	13	18,5
ПЭГТ	130,6	116,6	83,8	82,6	1,01	71,6	19	18,7

Таблица 11.3, окончание

Обозначение образца	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$X_{пл}, \%$	$X_{кр}, \%$	ПТР, г/10 мин	Температура размягчения по Вика, $^\circ\text{C}$	ВППК, с	ОКИ, %
ПЭСГТ	131,2	116,5	84,2	83,8	0,84	72,8	15	18,5
ПЭГТДС	131,3	116,4	86,6	82,3	0,75	70,2	26	19,2
ПЭСГТДС	131,5	116,1	80,2	79,2	0,75	71,0	20	18,3

ПТР — показатель текучести расплава, который определяется при температуре 230 $^\circ\text{C}$ (для ПП) или 190 $^\circ\text{C}$ (для ПЭ) и под действием нагрузки 2160 г. Температура размягчения по Вика определяется при скорости нагревания образца 50 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ (испытание *Vicat B*). ВППК — время падения первой расплавленной, горячей капли, измеряемое на образцах, размер и форма которых определяется в стандарте *UL-94*.

Во всех изученных образцах композитов на основе ПП наблюдалась следующая тенденция: на зависимости значений температуры кристаллизации от величины степени кристалличности, характерной для композитов, в которых присутствует нуклеирующий агент, увеличивается диапазон кристалличности, поскольку процесс кристаллизации полимера начинается при более высоких значениях температуры на стадии охлаждения материала внутри калориметра.

Данные, полученные методом ДСК, указывают на то, что эксфолиированные слои СДГ повышают значение эндотермического пика кривой зависимости температуры ЛПЭНП на 5 $^\circ\text{C}$ в том случае, если в материале содержится 5 %масс. MgAl-СДГ(ДС) [45].

11.7. Термическая стабильность (термостойкость) наноккомпозитов на основе полиолефинов и СДГ

Ученые довольно подробно изучили термостойкость и скорость термоокислительной деструкции наноккомпозитов на основе ЛПЭНП и СДГ [44]. По характеру кривых, полученных методом термогравиметрического анализа (АТГ) (рис. 11.11), можно сделать вывод о том, что наноккомпозиты характеризуются несколько более высокой термостойкостью по сравнению с исходным ЛПЭНП.

Результаты изоконверсионного кинетического анализа термоокислительной деструкции наноккомпозитов на основе ЛПЭНП и СДГ указывают на то, что в начале процесса деструкции (степень превращения $\alpha = 0,03$) энергия активации (E_a) чистого исходного ПЭНП, а также наноккомпозитов на основе этого полимера и СДГ имеет примерно равное значение. Это указывает на то, что процесс деструкции начинается примерно одинаковыми реакциями. При увеличении α до 0,2 величина E_a , характерная для ЛПЭНП, в некоторой степени увеличивается, что объясняется началом протекания процесса разрыва полимерных цепочек под действием кислорода. При увеличении α значения энергии активации, характерные для наноккомпозитов, увеличиваются в большей степени. На кривых, характерных для наноккомпозитов ЛПЭНП/MgAl-СДГ и ЛПЭНП/ZnAl-СДГ, наблюдается выраженный переход от процесса разложения под действием пероксидных радикалов к процессу разложения под действием случайного

разрыва цепи, которые начинают проявляться уже при низких значениях α (0,1 и 0,2 соответственно). Подобные результаты можно объяснить модельным механизмом повышения барьерных свойств, при котором неорганические слои выступают в качестве эффективного барьерного слоя, который не позволяет молекулам кислорода диффундировать через массу материала.

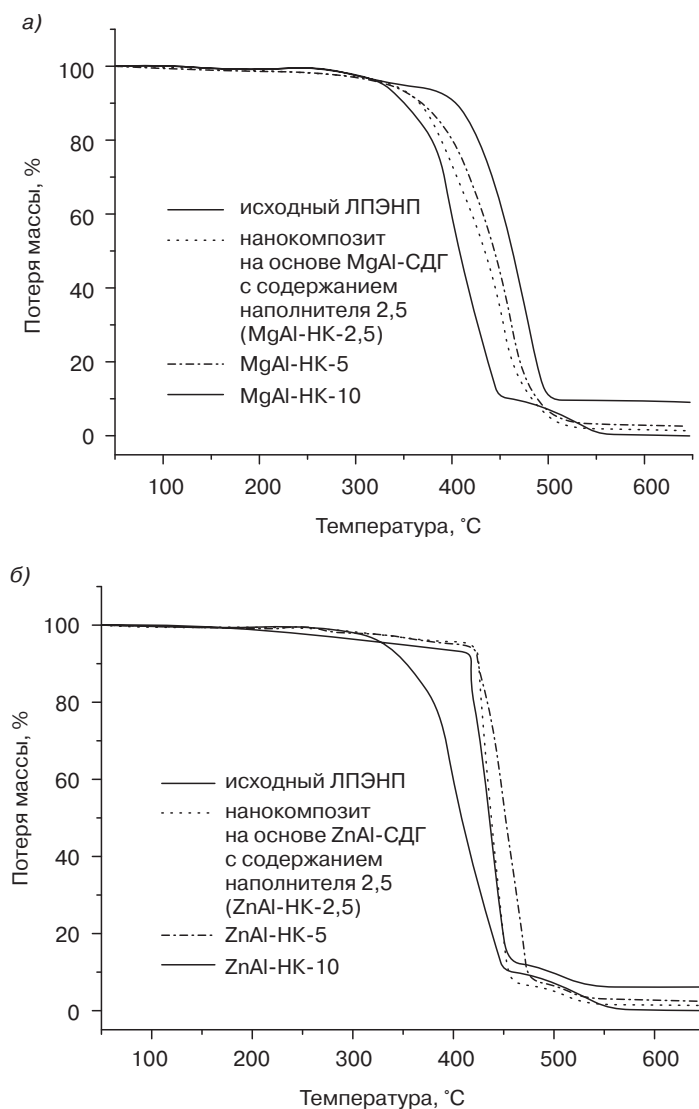


Рис. 11.11. Характер изменения кривых, полученных методом АТГ, характерных для наноккомпозитов на основе ЛПЭНП и MgAl-СДГ (а) и ZnAl-СДГ (б) с различным содержанием наполнителя (заимствовано из литературы [44])

За счет анализа степени поглощения на спектрах, полученных методом ИКФП (рис. 11.12), а также анализа пиков поглощения излучения в области 925 см^{-1} , которые характерны для ассиметричных колебаний связей в группах $-\text{CH}_2-$ или $-\text{CH}_3$ в ЛПЭНП и нанокмпопозитах на его основе, ученые сделали вывод о том, что в результате процесса термического разложения нанокмпопозитов на основе ЛПЭНП и СДГ образуются, в основном, вещества алкенового типа. Тем временем, на спектрах исходного ЛПЭНП, подвергнутого термоокислительной деструкции, явно просматриваются пики, характерные для карбонильных групп. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что пластиы СДГ в нанокмпопозитах выступают в качестве барьерных слоев и препятствуют проникновению кислорода в массу материала.

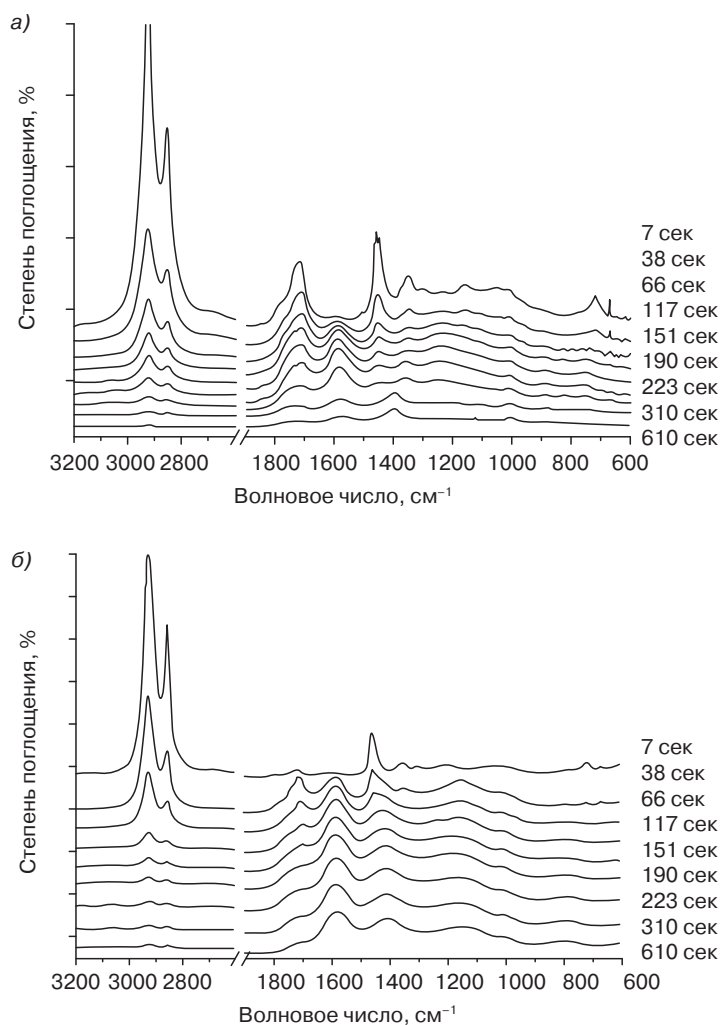


Рис. 11.12. Динамический спектр, полученный методом ИКФП, для образцов исходного ЛПЭНП (а), нанокмпопозита на основе MgAl-СДГ с содержанием наполнителя 10 масс. ч. (б)

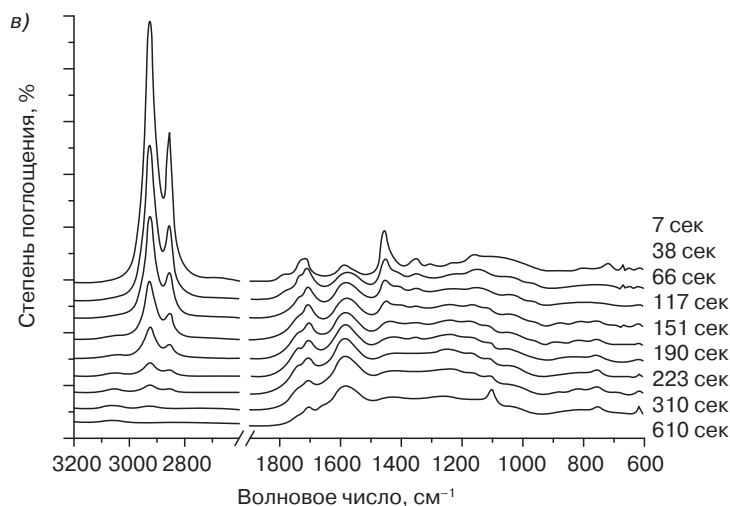


Рис. 11.12, окончание. Динамический спектр, полученный методом ИКФП, для образцов наноккомпозита на основе ZnAl-СДГ с содержанием наполнителя 10 масс. ч. (в), подверженных термической деструкции в течение различных промежутков времени (заимствовано из литературы [44])

Данные, полученные методом АТГ, указывают на то, что наноккомпозиты на основе ПЭВП и СДГ характеризуются намного более высокой термостойкостью по сравнению с образцами исходного ПЭВП [46]. Если взять в качестве показателя сравнения точку, в которой масса образца уменьшается на 50%, то можно заметить, что температура разложения образца наноккомпозита на основе ПЭВП и СДГ с содержанием наполнителя 5 %масс. примерно на 40 °С превышает величину температуры разложения исходного ПЭВП. Аналогичным образом температура разложения эксфолиированных наноккомпозитов на основе ППК и MgAl-СДГ с содержанием наполнителя 1 %масс. на 10 °С превышает значение температуры разложения полипропиленкарбоната в том случае, если в качестве показателя сравнения выбирается точка, в которой потеря массы образца материала составляет 20% [33].

Наноккомпозиты на основе ПП и СДГ характеризуются улучшенной термостойкостью по сравнению не только с исходным ПП, но и с соответствующими наноккомпозитами на основе ПП и ММТ [47], особенно в высокотемпературном диапазоне термического разложения образцов.

11.8. Механические свойства наноккомпозитов на основе полиолефинов и СДГ

Механические характеристики наноккомпозитов были изучены в результате испытания образцов материалов на растяжение при комнатной температуре при постоянной скорости деформирования — 10 мм/мин. Величина относительной деформации образцов фиксировалась с помощью видеоэкстензометра. Наноккомпозиты на основе ПП и СДГ, а также наноккомпозиты на основе ПЭВП и СДГ обладают примерно одинаковыми

механическими характеристиками при растяжении по сравнению с соответствующими исходными полиолефинами. Кривые зависимости напряжений от деформации, полученные для наноккомпозитов, имеют примерно такой же характер, как и кривые, полученные для исходных полимеров. Ученые отметили лишь незначительные различия значений предела текучести и максимального напряжения, а также относительно удлинения при разрыве (табл. 11.2). Композиты на основе ПЭВП характеризуются повышенной жесткостью в случае наличия в них частиц немодифицированного СДГ (образцы ПЭГТ и ПЭСГТ). Это объясняется тем, что частицы немодифицированного гидратальцита также характеризуются повышенной жесткостью по сравнению с полимерной матрицей. Анализируя значения, представленные в табл. 11.2, можно легко заметить, что значения модуля упругости Юнга (E), характерные для немодифицированных микрокомпозитов на основе ПЭВП и СДГ, составляют примерно 1,4 ГПа, что несколько выше значений модуля упругости, характерных для наноккомпозитов на основе СДГ(ДС) (образцы ПЭГТДС и ПЭСГТДС), а также для исходного ПЭВП ($E \approx 1,2$ ГПа). На основании этих значений, ученые сделали вывод о том, что модифицированный СДГ(ДС) выступает в качестве своеобразного пластификатора полиэтилена.

Значение предела прочности при растяжении ($\sigma_{\text{макс}}$), характерное для наноккомпозитов на основе СДГ(ДС), совершенно не изменяется, в то время как значение, характерное для наноккомпозитов на основе немодифицированного СДГ, в некоторой степени снижается. Подобные незначительные различия между микрокомпозитами (ПЭГТ) и наноккомпозитами (ПЭГТДС) объясняются, в основном, размерами распределенных частиц СДГ. В рассматриваемом случае в образцах немодифицированных композитов на основе ПЭВП и СДГ методом ПЭМ ученые наблюдали, в основном, первичные частицы, средний размер которых составлял 0,7 мкм. Однако отдельные пласти и скопления слоев (толщина которых составляет обычно примерно 1 нм) наблюдались учеными, в основном, в образцах наноккомпозитов на основе СДГ(ДС) (см. рис. 11.7, в). При увеличении значения характеристического отношения частичек наполнителя повышается и величина предела прочности при растяжении композита. При увеличении содержания в наноккомпозитах отдельных эксфолиированных пластов повышается и значение предела прочности при растяжении материала.

Что же касается композитов на основе ПЭВП и СДГ, то значения предела прочности при растяжении, характерные для этих материалов, несущественно отличаются от значений, характерных для композитов на основе ПП и СДГ. Лишь наноккомпозиты на основе СДГ(ДС), полученные с использованием компатибилизаторов, характеризуются значительно более высокой жесткостью (табл. 11.2) по сравнению с другими образцами материалов. Подобное явление объясняется некоторым увеличением степени кристалличности ПП.

Если говорить о пределе прочности при растяжении образцов композитов на основе ПП и СДГ, то можно легко заметить, что микрокомпозиты ППГТ, содержащие частицы наполнителей микронного размера, характеризуются несколько более низкими значениями этого параметра (25,1 МПа) по сравнению со значениями, характерными для ненаполненного исходного полимера (28,4 МПа). Значения предела прочности при растяжении, характерные для наноккомпозитов на основе ПП и СДГ(ДС), практически не отличаются от значений этого параметра, характерных для ненаполненного ПП. В подобных наноккомпозитах содержится компатибилизатор (в качестве которого используются

сополимеры), который повышает степень межфазной адгезии, в результате чего увеличивается значение предела прочности при растяжении материала.

Кроме того, ученые определили, что для наноккомпозитов характерна меньшая величина пластической деформации по сравнению с микрокомпозитами и исходными полиолефинами. Подобное явление объясняется ограничением подвижности полимерных цепочек на межфазной границе частиц наполнителя.

Особенности хрупкого разрушения наноккомпозитов на основе полиэтилена (ПЭНП) и MgAl-СДГ были изучены учеными за счет определения значений удельной работы разрушения (УРР) [43]. Максимальное значение вторичной энергии разрушения наблюдается в том случае, если в материале содержится 5 %масс. СДГ, т. е. материал характеризуется более высокой стойкостью к распространению трещин по сравнению с исходным ПЭНП. Результаты морфологического анализа указывают на то, что распределенные пласти СДГ подвергаются частичному эксфолиированию, а также образуют кластеры, в некоторой степени ограничивающие подвижность полимерных цепочек. Если в материале содержится 5 %масс. СДГ, то изменяется характер разрушения подобного материала с пластичного на хрупкий. В результате исследования поверхности разрушения образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) ученые определили, что кластеры, сформированные частичками СДГ, ограничивают рост трещин в полимерной матрице, при этом подобное явление в наибольшей степени проявляется в том случае, если в материале содержится 5 %масс. СДГ. При более высоком содержании СДГ увеличивается количество кластеров, в результате чего уменьшается среднее расстояние между этими кластерами. В результате этого при более высоком содержании СДГ существенно ограничивается величина крупномасштабной пластической деформации, что приводит к тому, что разрушение материалов начинает происходить при более низкой величине относительной деформации. Стойкость к образованию трещин (величина удельной работы разрушения) и распространению трещин (величина вторичной работы разрушения) подобных наноккомпозитов зависит от природы полимерной матрицы и морфологии наноккомпозита (степень распределения частиц СДГ) соответственно.

Ученые также определили, что механические свойства ППК удастся существенно улучшить за счет приготовления наноккомпозитов на основе этого полимера и СДГ. Согласно полученным данным [33], значение предела прочности при растяжении наноккомпозитов на основе ППК и MgAl-СДГ, содержащих 5 %масс. наполнителя, составляет 36,9 МПа, что на 72 и на 30% выше, чем значения этого показателя, характерные для исходного ППК и композитов, полученных в результате простого смешения (с аналогичным содержанием СДГ) соответственно. Значение модуля упругости Юнга, характерное для этого материала, составляет 1303 МПа, что на 57 и на 21% выше, чем значения этого показателя, характерные для двух указанных выше материалов.

11.9. Огнестойкость и газопроницаемость наноккомпозитов на основе полиолефинов и СДГ

Как и наноккомпозиты на основе полиолефинов и глины, наноккомпозиты на основе полиолефинов и СДГ могут использоваться в различных отраслях промышленности.

Так, например, их можно применять как альтернативу или как синергетически действующий компонент в огнестойких композициях полимеров, а также при изготовлении барьерных пленок, характеризующихся низкой газопроницаемостью. Именно поэтому важно охарактеризовать подобные материалы с точки зрения технических параметров, которые наиболее часто используются в промышленности переработки пластмасс, например, определить значения показателя текучести расплава и температуры размягчения материала по Вика. Значения некоторых наиболее типичных параметров материалов представлены в табл. 11.3. Обычно уменьшение значений температуры размягчения по Вика объясняется тем, что СДГ может выступать в качестве пластификатора в полимерном материале, в то время как увеличение значений температуры размягчения по Вика обычно объясняется увеличением степени кристалличности полимерного материала.

Изменение значений ПТР материалов указывает на то, что нанокompозиты характеризуются более высоким значением кажущейся вязкости по сравнению с исходными полимерами и микрокомпозитами на основе этих полимеров и СДГ, при этом ученые отмечают, что значения ПТР довольно хорошо согласуются с реологическими характеристиками нанокompозитов подобного типа. Ученые доказали, что высокое значение вязкости полимерных нанокompозитов даже при относительно невысоких значениях скорости деформирования очень сильно влияет на огнестойкость материалов и ограничивает скорость образования и падения горящих, расплавленных капель полимера. Несмотря на то что наличие в изучаемом материале 10 %масс. СДГ не приводит к увеличению значения ПКИ (концентрация кислорода, необходимая для поддержания горения образца материала), присутствие наполнителя обеспечивает существенное увеличение времени, необходимого для начала падения горящих капель после приложения пламени к образцу материала (ВППК), при испытании на горючесть с вертикальным закреплением образцов (стандарт *UL-94*). Как показано в табл. 11.3, нанокompозиты характеризуются наибольшими значениями ВППК.

На кривых АТГ, полученных для нанокompозитов на основе ЛПЭНП и MgAl-СДГ(ДС), можно легко заметить [45], что процесс образования обугленного слоя в диапазоне температур от 210 до 370 °С протекает с несколько большей скоростью. Кроме того, ученые заметили, что при температуре выше 370 °С нанокompозит характеризуется более высокой термостойкостью по сравнению с исходным ЛПЭНП. Температура разложения нанокompозитов, содержащих 10 %масс. модифицированного СДГ, примерно на 42 °С превышала значение температуры разложения, характерное для исходного ЛПЭНП (в качестве показателя сравнения использовалась точка, в которой образец терял 40% от своей первоначальной массы). Динамические спектры, полученные методом ИКФП, указывают на то, что подобный нанокompозит в диапазоне температур от 200 до 320 °С характеризуется более низкой скоростью термоокислительной деструкции по сравнению с исходным ЛПЭНП. Наличие в материале эксфолированных слоев СДГ в некоторой степени увеличивает скорость образования обугленного слоя, а поэтому подобные полиолефиновые нанокompозиты могут выступать в качестве перспективных огнестойких материалов.

И наконец, следует отметить, что в нанокompозитах на основе ПП и СДГ по сравнению с исходным ПП значение коэффициента проницаемости кислорода (КПК)

снижается в такой же степени, как и в композитах на основе ПП и ММТ. Таким образом, значение КПК, характерное для исходного ПП, составляет $500 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{день})$, в то время как значения этого коэффициента, характерные для наноккомпозитов на основе ПП, содержащих 5 %масс. органофильного СДГ или 5 и 10 %масс. органофильного ММТ, составляют 210, 260 и $220 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{день})$ соответственно [61]. Таким образом, полиолефиновые наноккомпозиты на основе СДГ могут использоваться при изготовлении изделий, в которых необходимо обеспечить низкое значение КПК.

11.10. Сравнение характеристик наноккомпозитов на основе полиолефинов и СДГ и наноккомпозитов на основе полиолефинов и ММТ

Полиолефиновые наноккомпозиты на основе СДГ по своим характеристикам могут составить конкуренцию наноккомпозитам на основе катионных глин, таких как ММТ. Слоистые двойные гидроксиды с высокой степенью чистоты могут получаться за счет использования относительно простых процедур; подобные наполнители характеризуются относительно невысокой стоимостью. Кроме того, СДГ могут подвергаться органоимодифицированию за счет использования различных органических анионов, количество которых существенно превышает количество органических катионов. По сравнению с наноккомпозитами на основе полиолефинов и ММТ, содержащими примерно такое же количество частичек наполнителя, наноккомпозиты на основе полиолефинов и СДГ обладают более низкой жесткостью и механической прочностью. Пласты СДГ не оказывают такого армирующего действия, как слои ММТ или катионных глин. Подобное явление объясняется тем, что пласты СДГ сами по себе обладают более низкими механическими характеристиками по сравнению со слоями катионных глин. Именно поэтому наноккомпозиты на основе полиолефинов и СДГ могут использоваться при изготовлении изделий, которые должны иметь механические характеристики, присущие полиолефинам (например, при получении пленок и покрытий и т. д.).

Как и наноккомпозиты на основе полиолефинов и ММТ, пленочные образцы наноккомпозитов на основе полиолефинов и СДГ характеризуются несколько более низкими значениями коэффициента проницаемости кислорода по сравнению с исходными полиолефинами. Наноккомпозиты на основе ПП и СДГ характеризуются несколько более высокими значениями по сравнению с наноккомпозитами на основе ПП и ММТ (при условии одинакового содержания наполнителя). Причина подобных изменений может состоять в том, что СДГ по сравнению с ММТ обладает более низкой плотностью и меньшей толщиной пластов (частичек).

В огнестойких полиолефиновых композициях MgAl -СДГ могут проявлять примерно такую же эффективность, как и частицы гидроксидов алюминия и магния микронного размера. Подобные соединения позволяют уменьшить количество тепловой энергии, выделяющейся при горении, а также в некоторой степени разбавить газообразные продукты горения благодаря тому, что реакция разложения подобного соединения является эндотермической, а в качестве одного из продуктов

разложения материала выделяется вода. Нанооксидные остатки обеспечивают образование более равномерного защитного слоя для конденсированной фазы. Даже ZnAl-СДГ позволяет обеспечивать противодымный эффект, который традиционно обеспечивается оксидом цинка. СДГ не являются конкурентами для катионных на-ноглин, поскольку механизмы действия этих материалов очень сильно отличаются. Таким образом, нано-СДГ могут довольно эффективно использоваться в сочетании с силикатами и/или другими антипиренами и наполнителями. Ученым еще предстоит тщательно изучить синергетические эффекты, которые могут возникать в случае использования нанослоев СДГ.

11.11. Выводы

Расстояние между слоями в слоистых двойных гидроксидах увеличивается за счет осуществления реакций ионного обмена с использованием додецилсульфат-анионов и додецилбензолсульфонат-анионов. Учеными получали различные нанокмпозиты на основе полиолефинов и СДГ смешением в расплаве органофильного СДГ и различных марок ПЭ и ПП. Обычно формирующаяся структура подобных материалов имеет вид смеси отдельных пластов и скоплений слоев, образованных в результате эксфолиирования наполнителя под действием сдвиговых усилий, возникающих при смешении материалов в расплаве. Подобные нанокмпозиты в основном характеризуются более высокими значениями сдвиговой вязкости расплава, более высокой огнестойкостью, а также несколько более высокими значениями модуля упругости по сравнению с исходными полиолефинами.

Нанокмпозиты на основе ПП и СДГ обладают более высокими значениями теплофизических и механических характеристик по сравнению с исходным ПП и обычными микрокмпозитами на основе ПП и СДГ. В таких материалах в некоторой степени увеличивается скорость кристаллизации, в результате чего материал имеет несколько более высокую степень кристалличности. Кроме того, нанокмпозиты характеризуются более высокой жесткостью и более низкой пластичностью. Механические свойства при растяжении нанокмпозитов на основе ПП и СДГ практически не отличаются от свойств, характерных для исходного ПП. Ученые доказали, что компатибилизаторы, в качестве которых могут использоваться сополимеры, например МАПП и МАСЭБС, незначительно облегчают получение эксфолиированных нанокмпозитов на основе ПП и СДГ. Тем не менее, компатибилизаторы несколько повышают качество распределения СДГ в массе полимерной матрицы и оказывают существенное влияние на изменение структуры и свойств композиционных материалов.

При использовании компатибилизаторов (сополимеров) в нанокмпозитах на основе полиэтилена и СДГ чаще всего также удается повысить качество распределения СДГ в массе материала. Однако окончательная структура и свойства подобных нанокмпозитов в довольно существенной степени отличаются от ранее рассмотренных материалов. Структура и свойства подобных нанокмпозитов зависят не только от наличия в материале компатибилизатора, но и от типа (марки) используемого полиэтилена

(ПЭНП, ПЭВП и ЛПЭНП), слоистого двойного гидроксида (MgAl-СДГ и ZnAl-СДГ), природы органических анионов, располагающихся в межламельном пространстве (ДС или ДБС), а также от метода получения наноккомпозита (смешение в расплаве или интеркаляция в растворе). Кроме того, ученые определили, что при введении в полимер наночастишек СДГ характеристики процесса кристаллизации ПЭ очень сильно изменяются. Тем не менее, при введении нанонаполнителя существенно улучшаются реологические характеристики ПЭ, а также повышается термостойкость материала.

В настоящее время ученые рассматривают возможность применения СДГ в качестве нового типа компонентов в композитах на основе полиолефинов как очень перспективную, поскольку подобные материалы могут использоваться при изготовлении огнестойкой изоляции кабелей, совершенно не содержащей галогенов, при изготовлении изделий с повышенными барьерными свойствами, а также некоторых других изделий со специфическими функциями. Наноккомпозиты на основе полиолефинов и СДГ в ближайшем будущем, скорее всего, будут изучаться еще более детально.

Перечень условных обозначений

$d_{(003)}$	Расстояние между пластинами в слоистых двойных гидроксидах в (003) плоскости дифракции
АТГ	Термогравиметрический анализ
ДБС	Додецилбензолсульфонат-ион
пт	Постоянный ток
ДС	Додецилсульфат-ион
ДТА	Дифференциальный термический анализ
E	Модуль упругости Юнга
E_a	Энергия активации
СЭМАК	Сополимер этилена и метакриловой кислоты
ИКФП	ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием
G'	Динамический сдвиговой модуль упругости
ПЭВП	Полиэтилен высокой плотности
МАПЭВП	Полиэтилен высокой плотности с привитым малеиновым ангидридом
ВМПКЛ	Высокомолекулярный поли(ϵ -капролактон)
СДГ	Слоистый двойной гидроксид
СДГ(Сl)	Хлорсодержащий слоистый двойной гидроксид
СДГ(ДС)	Слоистый двойной гидроксид, содержащий додецилсульфат-ионы
ПЭНП	Полиэтилен низкой плотности
ЛПЭНП	Линейный полиэтилен низкой плотности
МАПЭНП	Полиэтилен низкой плотности с привитым малеиновым ангидридом
ОКИ	Ограничивающий кислородный индекс
L/D	Отношение длины шнека к его диаметру
ПТР	Показатель текучести расплава
MgAl-НК	Наноккомпозит на основе СДГ на основе магния и алюминия
ММТ	Монтмориллонит

n	Экспоненциальный коэффициент снижения вязкости (под действием напряжений сдвига)
КПК	Коэффициента проницаемости кислорода
ПАК	Полиакриловая кислота
ПАН	Полиакрилонитрил
ПА-6	Полиамид-6 (нейлон-6)
phr	Частей на сто частей полимера
ПКЛ	Поли(ϵ -капролактон)
ПММА	Поли(метилметакрилат)
ПП	Полипропилен
ППК	Поли(пропиленкарбонат)
МАПП	Полипропилен с привитым малеиновым ангидридом
ПС	Полистирол
ПССу	Полистиролсульфонат
ПВСу	Поливинилсульфонат
об/мин	Оборотов в минуту
ДБСН	Додecilбензолсульфонат натрия
СЭБС	Блок-сополимер поли(стирол-этиленбутилен-стирол)
МАСЭБС	Блок-сополимер поли(стирол-этиленбутилен-стирол) с привитым малеиновым ангидридом
$T_{кр}$	Температура кристаллизации
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
ВППК	Время падения первой расплавленной, горячей капли
$T_{пл}$	Температура плавления
UL-94	Испытание на огнестойкость Лаборатории по технике безопасности (<i>Underwriter's Laboratory</i>)
УФ	Ультрафиолет
$T_{Вика}$	Температура размягчения по Вика
ШДРИ	Широкоугольная дифракция рентгеновского излучения
X_k	Степень кристалличности, определенная по сигналу, соответствующему процессу кристаллизации, на кривой ДСК
$X_{пл}$	Степень кристалличности, определенная по сигналу, соответствующему процессу плавления, на кривой ДСК
ZnAl-НК	Наноккомпозит на основе СДГ на основе цинка и алюминия
α	Порядок реакции
$\Delta H_{кр}$	Изменение энтальпии при протекании процесса кристаллизации
$\Delta H_{пл}$	Изменение энтальпии при протекании процесса плавления
$\Delta H_{пл}$	Значение энтальпии плавления полимера со 100%-ной степенью кристалличности
$\epsilon_{макс}$	Величина относительной деформации при максимальной нагрузке
γ_0	Максимальная относительная деформация сдвига
$\gamma(t)$	Зависимость относительной деформации сдвига
$\sigma_{макс}$	Максимальные напряжения
ω	Частота изменения относительной деформации сдвига
$ \eta^* $	Комплексная вязкость

Литература

1. T.J. Pinnavia and G.W. Beall (eds.), *Polymer–Clay Nanocomposites*, Wiley, New York, 2000.
2. E.P. Giannelis, *Adv. Mater.*, 8, 29 (1996).
3. R.A. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawiec, L.G. Scanlon, and E.P. Giannelis, *Adv. Mater.*, 7, 154 (1995).
4. J. Heinemann, P. Reichert, R. Thomann, and R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.*, 20, 423 (1999).
5. P. Kodgire, R. Kalgaonkar, S. Hambir, N. Bulakh, and J.P. Jog, *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 1786 (2001).
6. J.I. Velasco, M. Ardanuy, V. Realinho, M. Antunes, A.I. Fernández, J.I. González-Peña, M.A. Rodríguez-Pérez, and J.A. de Saja, *J. Appl. Polym. Sci.*, 102, 1213 (2006).
7. U.N. Ratnayake and B. Haworth, *Polym. Eng. Sci.*, 46, 1008 (2006).
8. Y. Liu and M. Kontopoulou, *Polymer*, 47, 7731 (2006).
9. H. Zhao and R.K.Y. Li, *Polymer*, 47, 3207 (2006).
10. R. Xalter, T.S. Halbach, and R. Mülhaupt, *Macromol. Symp.*, 236, 145 (2006).
11. F. Leroux and J.P. Besse, *Chem. Mater.*, 13, 3507 (2001).
12. F. Leroux, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 6, 1 (2006).
13. Y. Sugahara, N. Yokoyama, K. Kuroda, and C. Kato, *Ceram. Int.*, 14, 163 (1988).
14. O.C. Wilson Jr., T. Olorunyele, A. Jaworski, L. Borum, D. Young, A. Siriawat, E. Dickens, C. Oriakhi, and M. Lerner, *Appl. Clay Sci.*, 15, 265 (1999).
15. C.O. Oriakhi, I.V. Farr, and M.M. Lerner, *J. Mater. Chem.*, 6, 103 (1996).
16. Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, and T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 4872 (2006).
17. N.T. Whilton, P.J. Vickers, and S. Mann, *J. Mater. Chem.*, 7, 1623 (1997).
18. L. Tammara, M. Tortora, V. Vittoria, U. Costantino, and F. Marmottini, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 43, 2281 (2005).
19. H.B. Hsueh and C.Y. Chen, *Polymer*, 44, 1151 (2003).
20. H.B. Hsueh and C.Y. Chen, *Polymer*, 44, 5275 (2003).
21. M. Zammarano, M. Franceschi, S. Bellayer, J.W. Gilman, and S. Meriani, *Polymer*, 46, 9314 (2005).
22. R. Gensler, P. Gröppel, V. Muhrer, and N. Müller, *Part. Part. Syst. Charact.*, 19, 293 (2002).
23. F. Leroux, P. Aranda, J.P. Besse, and E. Ruiz-Hizky, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 6, 1242 (2003).
24. M.S. Cho, B. Shin, S.D. Choi, Y. Lee, and K.G. Song, *Electrochim. Acta*, 50, 331 (2004).
25. G.A. Wang, C.C. Wang, and C.Y. Chen, *Polymer*, 46, 5065 (2005).
26. G.A. Wang, C.C. Wang, and C.Y. Chen, *Polym. Degrad. Stabil.*, 91, 2443 (2006).
27. F. Leroux, L. Meddar, B. Mailhot, S. Morlat-Thérias, and J.L. Gardette, *Polymer*, 46, 3571 (2005).
28. P. Ding and B.J. Qu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 101, 3758 (2006).
29. F.A. He, L.M. Zhang, F. Yang, L.S. Chen, and Q. Wu, *J. Polym. Res.*, 13, 483 (2006).
30. L. Qiu and B.J. Qu, *J. Colloid Interface Sci.*, 301, 347 (2006).
31. T.Y. Tsai, S.W. Lu, Y.P. Huang, and F.S. Li, *J. Phys. Chem. Solids*, 67, 938 (2006).
32. W. Chen and B. Qu, *Chem. Mater.*, 15, 3208 (2003).
33. L. Du, B.J. Qu, Y. Meng, and Q. Zhu, *Compos. Sci. Technol.*, 66, 913 (2006).
34. K. Lee and J.D. Nam, *J. Power Sources*, 157, 201 (2006).
35. W. Daming, M. Quigyun, L. Ying, D. Yumei, C. Weihong, X. Hong, and R. Dongyun, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 41, 1051 (2003).

36. J.I. Velasco, M. Antunes, O. Ayyad, J.M. López-Cuesta, P. Gaudon, C. Sáiz-Arroyo, M.A. Rodríguez-Pérez, and J.A. de Saja, *Polymer*, 48, 2098 (2007).
37. J.I. Velasco, M. Antunes, O. Ayyad, C. Sáiz-Arroyo, M.A. Rodríguez-Pérez, F. Hidalgo, and J.A. de Saja, *J. Appl. Polym. Sci.*, 105, 1658 (2007).
38. M. Zammarano, S. Bellayer, J.W. Gilman, M. Franceschi, F.L. Beyer, R.H. Harris, and S. Meriani, *Polymer*, 47, 652 (2006).
39. W.D. Lee, S.S. Im, H.M. Lim, and K.J. Kim, *Polymer*, 47, 1364 (2006).
40. M. Wang, M.F. Zhu, and B.A. Sun, *J. Macromol. Sci. A*, 43(11), 1867 (2006).
41. F.R. Costa, M. Abdel-Goad, U. Wagenknecht, and G. Heinrich, *Polymer*, 46, 4447 (2005).
42. F.R. Costa, U. Wagenknecht, D. Jehnichen, M. Abdel-Goad, and G. Heinrich, *Polymer*, 47, 1649 (2006).
43. F.R. Costa, B.K. Satapathy, U. Wagenknecht, R. Weidisch, and G. Heinrich, *Eur. Polym. J.*, 42, 2140 (2006).
44. L. Qiu, W. Chen, and B.J. Qu, *Polymer*, 47, 922 (2006).
45. L.C. Du and B.J. Qu, *J. Mater. Chem.*, 16, 1549 (2006).
46. P. Ding and B.J. Qu, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 44, 3165 (2006).
47. P. Ding and B.J. Qu, *Polym. Eng. Sci.*, 46, 1153 (2006).
48. S. Guo, D. Li, W. Zhang, M. Pu, D.G. Evans, and X. Duan, *J. Solid State Chem.*, 177, 4597 (2004).
49. D. Li, Z. Tuo, D.G. Evans, and X. Duan, *J. Solid State Chem.*, 179, 3114 (2006).
50. A. de Roy, C. Forano, and J.P. Besse, Layered double hydroxides: Synthesis and post-synthesis modification, in: *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, V. Rives (ed.), Nova Science Publishers, New York, 2001, Chapter 1.
51. M. Tanaka, I.Y. Park, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 3442 (1989).
52. F. Leroux, M. Adachi-Pagano, M. Intissar, S. Chauvière, C. Forano, and J.P. Besse, *J. Mater. Chem.*, 11, 105 (2001).
53. R. Trujillano, M.J. Holgado, and V. Rives, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 142, 1387 (2002).
54. M.A. Drezdon, *Inorg. Chem.*, 27, 4628 (1998).
55. W.F. Jaynes and G.F. Vance, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, 1742 (1996).
56. J.I. Velasco, M. Ardanuy, I. Chainho, F. Picca, A. Briz, A. Gordillo, A.B. Martínez, L. Miralles, and A.I. Fernández, Nanocompuestos de poliolefinas con hidróxidos dobles laminares, in: *Proceedings of the VIII Congreso Nacional de Materiales*, SPUPV Valencia, Spain, 2004, pp. 1163–1170.
57. M. Ardanuy, PhD dissertation, Technical University of Catalonia, UPC, Barcelona, (2006).
58. Y. Tsujita, M. Yasuda, M. Takei, T. Kinoshita, A. Takizawa, and H. Yoshimizu, *Macromolecules*, 34, 2220 (2001).
59. R.A. Vaia and W. Liu, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 40, 1590 (2002).
60. R. Wagner and T.J.G. Reisinger, *Polymer*, 44, 7513 (2003).
61. J.I. Velasco, Internal Report, Centre Català del Plàstic, Barcelona (2004).

Глава 12. ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, ФАЗОВОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИ(1-БУТЕНА)

Сантош Д. Ванджал и Джуйоти П. Джог (*Отдел науки и технологии полимеров, Национальная химическая лаборатория, Пуна, штат Махараштра, Индия*)

12.1. Введение

Поли(1-бутен) (ПБ, полибутилен) является одним из представителей группы полиолефинов. Полибутилен получается в результате полимеризации бутена-1 (бутилена) с использованием стереоспецифических катализаторов Циглера–Натта, в результате чего образуется линейный, высокомолекулярный, изотактический частично кристаллизующийся полимер. ПБ обладает превосходными механическими свойствами. По этому показателю полибутилен превосходит всех остальных представителей группы полиолефинов.

Основная сфера применения полибутилена — изготовление легко разрываемой и повторно закрываемой упаковки. Трубы из ПБ используются в современных системах промышленной и внутридомовой канализации и водоснабжения, так как обладают высокой гибкостью, превосходной стойкостью к образованию трещин и сопротивлением разрыву под действием внутреннего давления. Кроме того, этот полимер используется при производстве сверхпрочных мешков и пакетов, клейкой лены, сельскохозяйственной пленки, прокладок, уплотнительных элементов и мембран. При необходимости получения изделий с повышенной стойкостью к действию ударной нагрузки в условиях пониженных температур предпочтительнее использовать ПБ, а не изотактический полипропилен (иПП) или поли(4-метил-1-пентен) (ПМП). Тем не менее, следует признать, что область применения ПБ все же является более ограниченной по сравнению с областью применения других полиолефинов, таких как полиэтилен (ПЭ) или полипропилен (ПП). Объясняется это тем, что в полибутиленине фазовые переходы осуществляются намного медленнее по сравнению с другими материалами, а поэтому из ПБ намного сложнее получить изделия со стабильными механическими характеристиками.

ПБ проявляет очень сложное полиморфное поведение и может кристаллизоваться в виде четырех различных полиморфных форм в зависимости от условий процесса кристаллизации и наличия в материале каких-либо других компонентов. В табл. 12.1 представлены характеристики различных форм этого материала, а также особенности конформаций цепей при подобных формах. После плавления ПБ начинает кристаллизоваться в форме тетрагональных кристаллов (форма II) со спиральной структурой 11_3 , которая впоследствии преобразуется в более стабильную форму скрученного гексагонального кристалла (форма I) со спиральной структурой 3_1 . В результате улучшается упаковка цепочек полимера, а это приводит к значительному увеличению плотности материала — с $0,90 \text{ г/см}^3$ приблизительно до $0,95 \text{ г/см}^3$. Подобные структурные изменения также связаны со значительными изменениями механических характеристик материалов, таких как предел прочности при растяжении, жесткость и твердость. Форма I обычно плавится при температуре $125\text{--}138^\circ\text{C}$, в то время как форма II при более низком значении температуры — примерно $110\text{--}120^\circ\text{C}$. Процесс фазового перехода из формы II в форму I начинается практически сразу после начала кристаллизации формы II и продолжается в течение примерно 10 дней. Третья форма с орторомбической решеткой и спиральной структурой 4_1 может получаться в результате осаждения полимера из различных растворителей. Форма III плавится при температуре примерно 100°C . Четвертая форма с нескрученным гексагональным кристаллом (форма I') со спиральной структурой 3_1 плавится при температуре примерно $90\text{--}100^\circ\text{C}$ [1].

Таблица 12.1. Кристаллические формы ПБ и свойства этих форм

Форма	Кристаллическая решетка	Спиральная структура	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/см^3
I	Гексагональная (скрученная)	3_1	$125\text{--}138$	$0,95$
I'	Гексагональная (нескрученная)	3_1	$90\text{--}100$	—
II	Тетрагональная	11_3	$110\text{--}120$	$0,90$
III	Ромбическая (призматическая, орторомбическая)	4_1	$90\text{--}100$	$0,90$

12.1.1. Кристаллизация и фазовое превращение полибутилена

Процесс кристаллизации ПБ вызывает особый интерес, поскольку он осуществляется довольно непредсказуемо, при этом с кинетической точки зрения предпочтительным является переход формы ПБ II в более термодинамически стабильную форму ПБ I в твердой фазе. Широко известно, что кристаллическая форма ПБ I характеризуется более высокими механическими свойствами по сравнению с формой ПБ II. Как было упомянуто ранее, процесс фазового перехода происходит в течение 10 дней, и низкая скорость процесса существенно ограничивает коммерческое применение ПБ. В результате у ученых возник интерес к тому, чтобы найти более новый способ увеличения скорости фазовых превращений, который бы позволил быстрее перевести форму II полимера в форму I. Таким образом, необходимо обязательно изучить кинетику

самопроизвольного процесса перехода кристаллической решетки из тетрагональной формы II в гексагональную скрученную форму I. Исследователи попытались применить для изучения скорости фазовых переходов различные методы, такие как дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), анализ дифракции рентгеновского излучения (РД) и ИК-спектроскопия [2–5].

Хун и Спруэлл [6] проанализировали влияние процессов холодной протяжки, ориентации пленки, получаемой рукавным методом, а также некоторых добавок на скорость фазовых превращений за счет анализа образцов методом РД и измерения значений плотности материала. В результате исследований ученые выяснили, что метод холодной протяжки — довольно эффективный способ осуществления фазовых переходов, поскольку в результате его удастся существенно повысить скорость частичного преобразования фаз в форму I за счет осуществления дополнительных переходов. При переработке материала в расплаве молекулы полимера подвергаются ориентации, что также в некоторой степени увеличивает скорость фазовых превращений. Скорость фазового превращения увеличивается и при механическом смешении ПБ с ПП (5–10 %масс.), при этом ученые отмечают, что введение в материал 0,1 %масс. 1-нафтилацетамида практически не влияет на фазовую структуру материала. Помимо этого, учеными были предприняты попытки повышения скорости фазовых переходов за счет увеличения содержания связывающих молекул или связывающих фибрилл, которое достигалось за счет регулирования скорости кристаллизации материала. Ученые сделали вывод [7]: изменение условий кристаллизации, в основном приводит к изменению количества кристаллических сегментов, взаимодействующих с аморфной фазой.

Кроме того, исследователи определили, что на кинетику процесса кристаллизации влияет также давление [8], температура [9] и степень механической деформации материала [1]. В случае же смесей ПП/ПБ, фазовые переходы в композициях, содержащих 75 %масс. ПБ осуществляются с более высокой скоростью по сравнению с другими композициями, при этом ученые определили, что если в материале содержится примерно 15 %масс. ПБ, то в результате процесса будет образовываться, в основном, форма I кристаллов.

Исследователи доказали, что нуклеирующие агенты, такие как пимелиновая и азелаиновая кислоты, хинакридоновые красные постоянные красители *E3B*, а также смесь карбоната кальция и пимелиновой кислоты довольно эффективно повышают скорость изотермического процесса кристаллизации, а следовательно, и перехода формы II ПБ в форму I. Чжан и его сотрудники доказали, что наиболее эффективными с этой точки зрения компонентами являются *E3B*, а также смесь карбоната кальция и пимелиновой кислоты [11].

Кинетика процесса изотермической кристаллизации и фазовых превращений при различных значениях температуры была подробно изучена Рыбникаром и его сотрудниками [12]. Ученые доказали, что при введении различных добавок, находящихся в твердом агрегатном состоянии, скорость кристаллизации может как повышаться, так и снижаться. При введении в материал салицилата натрия скорость кристаллизации материала увеличивается на 100%, в то время как при введении в полимер только скорость кристаллизации неожиданно снижается на целых 300%. Наиболее важным результатом проведенных исследований является то, что нуклеирующие

агенты не оказывают существенного влияния на скорость фазовых переходов в подобных материалах.

12.1.2. Нанокompозиты на основе полимеров

Сфера производства нанокompозитов в настоящее время развивается очень быстрыми темпами, при этом разрабатываются как вопросы промышленного производства таких материалов, так и научные основы их получения. Совсем недавно ученые начали очень активно изучать полимерные композиты с нанонаполнителями, так как такие материалы характеризуются повышенными физическими и механическими характеристиками по сравнению с микрокомпозитами, при этом ученые подчеркивают, что нанонаполнителей в материалы необходимо вводить гораздо меньше, чем микронаполнителей. За счет введения в полимеры наночастиц удается улучшить характеристики материала, в частности, повысить величину модуля упругости (даже при небольшом содержании наполнителя), повысить значение температуры тепловой деформации, существенно снизить величину коэффициента термического расширения, повысить стабильность размеров, огнестойкость, а также улучшить барьерные свойства материала. Поскольку существенное влияние на физические свойства материалов оказывает даже небольшое количество нанонаполнителя (обычно менее 5%), то подобные нанокompозиты могут перерабатываться любыми методами, которые используются для переработки пластмасс, а также могут в большей степени подвергаться вторичной переработке. Они довольно легко окрашиваются и обладают очень хорошим внешним видом (так же как и изделия с окрашенной поверхностью). В качестве нанонаполнителей чаще всего используются слоистые силикаты, нанотрубки и различные наночастицы [13–30].

В настоящей главе описываются результаты протекания процесса кристаллизации, процесса преобразования формы кристалла, а также динамические механические характеристики ПБ, в состав которого введены такие нанонаполнители, как глина, нанотрубки и наночастицы.

12.1.3. Методы получения нанокompозитов на основе полибутилена

12.1.3.1. Материалы

В своем исследовании ученые использовали ПБ с молекулярной массой 570 000 г/моль, заказанный по каталогу *Aldrich*.

Наноглина: органически модифицированный слоистый силикат, реализуемый под торговой маркой *Nanocor* (ММТ, модифицированный октадециламином), который был предоставлен компанией *Nanocor Inc*.

Многослойные углеродные нанотрубки (МСУНТ) (внутренний диаметр 5–10 нм, внешний диаметр 10–20 нм, длина 0,5–200 нм, степень чистоты 95%) и наночастицы BaTiO_3 (30–50 нм) также были заказаны по каталогу *Aldrich Chemicals*.

12.1.3.2. Смешение и определение характеристик

Процесс смешения в расплаве осуществлялся учеными на лабораторном смесителе *Thermo Haake PolyLab* при температуре 150 °С в течение 7 мин при скорости вращения

шнека 60 об/мин. Методом литьевого прессования были получены пленочные образцы, которые впоследствии использовались для определения характеристик материала. Процесс формования пленок проводился на прессе компании *Carver* (модель *F-15181*). В табл. 12.2 представлены условные обозначения и состав изученных в работе нанокompозитов. Структура нанокompозитов на основе ПБ и глины была проанализирована с использованием рентгеновского дифрактометра компании *Rigaku*, модель *Dmax 2500* (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 0,154$ нм), который работает при следующих условиях: напряжение 40 кВ, сила тока 100 мА. Сканирование образцов осуществлялось в диапазоне значений 2θ от 2 до 15° . Расстояние между слоями наполнителя (глины) оценивалось по пику дифракции $d_{(001)}$ на кривой, полученной методом РД.

Таблица 12.2. Условное обозначение образцов нанокompозитов

Нанонаполнитель	Содержание, %масс.	Условное обозначение
Глина <i>Nanocor</i>	3	ПБ3Г
	5	ПБ5Г
	7	ПБ7Г
Многослойные углеродные нанотрубки (МСУНТ)	3	ПБ3У
	5	ПБ5У
	7	ПБ7У
Титанат бария	5	ПБ5BaTiO ₃
	7	ПБ7BaTiO ₃

Дисперсия глины в полимерной матрице была проанализирована с помощью метода ПЭМ. Пленочный образец нанокompозита был микротомирован с помощью ультрамикротомы *Leica Ultracut UCT*, оснащенного алмазным ножом. Полученный пленочный образец толщиной 100 нм был помещен на медную сетку с размером ячейки 400 меш и проанализирован на просвечивающем электронном микроскопе *JEM 1200 EX* компании *JEOL*.

С помощью сканирующего электронного микроскопа *Leica-440* была проанализирована морфология материала на поверхности разрушения, при этом анализу были подвергнуты образцы нанокompозитов, в которых в полимерной матрице распределены многослойные углеродные нанотрубки и наночастишки BaTiO₃.

За счет использования дифференциального сканирующего калориметра *DSC-2* компании *Perkin-Elmer* и *TADS* в атмосфере азота ученые исследовали процессы неизо-термической и изотермической кристаллизации. В качестве стандарта для калибровки шкал энергии и температуры был использован индий. Процесс неизо-термической кристаллизации был проанализирован при различных значениях скорости охлаждения. Образец материала при исследовании нагревался со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 150°C , и выдерживался при этой температуре в течение 2 мин, что позволяло обеспечить полное завершение процесса плавления. После этого образцы подвергались охлаждению с различной скоростью, и при охлаждении образца осуществлялось регистрирование пиков кристаллизации. При анализе процесса изотермической

кристаллизации образцы первоначально нагревались до температуры 150 °С со скоростью 40 °С/мин, выдерживались при этой температуре в течение 2 мин, а после этого очень быстро охлаждались со скоростью 160 °С/мин до необходимой температуры кристаллизации ($T_{кр}$). При осуществлении процесса кристаллизации ученые регистрировали изотермические пики. Сферолитная морфология ПБ и нанокмпозитов на его основе была изучена учеными с помощью микроскопа с поляризованным светом *Leica Laborlux 12 Pol S*. Образцы материалов изготавливались путем прессования расплава при температуре 160 °С между предметным и покровным стеклом. Спрессованные образцы выдерживались под давлением в течение минуты, что позволяло обеспечить равномерное проплавления материала. После этого спрессованный между стеклами образец помещался на нагревательный столик, температура которого поддерживалась на уровне 80 °С. Микрофотоснимки в перпендикулярно поляризованном свете выполнялись цифровой фотокамерой *Cannon Powershot S 50*.

Фазовые превращения в образцах ПБ изучались с помощью дифференциального сканирующего калориметра *DSC-7* компании *Perkin-Elmer*. Калибровка по шкалам температуры и энергии осуществлялась исследователями с помощью стандартных процедур. Образцы для проведения подобных испытаний были получены за счет плавления полимера в дифференциальном сканирующем калориметре при нагревании его со скоростью 10 °С/мин до температуры 150 °С и последующего охлаждения материала со скоростью 40 °С/мин до комнатной температуры. Подобная стадия была проведена для того, чтобы все исследуемые образцы имели одинаковую термическую предысторию. После этого исследуемые образцы выдерживались при комнатной температуре в течение различных промежутков времени — от 30 мин примерно до 9 дней. Динамические механические свойства материалов изучались на пленочных образцах, полученных методом прессования. Подобные образцы исследовались на реометрическом анализаторе динамических механических характеристик, модель ПНЕ, при этом испытания проводились в режиме растяжения. Образцы испытывались в диапазоне температур от -50 °С до 100 °С при частоте вращения 10 рад/с и величине относительной деформации 0,02%.

Термогравиметрический анализ осуществлялся на термоанализирующем устройстве компании *Perkin-Elmer*, модель *TGA 7*. Кривые АТГ получались при скорости нагревания материала 10 °С/мин в атмосфере азота и в диапазоне температур от 50 °С до 550 °С.

12.2. Нанокмпозиты на основе полибутилена и глинистых частиц

12.2.1. Глинистые частицы

Монтмориллонит (глина, ММТ) очень широко используется в качестве наполнителя при производстве нанокмпозитов. ММТ относится к классу филлосиликатов (2:1 слоистые структуры), которые обладают очень тонкой плоской морфологией и чрезвычайно большой величиной удельной площади поверхности (примерно 750 м²/г).

ММТ состоит из двух четырехгранных (тетраэдральных) слоев спеченного кремнезема и октаэдральных клинообразных слоев гидроксида магния или алюминия, которые образуют своеобразную сэндвич-структуру. Размер промежутка между слоями наполнителя составляет примерно 1 нм. Одним из очень важных свойств ММТ является то, что в нем могут осуществляться ионообменные процессы. Ионы, размещенные между слоями наполнителя, такие как катионы Al^{3+} и Mg^{2+} , которые могут легко заменять органические молекулы, такие как четвертичные амины и соли аммония, в результате чего образуется органофильный ММТ, а следовательно, и улучшается взаимодействие наполнителя с полимерной матрицей.

12.2.1.1. Модифицирование глины органическими веществами

Для придания ММТ органофильности он обрабатывается органическими модификаторами. Органомодифицированные глины получаются в результате реакции габаритных органических органических катионов с глиной, в качестве которой часто используется ММТ. В результате реакции относительно небольшие катионы натрия обмениваются на органические катионы. В результате подобного ионного обмена расстояние между слоями наполнителя (глины) увеличивается, что позволяет алифатическим цепочкам органических катионов размещаться в промежутке между слоями наполнителя. Кроме того, после осуществления реакции ионного обмена изменяются свойства поверхности каждого пласта глины — наполнитель становится не гидрофильным, а гидрофобным. Проведение подобного рода модифицирования позволяет существенно облегчить протекание процесса интеркаляции в полярных полимерах, таких как полиамиды. Однако в случае полиолефинов для получения интеркаляционных или эксфолиированных нанокомпозитов недостаточно просто использовать органоглину, т. е. глину, модифицированную органическими веществами. Подобные полимеры характеризуются довольно низкой пористостью, что существенно затрудняет протекание процессов интеркаляции и диспергирования слоев наполнителя в полимерной матрице. Появляется необходимость использования дополнительного, третьего компонента — компатибилизатора (добавка, улучшающая совместимость компонентов смеси), который существенно облегчает получения интеркаляционных или эксфолиированных полимерных нанокомпозитов на основе глины. Учеными было проведено множество исследовательских работ, в которых они подробно изучили особенности использования компатибилизаторов в материалах на основе ПЭ и ПП. Однако, в отличие от других полиолефинов, процесс интеркаляции ПБ в промежутки между слоями глины может довольно легко осуществляться даже при отсутствии компатибилизаторов, что будет более подробно описано в последующем разделе.

12.2.1.2. Интеркаляция в расплаве

Особенности процесса интеркаляции в расплаве зависят, в основном, от двух факторов: во-первых, от степени взаимодействия между полимерными цепочками и слоями силикатов, а во-вторых, от степени и скорости перемещения полимерных цепочек. В модифицированной органическими соединениями глине подобные взаимодействия наблюдаются, а поэтому под действием сдвиговых напряжений полимерный материал может относительно легко проникать между слоями наполнителя. Интеркалированные цепочки полимеров занимают свободное пространство между слоями

наполнителя — органоимодифицированной глины, в результате чего происходит увеличение расстояния между слоями наполнителя, что подтверждается результатами исследований, проведенных методом РД. На рис. 12.1 представлена схема процесса интеркаляции в расплаве.



Рис. 12.1. Схематический вид процесса интеркаляции в расплаве

В зависимости от степени интеркаляции, т. е. степени проникновения полимерной матрицы между слоями силикатов, ученые выделяют три основных типа наноккомпозитов — несмешиваемые (микрокомпозиты), интеркаляционные и эксфолиированные наноккомпозиты. В структуре несмешиваемых композитов слоистый силикат присутствует в таком же состоянии, в котором они присутствуют в исходном наполнителе, т. е. между слоями глины не проникают полимерные цепочки. В интеркаляционных структурах полимерные цепочки проникают между пластинами наполнителя, в результате чего расстояние между этими пластинами увеличивается, тем не менее слои полностью не рассоединяются друг от друга, а в структуре материала сохраняется упорядоченность расположения слоев. В эксфолиированной структуре слои глины разделены на отдельные элементарные пластины, а поэтому располагаются они в полимерной матрице неупорядоченно, но практически равномерно распределены по всему объему полимерного материала. Однако следует отметить, что при осуществлении процесса интеркаляции в расплаве на практике получается материал, в котором одновременно присутствуют интеркаляционные и эксфолиированные структуры.

12.2.2. Оценка структуры

Процесс интеркаляции полимерной матрицы между слоями силикатов может анализироваться за счет исследования материала методом дифракции рентгеновского излучения. В результате проникновения полимерной матрицы между слоями силикатов кривые дифракции излучения, характерные для композитов, в некоторой степени изменяются. В результате увеличения расстояния между слоями наполнителя происходит образование интеркаляционной структуры, в то время как исчезновение пиков дифракции является следствием расслоения глины на отдельные пластины, в результате чего образуется эксфолиированная структура. На кривых, полученных методом дифракции рентгеновского излучения, характерных для глины *Nanocor*, просматривается

характеристический пик в области значений $2\theta = 3,6^\circ$, который соответствует величине расстояния между слоями 2,4 нм. На кривых, характерных для наноккомпозитов, просматриваются четкие пики дифракции при увеличении расстояния между слоями наполнителя примерно до 0,4, 0,54 и 0,32 для случаев ПБ3Г, ПБ5Г и ПБ7Г соответственно. На рис. 12.2 представлена зависимость степени увеличения расстояния между слоями наполнителя от содержания глины в наноккомпозите. Увеличение расстояния между слоями во всех трех композитах является следствием проникновения полимерного материала между слоями глины, в результате чего образуются наноккомпозиты на основе ПБ и глины с интеркаляционной структурой.

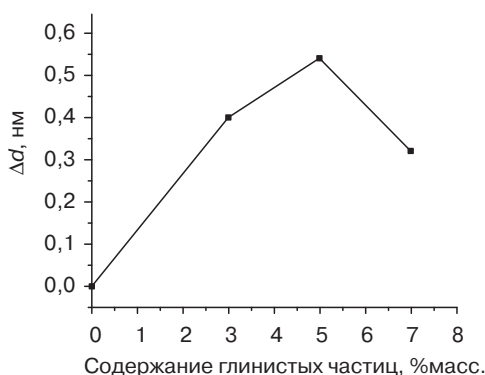


Рис. 12.2. Зависимость степени изменения расстояния между слоями наполнителя (Δd) в наноккомпозитах на основе ПБ и глины от содержания глины в материале

Процесс диспергирования (распределения) слоев глины в ПБ был изучен учеными с помощью метода ПЭМ. На рис. 12.3 представлен микроснимок наноккомпозита ПБ5Г, полученный методом ПЭМ. На снимке можно легко заметить, что слои глины (темные полосы) распределяются в полимерной матрице на наноуровне.

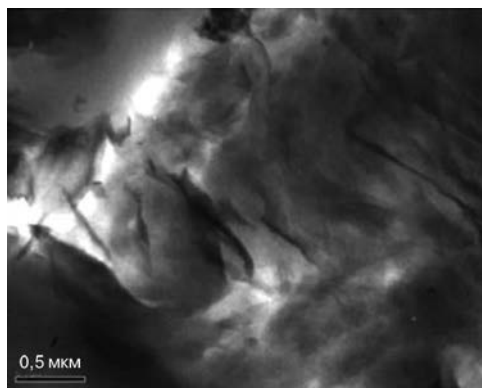


Рис. 12.3. Микрофотографии наноккомпозита ПБ5Г, полученные методом ПЭМ (масштаб отсчетной линейки — 0,5 мкм)

12.2.3. Неизотермическая кристаллизация

Ученые доказали, что при наличии в материале слоев глины, распределенных на наноуровне, кристаллические характеристики материала и полиморфная природа частично кристаллизующихся полимеров могут существенно изменяться. При наличии в ПА-6 слоистых силикатов, в материале наблюдаются, в основном, кристаллы γ -формы. Прия и его сотрудники доказали, что в интеркаляционных нанокмпозитах на основе поливинилиденфторида (ПВДФ), содержащих органомодифицированные слоистые силикаты, кристаллы имеют пьезоэлектрическую β -форму [31, 32]. Таким образом, очень интересно было более тщательно изучить влияние наличия слоев глины на кристаллические характеристики ПБ.

Для более детального понимания влияния скорости охлаждения на свойства материалов, учеными был тщательно изучен процесс неизотермической кристаллизации ПБ и нанокмпозитов на основе этого полимера и глины. При исследованиях образцы материалов охлаждались с различной скоростью — 2,5, 5, 10 и 20 °С/мин. В табл. 12.3 представлены параметры кристаллизации ПБ и нанокмпозитов на его основе при различных значениях скорости охлаждения. Можно легко заметить, что при увеличении скорости охлаждения пиковое значение температуры кристаллизации ($T_{\text{пкр}}$) как ПБ, так и нанокмпозитов на его основе смещается в область более низких температур. Однако можно заметить, что при любой заданной скорости охлаждения $T_{\text{пкр}}$ нанокмпозита ПБ7Г имеет более высокое значение по сравнению со значением этого параметра, характерным для исходного ПБ. Ученые предположили, что подобное явление объясняется тем, что распределяемые в полимерном материале слои глины могут выступать в качестве центров кристаллизации (нуклеирующих агентов) по отношению к ПБ матрице.

Таблица 12.3. Параметры неизотермической кристаллизации ПБ и нанокмпозитов на его основе, полученные с помощью уравнения Аврами

Образец	ϕ , К/мин	$t_{1/2}$, мин	$T_{\text{пкр}}$, К	n	Z_t
ПБ	2,5	1,5	352,4	4,2	$4,99 \cdot 10^{-3}$
	5	1,1	347,3	4,5	$5,28 \cdot 10^{-2}$
	10	1,0	342,8	4,6	0,54
	20	0,9	335,9	4,2	3,48
ПБ7Г	2,5	1,3	356	3,7	$2,47 \cdot 10^{-2}$
	5	1,0	351	4,3	$6,99 \cdot 10^{-2}$
	10	0,9	347	4,2	0,725
	20	0,9	341,5	4,5	8,89
ПБ7У	2,5	1,3	365,8	4,7	0,02
	5	1,0	362,6	4,8	0,08
	10	0,9	357,9	4,6	1,07
	20	0,8	352,3	4,1	7,75
ПБ7BaTiO ₃	2,5	1,4	356,5	4,2	$1,02 \cdot 10^{-2}$
	5	1,0	352,4	4,5	$9,39 \cdot 10^{-2}$
	10	0,9	348,0	4,1	1,296
	20	0,9	340,8	3,9	8,097

В течение всего процесса кристаллизации ученые дополнительно анализировали пики неізотермической кристаллизации. Для этой цели исследователи преобразовали температурную шкалу во временную шкалу, воспользовавшись следующим выражением:

$$t_{\text{кр}} = \frac{(T_{\text{нач}} - T_{\text{кон}})}{\varphi}; \quad (12.1)$$

где $T_{\text{нач}}$ — начальная температура кристаллизации; $T_{\text{кон}}$ — конечная температура кристаллизации; φ — скорость охлаждения материала.

Проанализировав полученные значения $T_{\text{кр}}$ и времени, необходимого для полного завершения процесса кристаллизации ПБ и нанокомпози́тов на основе ПБ и глины, можно сделать вывод о том, что при введении глины в ПБ матрицу ход процесса кристаллизации улучшается, то есть в нанокомпози́тах осуществляется процесс гетерогенной нуклеации.

12.2.3.1. Кинетика процесса неізотермической кристаллизации

Кинетика процесса неізотермической кристаллизации была изучена учеными с помощью теории Аврами путем преобразования температурной шкалы во временную шкалу при различных значениях скорости охлаждения. Кинетика ізотермической кристаллизации [33–35] описывается уравнением Аврами следующего вида:

$$1 - X_t = \exp(-Z_t t^n). \quad (12.2)$$

Уравнение (12.2) можно преобразовать в логарифмическую форму:

$$\log[-\ln(1 - X_t)] = n \log t + \log Z_t, \quad (12.3)$$

где X_t — относительная степень кристалличности в момент времени t ; n — экспоненциальный коэффициент в уравнении Аврами; Z_t — константа скорости, которая отражает кинетику процесса нуклеации и роста кристаллов.

При неізотермическом процессе значения Z_t необходимо в некоторой степени корректировать, что позволяет преобразовать температурную шкалу во временную шкалу:

$$\log Z_{\text{кр}} = \frac{\log Z_t}{\varphi}. \quad (12.4)$$

Таким образом, зависимость $\log[-\ln(1 - X_t)]$ от $\log t$ имеет линейный характер; экспоненциальный коэффициент в уравнении Аврами (n), а также константа скорости процесса (Z_t) рассчитываются по наклону линии и смещению ее относительно начала координат, соответственно.

Полупериод кристаллизации ($t_{1/2}$) рассчитывается исходя из следующего уравнения:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{Z_{\text{кр}}} \right)^{1/n}. \quad (12.5)$$

Значения параметров $t_{1/2}$, n и Z_t представлены в табл. 12.3. При увеличении скорости охлаждения наблюдается увеличение значений Z_t , характерных как для ПБ, так и для композита ПБ7Г, однако следует отметить, что значения, характерные для наноккомпозита, превышают значения, характерные для исходного ПБ. Ученые доказали, что значения параметра $t_{1/2}$, характерные для ПБ, превышают значения, характерные для наноккомпозитов. Вышеупомянутые результаты указывают на то, что в наноккомпозитах скорость кристаллизации в некоторой степени повышается.

Озава [36] предложил модифицированное уравнение Аврами–Озава, с помощью которого можно описать кинетику процесса неизотермической кристаллизации.

$$\log Z_t + n \log t = \log K(T) - m \log \phi. \quad (12.6)$$

Вышеупомянутое уравнение после преобразования приобретает следующий вид:

$$\log \phi = \log F(T) - a \log t, \quad (12.7)$$

где $F(T) = [K(T)/Z_t]^{1/m}$; a — соотношение экспоненциальных коэффициентов в уравнениях Аврами и Озава, т. е. $a = n/m$. $F(T)$ определяется как значение скорости охлаждения за единицу времени кристаллизации в тот момент, как система достигла определенной степени кристалличности.

Зависимость $\log \phi$ от $\log t$ имеет линейный характер при определенной степени кристалличности, а параметры $\log F(T)$ и $-a$ рассчитываются по смещению линии относительно начала координат и ее наклону соответственно. По зависимости $\log \phi$ от $\log t$ при различных значениях степени кристалличности можно определить значения параметром $F(T)$ и a , как это показано в табл. 12.4. Анализируя эти данные, можно сделать вывод о том, что при увеличении относительной степени кристалличности значения $F(T)$ также увеличиваются, что подразумевает увеличение времени, необходимого для достижения определенной степени кристалличности, при заданной скорости охлаждения материала. Ученые определили, что в случае наноккомпозитов $F(T)$ имеет несколько меньшие значения по сравнению со значением, характерным для ПБ, что предполагает, что для достижения определенной степени кристалличности в наноккомпозитах необходимо несколько меньше времени, чем для достижения аналогичной степени кристалличности в исходном полимере.

Таблица 12.4. Параметры неизотермической кристаллизации ПБ и наноккомпозитов на его основе, полученные с помощью использования уравнения Аврами–Озава

Образец	X_t , %	$F(T)$	a
ПБ	20	8,1	1,3
	40	10,3	1,3
	60	12,2	1,3
	80	14,7	1,3
ПБ7Г	20	6,6	1,4
	40	8,5	1,4

Таблица 12.4, окончание

Образец	X_c , %	$F(T)$	a
	60	10,4	1,4
	80	12,4	1,4
ПБ7У	20	6,1	1,4
	40	7,9	1,4
	60	9,3	1,4
	80	11,5	1,5
ПБ7BaTiO ₃	20	6,3	1,2
	40	8,1	1,2
	60	9,5	1,2
	80	11,2	1,3

12.2.3.2. Нуклеирующая активность

Нуклеирующая активность глины была определена за счет использования метода, предложенного Добревой и Гуцовым [37], при котором рассматриваются такие параметры, как скорость охлаждения и степень переохлаждения. Для случая нуклеации в гомогенных системах ученые использовали следующее уравнение:

$$\log \phi = A - \frac{B}{2,303 \Delta T_{\text{пкр}}^2}. \quad (12.8)$$

В случае же гетерогенных систем, в которых присутствуют посторонние частицы, облегчающие процесс кристаллизации материала, ученые использовали следующее уравнение:

$$\log \phi = A - \frac{B^*}{2,303 \Delta T_{\text{пкр}}^2}, \quad (12.9)$$

где ϕ — скорость охлаждения; $\Delta T_{\text{пкр}}$ — степень переохлаждения ($T_{\text{пл}} - T_{\text{пкр}}$); A , B и B^* — константы. Параметр B можно рассчитать, используя следующее выражение:

$$B = \frac{\omega \sigma^3 V_{\text{мол}}^2}{nkT_{\text{пл}} \Delta S_{\text{пл}}^2}, \quad (12.10)$$

где ω — геометрический параметр; σ — удельная поверхностная энергия; $V_{\text{мол}}$ — молярный объем кристаллизующегося материала; n — экспоненциальный коэффициент в уравнении Аврами; $\Delta S_{\text{пл}}$ — изменение энтропии системы при плавлении; k — постоянная Больцмана.

Нуклеирующая активность Φ определяется как отношение B^* к B , т. е. по наклону линии зависимости $\log \phi$ от $1/\Delta T_{\text{пкр}}^2$. Ученые определили, что если Φ будет стремиться к 0, то такую поверхность можно считать активной; если же Φ будет стремиться к 1,

то такая поверхность считается инертной — на такой поверхности протекание процесса нуклеации затрудняется [38]. Исходя из значений температуры кристаллизации при различных скоростях охлаждения, ученые рассчитали нуклеирующую активность, характерную для нанокмпозитов, содержащих 7% глины. Было определено, что значение нуклеирующей активности, характерное для нанокмпозитов, составляет 0,897, т. е. в подобной системе глина выступает в качестве нуклеирующего агента.

12.2.4. Изотермическая кристаллизация

Для определения влияния на свойства материалов введения слоистых силикатов ученые изучили процесс изотермической кристаллизации ПБ и нанокмпозитов на основе ПБ и глины. Измерения производились учеными в диапазоне температур от 80 до 90 °С. Для анализа изотермических кривых, описывающих кинетику кристаллизации ПБ и нанокмпозитов на основе ПБ и глины, ученые использовали уравнение Авраами:

$$X_t = 1 - \exp(-Kt^n), \quad (12.11)$$

где X_t — относительная степень кристалличности при различной продолжительности процесса кристаллизации; n — экспоненциальный коэффициент в уравнении Авраами, с помощью которого определяются размеры кристаллов; K — константа скорости, которая определяет параметры процесса нуклеации и роста кристаллов.

Уравнение (12.11) можно записать в следующем виде:

$$\log[-\ln(1 - X_t)] = n \log t + \log K. \quad (12.12)$$

Если кинетика процесса кристаллизации описывается теорией Авраами, то зависимость $\log[-\ln(1 - X_t)]$ от $\log t$ будет иметь линейный характер. Значения экспоненциального коэффициента в уравнении Авраами (n), а также константы кинетики процесса кристаллизации (K) рассчитываются по наклону линии и смещению ее относительно начала координат соответственно. Общая продолжительность процесса кристаллизации ($t_{кр}$), а также константа скорости процесса также рассчитываются по указанной графической зависимости. Значение константы скорости кристаллизации в образце ПБ при температуре 86 °С составляет $1,03 \cdot 10^{-4}$; для образца нанокмпозита ПБ7Г значение этого параметра при аналогичной температуре составляет $2,1 \cdot 10^{-4}$. Нанокмпозиты характеризуются наличием довольно узких пиков изотермической кристаллизации по сравнению с пиками, характерными для ПБ, при этом ученые определили, что общая продолжительность процесса кристаллизации зависит от содержания в композите слоистого силиката. На рис. 12.4 представлена зависимость значений $t_{кр}$, рассчитанных при каждом значении температуры кристаллизации как для ПБ, так и для нанокмпозитов на основе ПБ и глины, от температуры. Исходя из полученной зависимости, ученые определили, что значения $t_{кр}$, характерные для ПБ, превышают значения, характерные для нанокмпозитов. Влияние введения слоистых силикатов на процесс кристаллизации материала более четко наблюдается при более высоких значениях температуры кристаллизации, чем при более низких значениях температуры. При температуре 86 °С значение $t_{кр}$, характерное для ПБ, составляет 301 °С, в то время

как значение этого параметра, характерное для нанокompозита ПБ7Г, при аналогичных условиях составляет всего 216 °С. При температуре 90 °С значение $t_{кр}$, характерное для ПБ, составляет 816 °С, однако при введении в полимер нанонаполнителя значение этого параметра снижается до 491 °С. Более высокие значения $t_{кр}$ предполагают увеличение скорости процесса кристаллизации материала в нанокompозитах по сравнению со скоростью кристаллизации исходного ПБ.

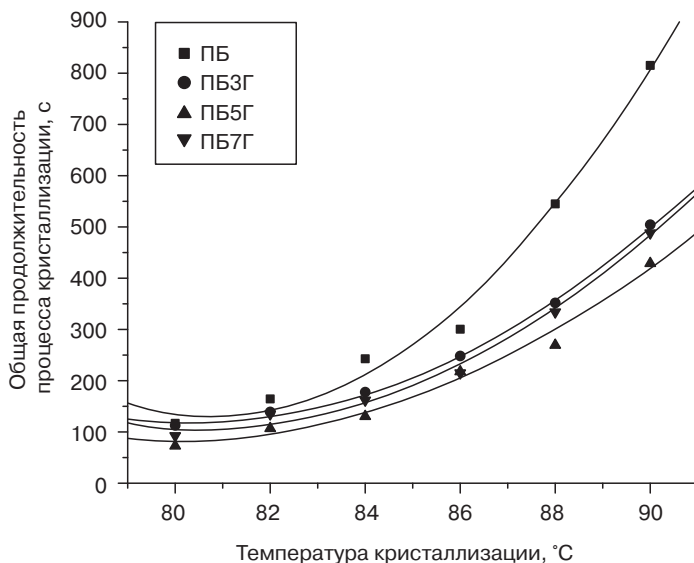


Рис. 12.4. Зависимость общей продолжительности процесса кристаллизации ПБ и нанокompозитов на основе ПБ и глины

12.2.5. Оптическая микроскопия

Как можно заметить на рис. 12.5, в образце исходного ПБ наблюдается четко определенная сферолитная морфология. Однако в случае нанокompозитов наблюдается уже более неупорядоченная морфология, что объясняется введением в материал частиц слоистых силикатов. При увеличении содержания в материале глины на микроснимках композитов перестают проявляться мальтийские кресты. На оптических микроснимках явно просматривается влияние слоистых силикатов на характер сферолитной морфологии материала. По представленной зависимости можно сделать вывод о том, что слоистые силикаты проникают (диффундируют) в межфибрилярное пространство и проявляются на снимках в виде темных областей (это объясняется экстинкцией света). Однако в случае ПБ3Г размер сферолитов в некоторой степени уменьшается, что отчетливо просматривается на микроснимках. Обычно в полимерных нанокompозитах на основе глины слои наполнителя выступают в качестве зародышей, на которых и осуществляется рост сферолитов. Ученые определили, что в результате процесса образуются довольно мелкие и однородные по размерам сферолиты [32, 39].

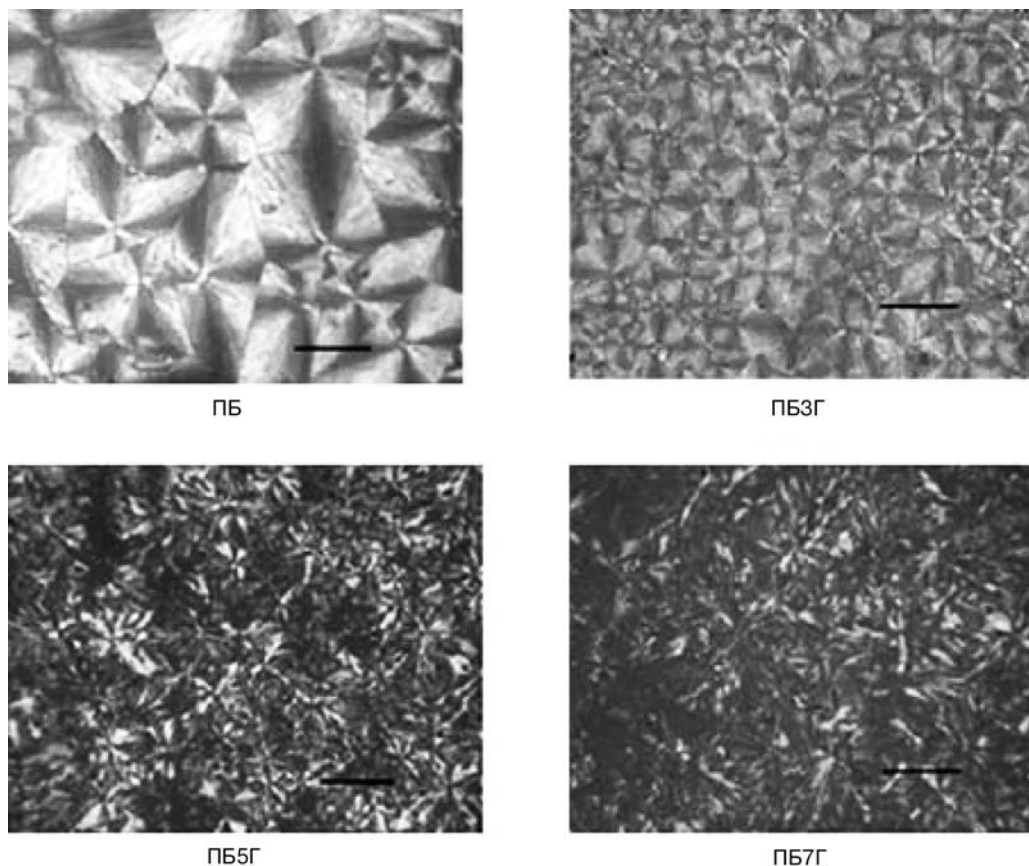


Рис. 12.5. Оптические микроснимки образцов ПБ и нанокомпозитов на основе ПБ и глины (масштаб отсчетной линейки — 100 мкм)

12.2.6. Фазовое превращение

Методом ДСК ученые изучили особенности фазовых превращений, происходящих в ПБ и нанокомпозитах на основе ПБ и глины. Как было отмечено ранее, методом ДСК можно довольно легко выявить различные полиморфные формы ПБ по значениям температуры плавления, характерным для этих форм. Эндотермические пики при значениях температуры 128 и 114 °С соответствуют формам ПБИ и ПБИИ соответственно. На рис. 12.6 представлены кривые (термограммы), полученные методом ДСК, характерные для форм ПБИ и ПБИИ.

Фазовые превращения в материалах были изучены за счет измерения величины теплоты сплавления в различных временных интервалах после старения материала при комнатной температуре. По значениям теплоты спекания можно заметить, что с течением времени форма II постепенно преобразуется в форму I. В полностью кристаллическом материале ПБ I значение теплоты спекания составляет 125,4 Дж/г, а в случае формы ПБ II — 75,2 Дж/г.

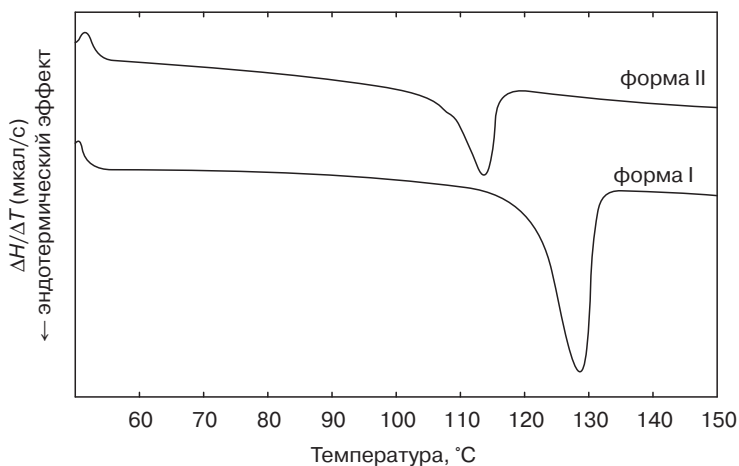


Рис. 12.6. Термограммы, полученные методом ДСК, характерные для форм I и II ПБ

На рис. 12.7 представлены кривые, описывающие кинетику фазовых превращений в материалах. Проанализировав представленные кривые, можно сделать вывод о том, что в случае нанокмпозитов на начальных стадиях фазовых превращений форма II преобразуется в форму I с большей скоростью. Кинетика фазовых превращений изучена учеными за счет использования теории Аврами, с помощью которой были определены кинетические параметры процесса. Для 50%-ного завершения процесса фазовых преобразований в ПБ и нанокмпозите ПБ7Г необходимо 58 и 54 ч соответственно. Ученые определили, что у ПБ величина константы скорости процесса составляет $1,6 \cdot 10^{-3}$, а значение экспоненциального коэффициента в уравнении Аврами (n) — примерно 1,4. В случае же нанокмпозита на основе ПБ и глины значение константы скорости процесса в некоторой степени увеличивается (до $2,1 \cdot 10^{-3}$), однако значение экспоненциального коэффициента в уравнении Аврами (n) остается практически неизменным (примерно 1,5). Представленные данные указывают на то, что преобразование формы II ПБ в форму I происходит быстрее при наличии в материале слоев силикатов. На рис. 12.8 представлены кривые, описывающие кинетику фазовых превращений в различных материалах. Так, например, после 24 ч степень фазовых превращений в ПБ составляет 8,2%, а в нанокмпозите ПБ7Г — 24%. В то же время после 48 ч степень фазовых превращений в ПБ составляет примерно 32%, в то время как в нанокмпозите ПБ7Г — примерно 44%.

12.2.7. Анализ динамических механических характеристик

Метод динамического механического анализа (ДМА) может использоваться для изучения динамических характеристик полимерных материалов при заданных условиях. Для получения информации о кристаллической или аморфной природе полимеров с помощью этого метода определяются зависимости значений динамического модуля упругости, модуля динамических потерь, а также $\text{tg} \delta$. При -15°C значение динамического модуля упругости (E') для ПБ составляет примерно $1,84 \cdot 10^9$ Па, однако при

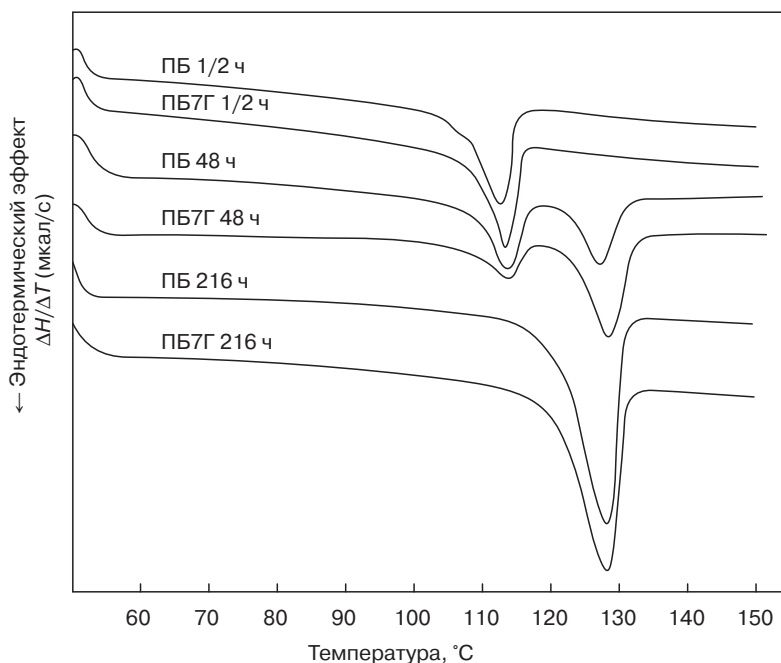


Рис. 12.7. Термограммы, полученные методом ДСК, которые описывают процесс фазовых превращений в ПБ и наноккомпозитах ПБ7Г

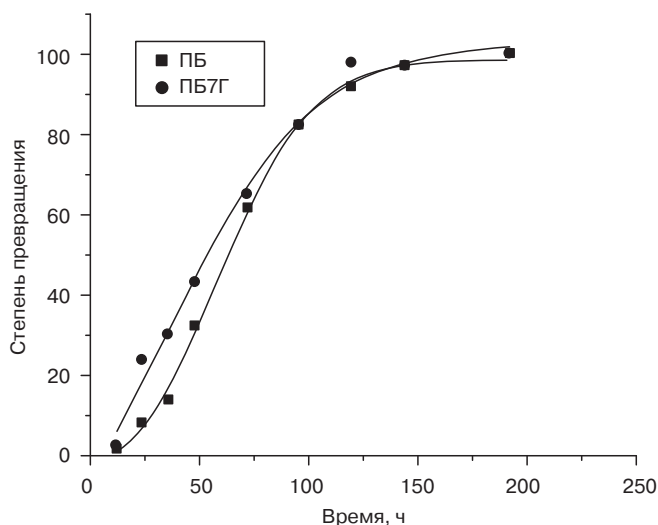


Рис. 12.8. Степень фазовых превращений в ПБ и наноккомпозитах на основе ПБ и ПБ7Г

увеличении температуры этот показатель снижается — при 50 °С значение E' для ПБ составляет примерно $3,55 \cdot 10^8$ Па. Довольно резкое уменьшение E' при температуре примерно -10 °С объясняется тем, что при подобной температуре в полимерном материале начинает проявляться микроброуновское движение, а также диффузионное

перемещение компонентов на небольшие расстояния. На рис. 12.9 представлен характер изменения значений E' нанокомпозитов при изменении содержания глины в материалах. Во всем проанализированном диапазоне температур нанокомпозиты обладают более высокими значениями E' . Ученые доказали, что при увеличении содержания глины в материале значения E' композита также увеличиваются. Значения динамического модуля упругости при температуре 100 °С в случае нанокомпозитов ПБ3Г, ПБ5Г и ПБ7Г увеличиваются примерно на 16, 25 и 29%, соответственно. В результате протекания процесса интеркаляции полимера расстояние между органофильными слоями глины увеличивается, в результате чего увеличивается и кажущееся значение характеристического отношения слоев глины. Подобное увеличение значения E' нанокомпозитов указывает на то, что частицы глины в композите выступают в качестве армирующего агента, что может объясняться увеличением значений характеристического отношения слоев глины. Аналогичное увеличение значений E' было зарегистрировано и для других полимерных нанокомпозитов [41–43].

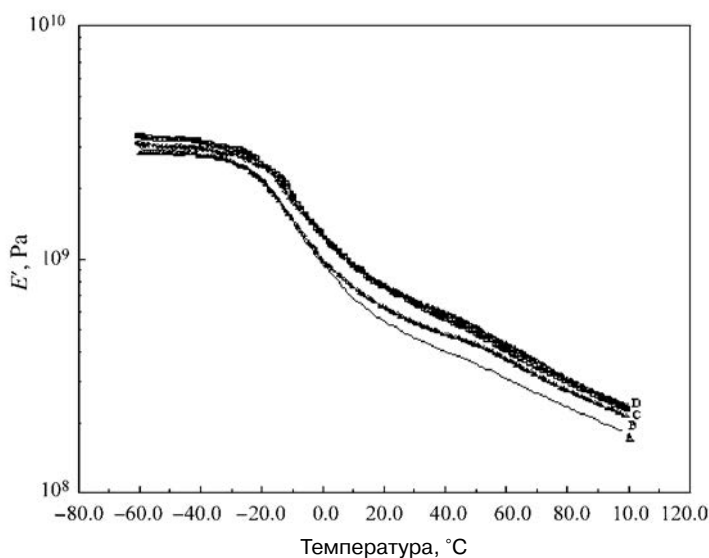


Рис. 12.9. Кривые изменения значений E' , характерные для ПБ (А) и нанокомпозитов ПБ3Г (В), ПБ5Г (С) и ПБ7Г (D)

12.2.8. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (АТГ) ПБ и нанокомпозитов на основе ПБ и глины был проведен учеными в атмосфере азота. На рис. 12.10 представлены термограммы, полученные методом АТГ, характерные для полимерных нанокомпозитов с различным содержанием глины. Можно легко заметить, что при содержании в материале 3% глины значение температуры начала деструкции увеличивается примерно на 23 °С, а при содержании глины 7% — примерно на 33 °С. Увеличение температуры начала

деструкции предполагает, что нанокompозиты на основе ПБ и глины будут деструктировать в несколько меньшей степени, т. е. будут обладать большей термостойкостью (которая присуща наполнителю — глине). Слоистая структура наполнителя придает материалу барьерные свойства, что будет препятствовать удалению низкомолекулярных продуктов термической деструкции ПБ из материала, и снижать скорость деструкции материала. Аналогичные результаты были получены и для других полимерных нанокompозитов на основе глины [44, 45].

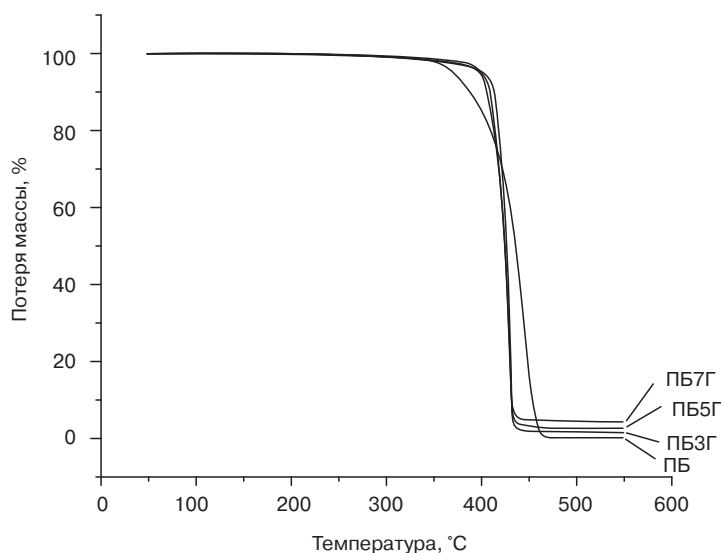


Рис. 12.10. Термограммы, полученные методом АТГ, характерные для ПБ и нанокompозитов на основе ПБ и глины

12.3. Нанокompозиты на основе полибутилена и многослойных углеродных нанотрубок

12.3.1. Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки представляют собой пласты графита (гексагональная кристаллическая решетка углерода) цилиндрической формы. Углеродные нанотрубки (УНТ) обычно классифицируются по количеству цилиндрических слоев, входящих в состав этих трубок. Ученые выделяют однослойные (ОСУНТ), двухслойные (ДСУНТ) и многослойные углеродные нанотрубки (МСУНТ). Различные типы нанотрубок могут обладать очень широким диапазоном теплофизических, диэлектрических, упругих и структурных свойств. Уникальная структура и свойства углеродных нанотрубок позволяют использовать подобные материалы при создании различных инновационных, «интеллектуальных» композитов с повышенными эксплуатационными характеристиками [46–49].

Существует множество синтетических методов, которые могут использоваться для получения углеродных нанотрубок, например, методы дугового разряда, лазерной абляции, а также химического осаждения из паровой фазы (ХОПФ). Метод ХОПФ — один из наиболее перспективных синтетических методов получения углеродных нанотрубок. Обычно нанотрубки соединяются между собой с образованием своеобразных нитей. Нанотрубки в нитях удерживаются за счет сил Ван-дер-Ваальса. Согласно полученным данным, МСУНТ обладают более низкими механическими характеристиками по сравнению с ОСУНТ [50]. Однако МСУНТ можно получать намного в большем количестве и применять даже в крупномасштабных производственных процессах. Углеродные нанотрубки могут использоваться в качестве армирующих агентов, поскольку способны улучшать многие свойства полимерной матрицы, такие как механические характеристики, термостойкость, барьерные свойства, а также реологические характеристики. Кроме того, подобные наполнители могут существенно влиять на характеристики кристалличности полимерных материалов [19–24].

12.3.2. Морфология

За счет наличия сил Ван-дер-Ваальса нанотрубки обычно очень активно притягиваются друг к другу, а поэтому зачастую отдельные нанотрубки переплетаются между собой, образуя своеобразные нити. Этот факт, а также большая величина характеристического отношения приводят к тому, что нанотрубки зачастую образуют агломераты на микроскопическом уровне, т. е. в таких материалах возможно образование микроскопических частиц. На рис. 12.11 представлен микроснимок нанокompозита ПБ7У, полученный методом СЭМ. На поверхности разрушения образца нанокompозита отчетливо просматриваются агломераты нанотрубок, представляющие собой своеобразные нити, которые равномерно распределены по всему объему полимерной матрицы.

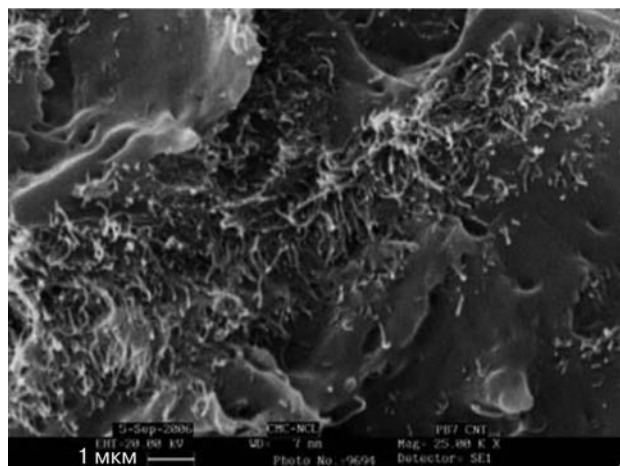


Рис. 12.11. Микроснимок нанокompозита ПБ7У, полученный методом СЭМ

12.3.3. Неизотермическая кристаллизация

Учеными было тщательно изучено влияние скорости охлаждения и содержания МСУНТ на характеристики неизотермического процесса кристаллизации ПБ. Некоторые параметры кристаллизации материалов при различных значениях скорости охлаждения представлены в табл. 12.3. Проанализировав данные, представленные в таблице, можно сделать вывод о том, что при увеличении скорости охлаждения значения пиковой температуры кристаллизации ($T_{\text{пкр}}$), характерные как для ПБ, так и для наноккомпозитов на его основе, в некоторой степени уменьшаются. Однако можно также отметить, что при определенной температуре значения $T_{\text{пкр}}$, характерные для наноккомпозитов, превышают значения этого параметра, характерные для исходного ПБ, при этом ученые доказали, что при увеличении содержания в материале МСУНТ значения $T_{\text{пкр}}$ увеличиваются.

12.3.3.1. Кинетика процесса неизотермической кристаллизации

Кинетика процесса неизотермической кристаллизации подобных наноккомпозитов была исследована с использованием таких же методов, которые были описаны ранее в разделе 12.2.3.1. Параметры неизотермической кристаллизации, рассчитанные по графической зависимости $\log[-\ln(1-X_t)]$ от $\log t$, представлены в табл. 12.3. Ученые определили, что при увеличении скорости охлаждения значения Z_t , характерные как для ПБ, так и для наноккомпозитов на основе ПБ и МСУНТ, также увеличиваются, в то время как значения $t_{1/2}$, характерные для этих материалов, уменьшаются. Наноккомпозиты характеризуются более высокими значениями Z_t и более низкими значениями $t_{1/2}$ по сравнению с исходным ПБ, т. е. наноккомпозиты по сравнению с ПБ характеризуются более высокой скоростью кристаллизации.

Графическая зависимость $\log f$ от $\log t$ при определенной степени кристалличности материалов имеет линейный характер. В табл. 12.4 представлены некоторые значения $F(T)$ и a , рассчитанные по подобной графической зависимости. Можно легко заметить, что при увеличении относительной степени кристалличности значения $F(T)$, характерные как для ПБ, так и для наноккомпозитов на его основе, в некоторой степени увеличиваются, т. е. при заданной скорости охлаждения увеличивается время, необходимое для достижения окончательной степени кристалличности. Однако следует отметить, что значения $F(T)$, характерные для ПБ, превышают значения этого параметра, характерные для наноккомпозитов. Логично предположить, что в случае наноккомпозитов для достижения определенной степени кристалличности необходимо меньше времени, чем для достижения аналогичной степени кристалличности в случае исходного ПБ. Ученые определили, что значения экспоненциальных коэффициентов в уравнениях Аврами–Озава, характерные для ПБ и наноккомпозитов ПБ7У при любой скорости охлаждения, составляют 1,3 и 1,4–1,5, соответственно.

12.3.3.2. Нуклеирующая активность

Нуклеирующая активность МСУНТ может быть проанализирована с помощью метода, предложенного Добревой и Гутзовым, который был описан в разделе 12.2.3.2. Ученые определили, что величина нуклеирующей активности для наноккомпозита ПБ7У составляет 0,479, т. е. в композите имеется довольно большое количество активных поверхностей, что существенно повышает скорость нуклеации новых кристаллов.

12.3.4. Изотермическая кристаллизация

Процесс изотермической кристаллизации ПБ и нанокомпозитов на основе ПБ и МСУНТ был изучен учеными в диапазонах температур 82–90 и 86–94 °С соответственно. В результате исследований было определено, что величина температуры кристаллизации ($T_{кр}$) в значительной степени влияет на ход процесса изотермической кристаллизации ПБ и нанокомпозитов на его основе. При увеличении значения $T_{кр}$ экзотермический пик перемещается в область более высоких значений температур, увеличивается ширина этого пика, а также увеличивается время, необходимое для достижения максимальной степени кристалличности. Таким образом, предполагается, что при увеличении значений $T_{кр}$ скорость кристаллизации материала уменьшается. Как в случае ПБ, так и в случае нанокомпозитов наблюдается приблизительно аналогичное влияние $T_{кр}$ на скорость кристаллизации, однако вследствие наличия МСУНТ в нанокомпозитах по сравнению с исходным ПБ скорость кристаллизации повышается, т. е. уменьшается время, необходимое для достижения максимальной степени кристалличности.

На рис. 12.12 представлена зависимость $t_{кр}$ от $T_{кр}$. Проанализировав графическую зависимость, можно легко заметить, что как для ПБ, так и для нанокомпозитов на основе ПБ и МСУНТ выполняется следующая зависимость — при увеличении $T_{кр}$ увеличивается также и $t_{кр}$. Однако можно также заметить, что при сопоставимых значениях температуры кристаллизации значения $t_{кр}$, характерные для исходного ПБ, намного превышают значения этого параметра, характерные для нанокомпозитов. Уменьшение общей продолжительности процесса кристаллизации при введении наполнителя указывает на то, что введение в материал МСУНТ позволяет повысить скорость кристаллизации этого материала. Значения константы скорости K при температуре 86 °С, характерные для ПБ и нанокомпозита ПБ7У, составляют $1,03 \cdot 10^{-4}$ и $2,84 \cdot 10^{-3}$ соответственно. При температуре 86 °С значение $t_{кр}$, характерное для ПБ, составляет 301 °С, однако в случае нанокомпозита ПБ7У значение этого параметра снижается до 70 °С. Полученные результаты подтверждают, что при введении в ПБ некоторого количества МСУНТ удастся повысить скорость кристаллизации материала.

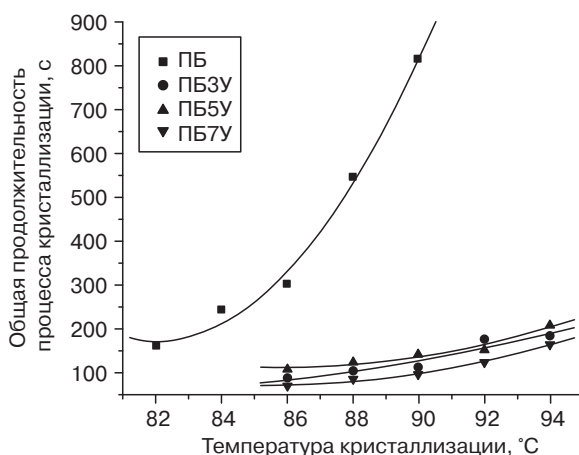


Рис. 12.12. Зависимость общей продолжительности процесса кристаллизации ПБ и нанокомпозитов на основе ПБ и МСУНТ

12.3.5. Оптическая микроскопия

На рис. 12.13 представлены оптические микроснимки ПБ и наноккомпозитов на основе ПБ и МСУНТ. Проанализировав микроснимки, можно легко заметить, что в исходном ПБ имеется ярко выраженная сферолитная морфология. В случае же наноккомпозитов наблюдается довольно мелкая кристаллическая структура. Таким образом, можно предположить, что распределение МСУНТ в полимерной матрице препятствует образованию упорядоченных кристаллитов формы II. Кроме того, при наличии в материале МСУНТ в полимерах могут происходить процессы гетерогенной нуклеации, а поэтому зачастую в материале не успевают образоваться сферолитные структуры, которые характерны для исходного полимера.

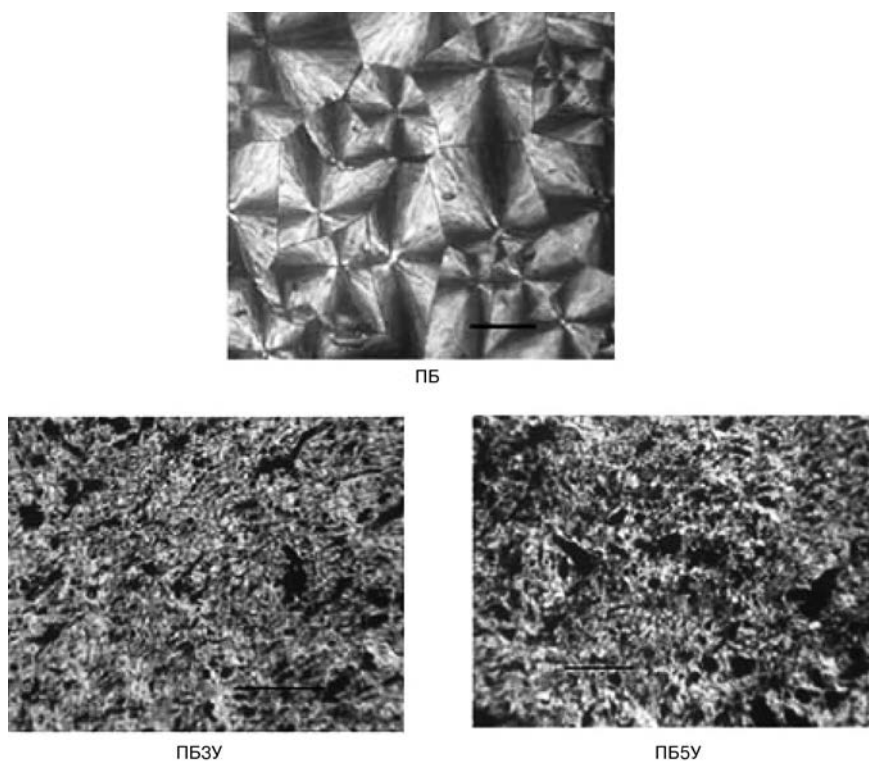


Рис. 12.13. Оптические микроснимки образцов ПБ и наноккомпозитов на основе ПБ и МСУНТ (масштаб отсчетной линейки — 100 мкм)

12.3.6. Фазовое превращение

Для более детального изучения различных фазовых превращений, происходящих в ПБ, ученые проводили исследования в условиях наличия различных растворителей, а также при различных температурах [4, 51]. Ученые доказали, что наибольшая скорость фазовых превращений в подобных материалах наблюдается при комнатной

температуре (25 °C) [4]. Однако следует отметить, что механизм подобных превращений пока изучен недостаточно и полностью не объяснен. Тем не менее, ученые предположили, что кристаллы формы I увеличиваются в размерах за счет того, что молекулярные цепочки «вытягиваются» из соседних кристаллов формы II, в результате чего образуются новые области кристаллов формы I и не происходит планомерного увеличения размеров ранее образованных кристаллов формы II [52].

В своих работах ученые исследовали, в частности, фазовые превращения, происходящие в ПБ и нанокompозите ПБ7У при комнатной температуре, за счет изменения теплоты спекания двух материалов в различных временных интервалах. На кривых нагревания образцов ПБ и нанокompозита ПБ7У, кристаллизующихся из расплава, четко просматривается пик плавления в области температуры 114 °C, который соответствует процессу плавления материала формы ПБ II. При увеличении продолжительности старения наблюдается уменьшение площади под пиком в области более низких температур и увеличение площади под пиком в области более высоких температур (128 °C, что соответствует процессу плавления материала формы ПБ I). Степень превращения каждой формы рассчитывалась определением соотношения измеренной величины теплоты спекания и величины теплоты спекания, характерной для полностью кристаллической формы.

На рис. 12.14 представлены кривые, описывающие процесс фазовых превращений в образцах ПБ и нанокompозита ПБ7У в различных временных интервалах — по истечении 24, 72 и 144 ч. Проанализировав представленные зависимости, можно сделать вывод о том, что в нанокompозитах фазовые превращения осуществляются с несколько большей скоростью. Так, например, после 48 ч степень кристалличности формы I ПБ составляет 33%. При введении в материал 7% МСУНТ величина этого параметра увеличивается до 82,9%. Таким образом, предполагается, что за счет введения МСУНТ на практике удастся существенно повысить скорость фазовых превращений в материале.

Для изучения кинетики фазовых превращений ученые использовали уравнение Аврами. Ученые доказали, что в случае нанокompозита ПБ7У значение константы скорости фазовых превращений составляет примерно 0,042, что предполагает увеличение скорости фазовых превращений в нанокompозите. Кроме того, было определено, что значение экспоненциального коэффициента в уравнении Аврами в случае нанокompозита ПБ7У составляет 0,87. Это доказывает тот факт, что процессы нуклеации и роста кристаллов в различных нанокompозитах на основе ПБ и МСУНТ осуществляются с различной скоростью. Полупериод фазовых превращений (50%-ная степень превращения формы I) ПБ составляет 58 ч; в случае же нанокompозита ПБ7У значение этого показателя существенно уменьшается — до 25 ч. Как было упомянуто в более ранних разделах, в которых обсуждались свойства нанокompозитов на основе ПБ и глины, полупериод фазовых превращений в подобных нанокompозитах составляет примерно 54 ч, что существенно больше, чем в случае нанокompозита ПБ7У.

Вышеупомянутые результаты явно указывают на то, что МСУНТ в нанокompозите выступает в качестве нуклеирующего агента по отношению к ПБ, поскольку этот наполнитель повышает скорость нуклеации, а также скорость фазовых превращений из менее стабильной формы материала в более устойчивую форму. На рис. 12.15 представлена зависимость, характеризующая изменение степени фазовых превращений в материалах с течением времени.

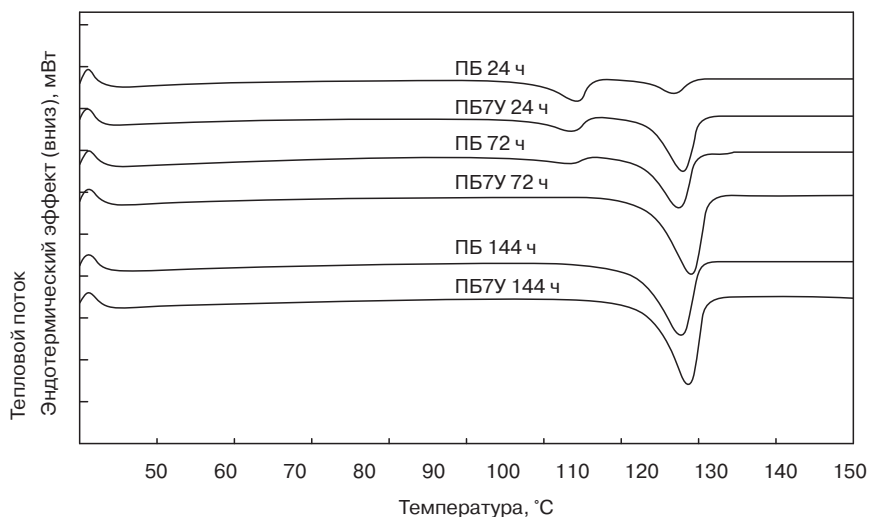


Рис. 12.14. Термограммы, полученные методом ДСК, которые описывают процесс фазовых превращений в ПБ и нанокмпозитах ПБ7У

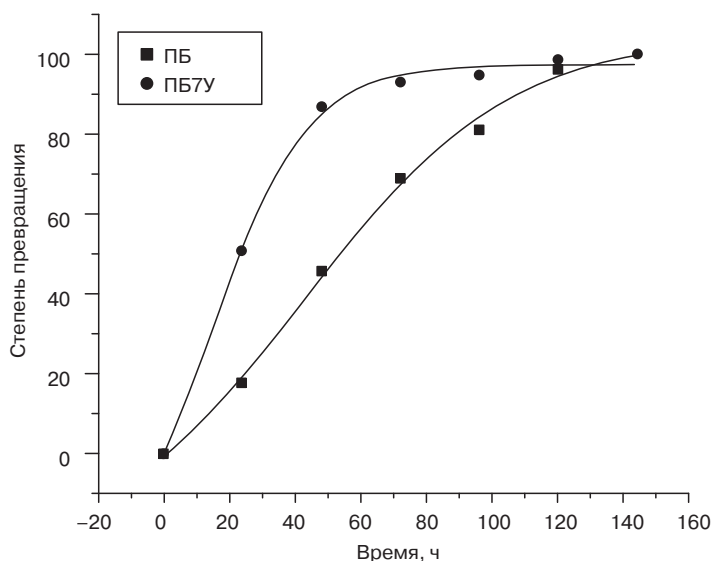


Рис. 12.15. Степень фазовых превращений в ПБ и нанокмпозитах на основе ПБ и ПБ7У

12.3.7. Анализ динамических механических характеристик

На рис. 12.16 представлена зависимость значений динамического модуля упругости от изменения содержания МСУНТ в материале. Ученые определили, что при температуре 100 °C значения соотношения $E'_{\text{нк}}/E'_{\text{пол}}$ ($E'_{\text{нк}}$ — значение динамического модуля

упругости нанокompозита, а $E'_{\text{пол}}$ — значение динамического модуля упругости исходного ПБ), характерные для нанокompозитов ПБЗУ, ПБ5У и ПБ7У, составляют примерно 1,36, 1,42 и 1,61 соответственно. Таким образом, при увеличении содержания МСУНТ в нанокompозите до 3, 5 и 7 %масс. значение E' повышается на 36, 42 и 61% соответственно. Интересно отметить, что при увеличении подвижности полимерных молекулярных цепочек E' значительно увеличивается. Ученые выдвинули предположение, что за счет армирующего действия МСУНТ в полимерной матрице образуется сетчатая структура, которая существенно ограничивает подвижность молекул (повышает энергетический барьер), а также снижает степень диссипации энергии. Вследствие того что на границе раздела фаз немодифицированных МСУНТ и неполярной полимерной матрицы наблюдается довольно низкая степень взаимодействия компонентов, введение в материал наполнителя не оказывает влияния на величину температуры стеклования полимера. Однако армирующее действие МСУНТ оказывает выраженное влияние на величину $\text{tg}\delta$. Из-за сил внутреннего трения, а также подвижности молекул приобретаемая системой энергия рассеивается в виде тепла, что оказывает существенное влияние на величину $\text{tg}\delta$. Ученые определили, что значения $\text{tg}\delta$, характерные для исходного ПБ, превосходят значения этого параметра, характерные для нанокompозитов. Кроме того, было доказано, что значения $\text{tg}\delta$, характерные для нанокompозитов, зависят от содержания в материале наполнителя (МСУНТ), что объясняется тем, что при изменении содержания МСУНТ в нанокompозитах в некоторой степени уменьшается степень смачиваемости наполнителя полимерной матрицей (рис. 12.17).

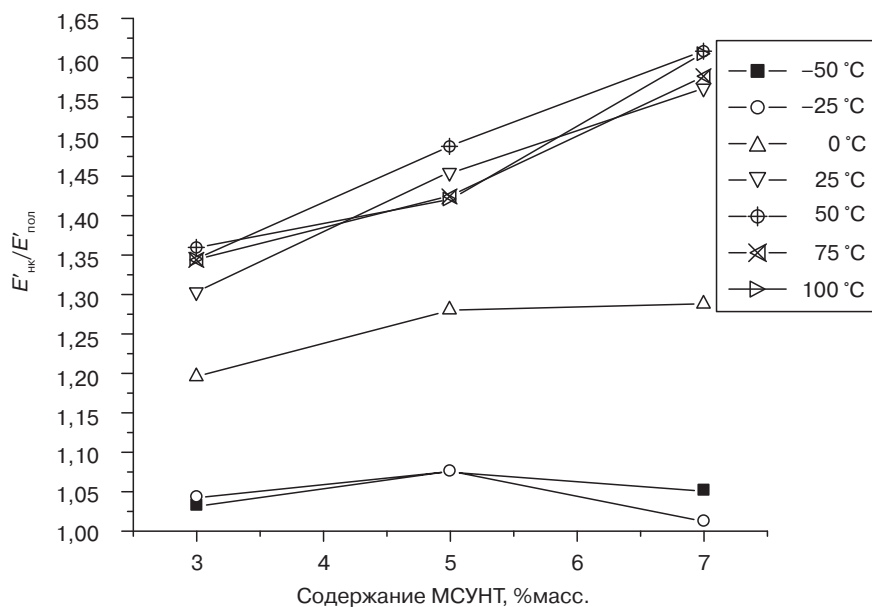


Рис. 12.16. Значения $E'_{\text{нк}}/E'_{\text{пол}}$ для ПБ и нанокompозитов на основе ПБ и МСУНТ

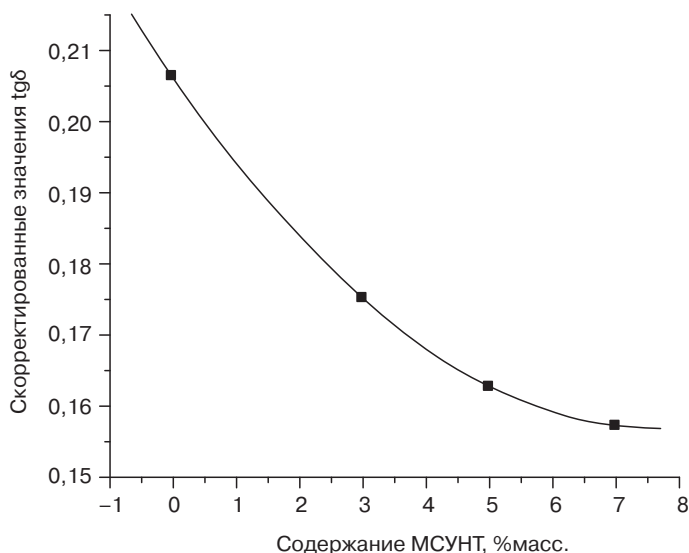


Рис. 12.17. Значения $\text{tg}\delta$, характерные для ПБ и нанокompозитов на основе ПБ и МСУНТ

12.3.8. Термогравиметрический анализ

Термостойкость нанокompозитов была изучена учеными с помощью АТГ. На рис. 12.18 представлены термограммы, полученные методом АТГ, характерные для нанокompозитов на основе ПБ и МСУНТ. Анализируя представленные кривые, можно легко заметить, что за счет армирующего действия МСУНТ в полимерной матрице термостойкость ПБ существенно повышается. Ученые доказали, что в случае нанокompозитов после температуры 483°C масса образца уменьшается до 3% (остаточное содержание зависит от дозировки наполнителя). Исследователи предположили, что при этой температуре полностью разлагается полимерная матрица, а в зольном остатке присутствуют только нанотрубки, характеризующиеся намного более высокой термостойкостью по сравнению с полимерной матрицей. В литературе увеличение термостойкости композитов объясняется, в основном, двумя причинами: во-первых, нанокompозиты характеризуются намного более высокими барьерными свойствами из-за распределения нанотрубок по всему объему полимерной матрицы, что существенно препятствует образованию продуктов разложения; во-вторых, молекулы из полимерной матрицы довольно активно адсорбируются на поверхности нанотрубок, а следовательно, адсорбированные молекулы в значительной степени теряют свою активность и подвижность по сравнению с молекулами, расположенными на большом расстоянии от поверхности нанотрубок, что приводит к снижению степени летучести продуктов деструкции. Дондеро и Горга [22] доказали, что термостойкость нанокompозитов на основе ПБ и МСУНТ с содержанием наполнителя всего 3%, полученных методом смешения в расплаве, увеличивается на целых 80°C . Кроме того, ученые доказали, что термостойкость нанокompозитов на основе ПЭВП и ОСУНТ увеличивается по сравнению с исходным полимером примерно на 70°C (при испытании в атмосфере азота) или на 115°C (при испытании в воздушной атмосфере) [23].

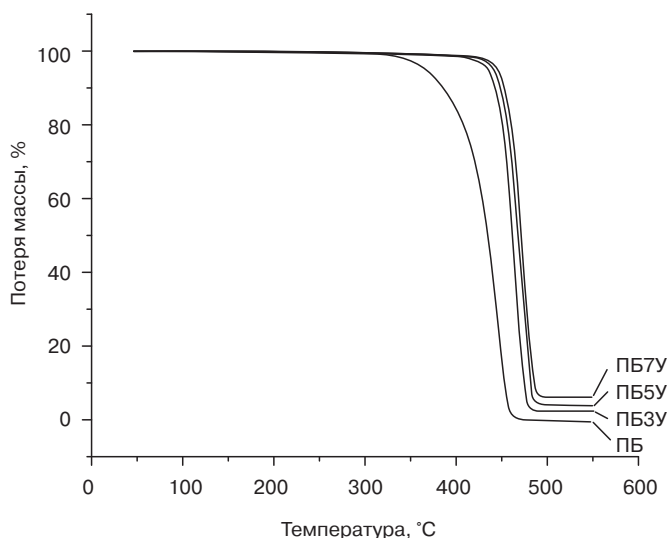


Рис. 12.18. Термограммы, полученные методом АТГ, характерные для ПБ и нанокмпозитов на основе ПБ и МСУНТ

12.4. Нанокмпозиты на основе полибутилена и BaTiO_3

12.4.1. Наночастицы

Частицы, хотя бы один из размеров которых не превышает 100 нм, называются наночастицами. Подобные частицы получают, в основном, газофазным методом, в результате золь-гель процесса, а также образуются в результате испарения и конденсации частиц в инертной атмосфере. Золь-гель процесс представляет собой мокрый метод получения наночастиц, при котором осуществляются такие процессы, как гелеобразование, осаждение и гидротермическая обработка.

В полимерных кмпозитах, содержащих наночастицы, физические свойства полимерной матрицы значительно изменяются по сравнению с физическими свойствами исходного полимера. При изучении процессов кристаллизации подобных материалов ученые выявили, что наноматериалы могут по-разному армировать полимерную матрицу, могут увеличивать или уменьшать скорость кристаллизации, могут изменять кристаллическую структуру материала, а также видоизменять сферолитную морфологию полимера [25–27].

12.4.2. Морфология

На рис. 12.19 представлен микроснимок образца нанокмпозита ПБ7 BaTiO_3 , полученный методом СЭМ. В случае нанокмпозитов с содержанием 7% BaTiO_3 на микроснимках наблюдается довольно равномерное распределение наночастиц по всему

объему полимерной матрицы. Кроме того, на снимке наблюдаются скопления наночастиц (агломераты), размеры которых могут достигать 1–4 мкм. Ученые доказали, что скопления наночастиц обработанного SiO_2 размером примерно 5–10 мкм наблюдаются также и в случае наноккомпозитов на основе ЛПЭНП [53].

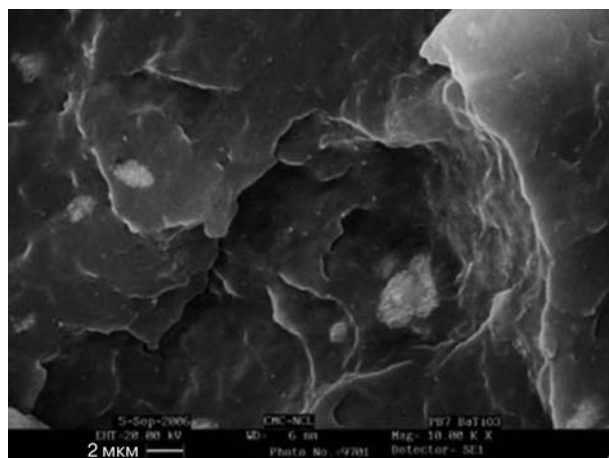


Рис. 12.19. Микроснимок наноккомпозита ПБ7 BaTiO_3 , полученный методом СЭМ

12.4.3. Неизотермическая кристаллизация

Учеными было подробно изучено влияние наночастиц BaTiO_3 на характеристики кристаллизации ПБ при различных скоростях охлаждения материалов. Было выявлено, что при увеличении скорости охлаждения значение температуры кристаллизации материала уменьшается. Аналогичная зависимость была получена и для наноккомпозитов. Наноккомпозиты, содержащие BaTiO_3 , характеризуются более высокими значениями температуры кристаллизации по сравнению с исходным ПБ.

Как было описано в разделе 12.2.3.1, для определения значений параметров n и Z_c , характерных для наноккомпозитов, ученые использовали уравнение Аврами. Ученые выявили, что при увеличении скорости охлаждения значения Z_c увеличиваются как в случае ПБ, так и в случае наноккомпозитов на его основе. В табл. 12.3 представлены значения Z_c , характерные для некоторых наноккомпозитов.

В табл. 12.4 представлены некоторые значения $F(T)$ и a , рассчитанные по графической зависимости. Значения $F(T)$ определяют время, которое необходимо для достижения окончательной степени кристалличности материала. Ученые определили, что значения этого параметра, характерные для ПБ, превышают значения, характерные для наноккомпозитов, т. е. при наличии наночастиц уменьшается время, необходимое для достижения окончательной степени кристалличности (по сравнению с исходным ПБ).

12.4.3.1. Нуклеирующая активность

Нуклеирующая активность наночастиц BaTiO_3 была определена учеными по информации, полученной в результате исследования неизотермического процесса

кристаллизации. Более подробное описание использованного метода представлено в разделе 12.2.3.2. Ученые доказали, что величина нуклеирующей активности для нанокompозита, содержащего 7% BaTiO_3 , составляет 0,821, т. е. в композите наночастицы выступают в качестве нуклеирующего агента.

12.4.4. Изотермическая кристаллизация

Ученые тщательно исследовали процесс изотермической кристаллизации ПБ и нанокompозитов на основе ПБ и BaTiO_3 в диапазоне температур от 76 до 86 °С. Общая продолжительность процесса кристаллизации рассчитывалась исследователями по изотермическим кривым, представленным на рис. 12.20. Проанализировав представленные кривые, можно заметить, что при более высоких значениях температуры кристаллизации, например при 82 °С, нанокompозиты кристаллизуются в течение менее продолжительного периода времени по сравнению с исходным ПБ. Так, например, при температуре 86 °С значение $t_{\text{кр}}$, характерное для нанокompозита ПБ7 BaTiO_3 , снижается по сравнению со значением, характерным для исходного ПБ, на целых 180 °С. Таким образом, ученые предположили, что за счет введения в материал наночастиц BaTiO_3 можно существенно повысить скорость кристаллизации композита.

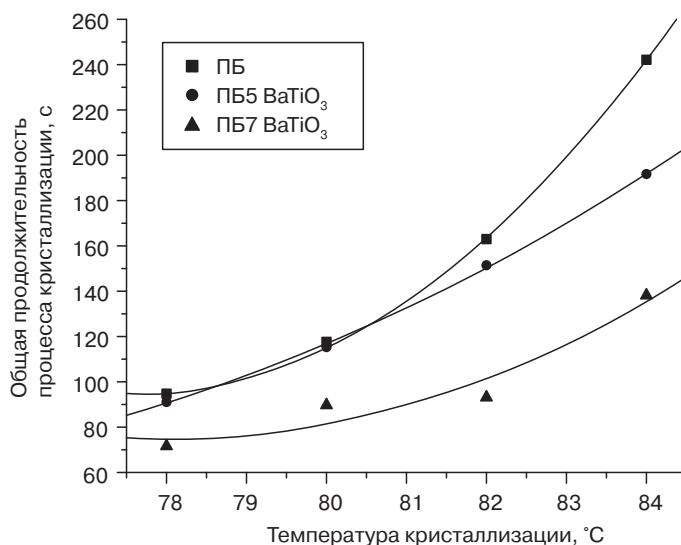


Рис. 12.20. Зависимость общей продолжительности процесса кристаллизации ПБ и нанокompозитов на основе ПБ и BaTiO_3

12.4.5. Оптическая микроскопия

На рис. 12.21 представлены оптические микроснимки ПБ и нанокompозитов на основе ПБ и BaTiO_3 . Проанализировав микроснимки, можно легко заметить, что в исходном ПБ, а также в нанокompозитах на его основе имеется ярко выраженная сферолитная

морфология. Ученые доказали, в наноккомпозитах на основе BaTiO_3 присутствуют несколько меньшие по размерам сферолиты по сравнению с исходным ПБ. Ученые отметили, что этим наноккомпозиты на основе BaTiO_3 отличаются от наноккомпозитов на основе органоимодифицированной глины и МСУНТ.

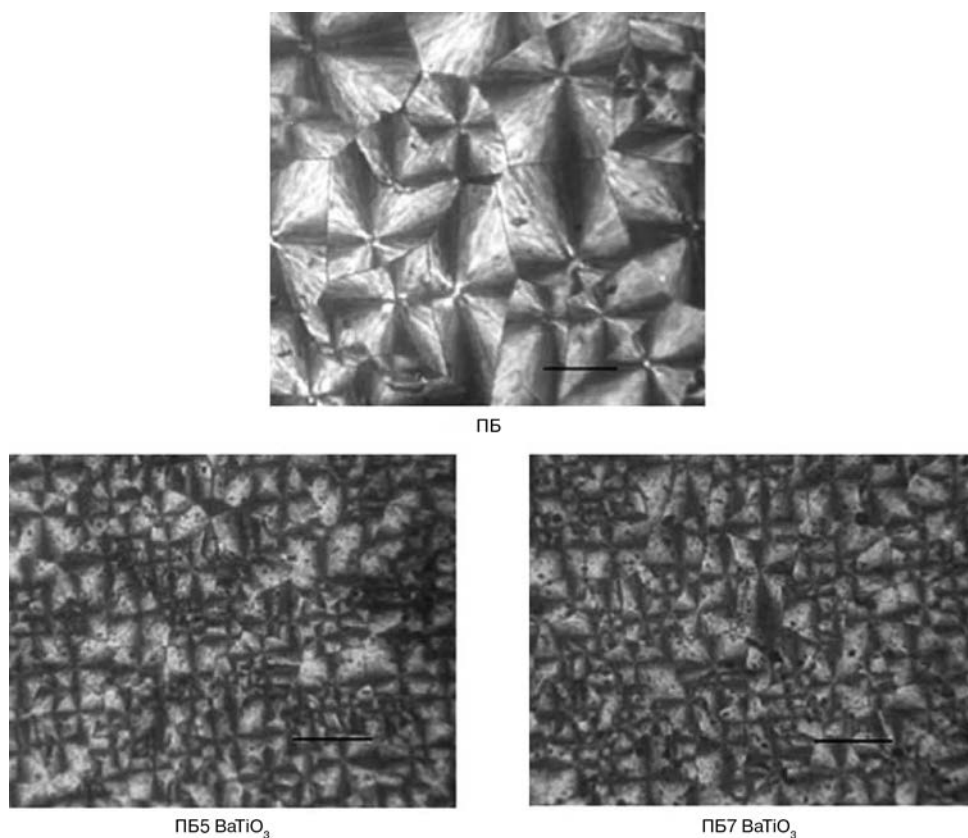


Рис. 12.21. Оптические микроснимки образцов ПБ и наноккомпозитов на основе ПБ и BaTiO_3 (масштаб отсчетной линейки — 100 мкм)

12.4.6. Фазовое превращение

Как было упомянуто ранее, процессы фазовых превращений исследовались учеными методом ДСК в присутствии нуклеирующих агентов. К сожалению, пока не опубликовано данных о характере фазовых превращений в системах, содержащих нанонаполнители с частицами любого размера. Более подробно методы исследования фазовых превращений были описаны в разделе 12.2.6. Проанализировав кривые, представленные на рис. 12.22, можно легко заметить, что площадь под кривой, характерной для формы ПБ II, с течением времени уменьшается, т. е. можно выдвинуть предположение о том, что форма II постепенно превращается в форму I, которая является более

стабильной. Степень фазовых превращений (рис. 12.23) рассчитывалась для каждой из форм по величине теплоты спекания. В результате исследований ученые определили, что скорость фазовых превращений в подобных материалах составляет примерно $6,01 \cdot 10^{-4}$, а значение экспоненциального коэффициента в уравнении Аврами — примерно 1,6. Кроме того, ученые доказали, что после 72 ч исходный ПБ характеризуется более высоким значением степени кристалличности по сравнению с наноккомпозитами. Таким образом, было выдвинуто предположение о том, что наночастицы BaTiO_3 в композите снижают скорость фазовых превращений. Таким образом, в результате исследований ученые выяснили важный факт. Было доказано, что наночастицы BaTiO_3 в некоторой степени увеличивают скорость кристаллизации материала, но при этом немного снижают скорость фазовых превращений в материале.

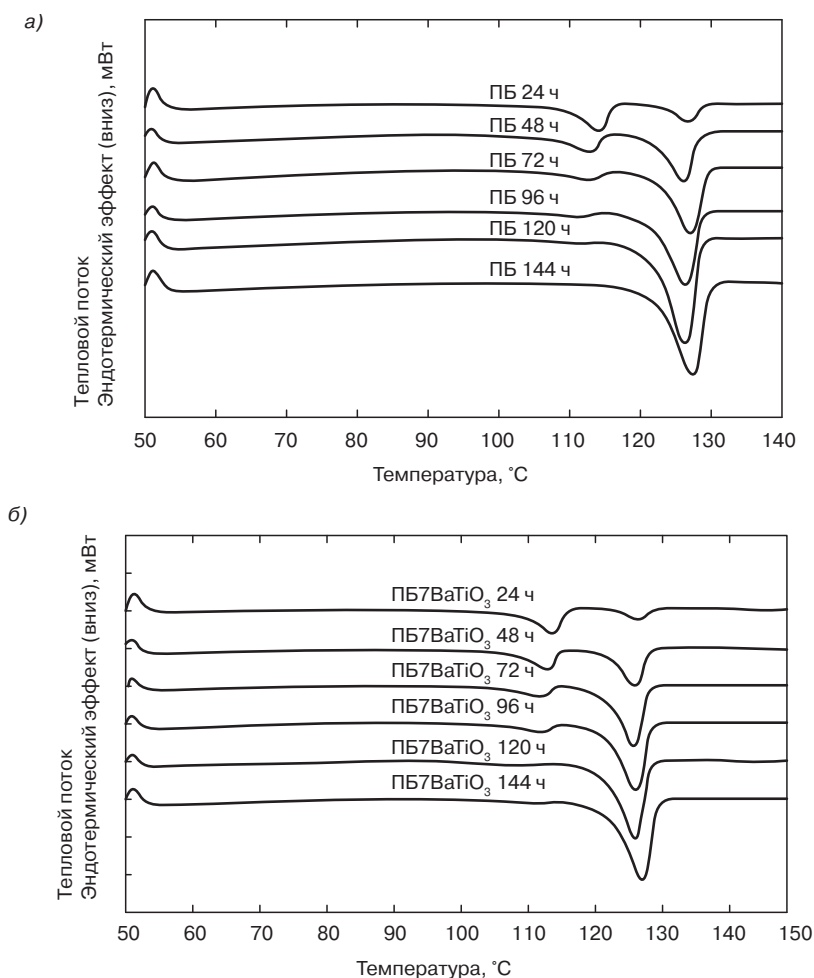


Рис. 12.22. Кривые, полученные методом ДСК, описывающие процесс фазовых превращений в ПБ (а) и наноккомпозите PB7BaTiO_3 (б) в различных временных интервалах

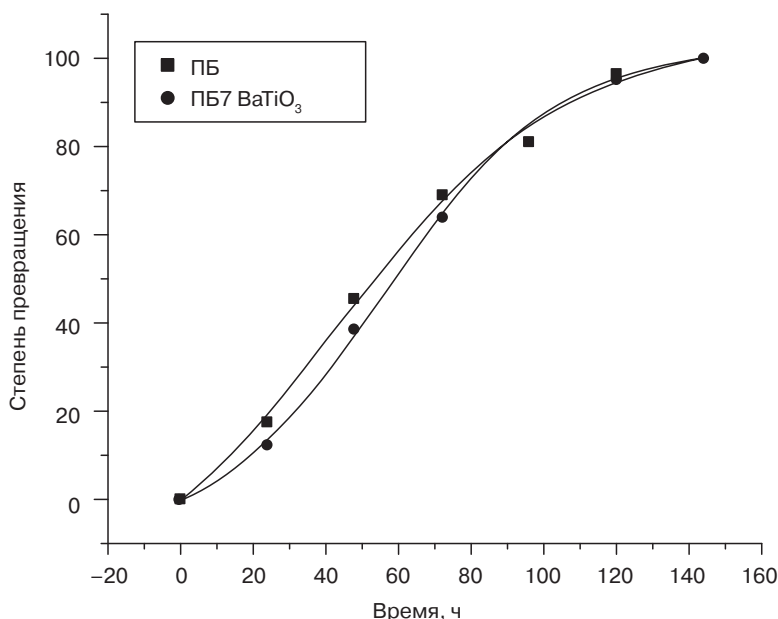


Рис. 12.23. Степень фазовых превращений в ПБ и нанокомпозитах на основе ПБ и ПБ7 BaTiO₃

12.4.7. Анализ динамических механических характеристик

На рис. 12.24 представлены кривые, описывающие характер изменения значений динамического модуля упругости для ПБ и нанокомпозитов на основе ПБ и BaTiO₃. Ученые определили, что у нанокомпозита с 5% наполнителя при температуре ниже $T_{ст}$ динамический модуль упругости будет выше, чем у исходного ПБ, всего на 5–6%. Однако в области эластичности (при температуре 100 °C) E' нанокомпозита увеличивается уже 22%. При увеличении содержания BaTiO₃ до 7% динамический модуль упругости нанокомпозита увеличивается практически так же, как и у нанокомпозита, содержащего 5% наполнителя.

12.4.8. Термогравиметрический анализ

Учеными было изучено влияние наночастиц неорганического BaTiO₃ на термостойкость ПБ. На рис. 12.25 представлены кривые потери массы образцов различных материалов в атмосфере азота. Ученые доказали, что значение температуры начала разложения нанокомпозитов на основе ПБ и BaTiO₃ превышает значение температуры начала разложения исходного ПБ. Предполагается, что термостойкость материала увеличивается за счет того, что неорганические наночастицы снижают скорость разложения материала. Ученые доказали, что остаточная масса после разложения материала в значительной степени зависит от содержания наночастиц BaTiO₃ в ПБ.

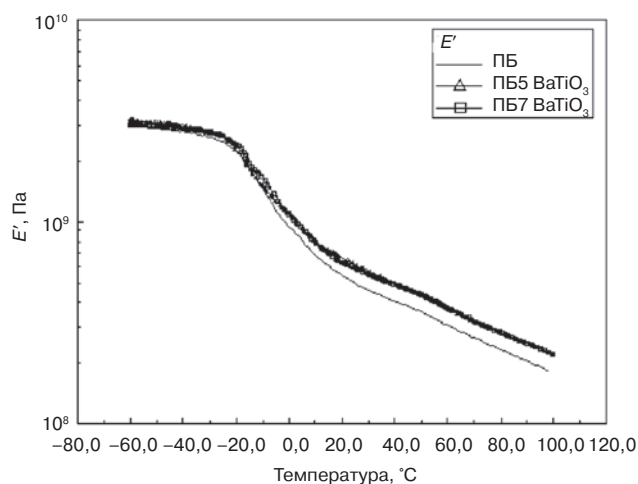


Рис. 12.24. Кривые изменения значений E' , характерные для ПБ и нанокompозитов на основе ПБ и ВаТiО₃

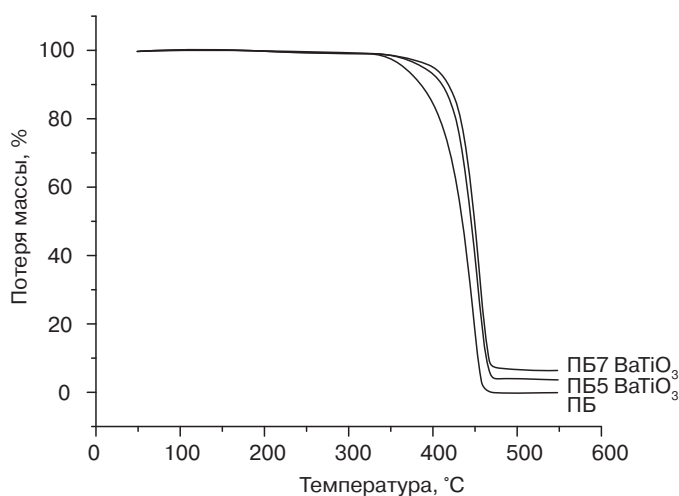


Рис. 12.25. Термограммы, полученные методом АТГ, характерные для ПБ и нанокompозитов на основе ПБ и ВаТiО₃

12.5. Влияние наноразмерных наполнителей на скорость фазовых превращений

Влияние нанонаполнителей, таких как глина, МСУНТ и наночастицы ВаТiО₃, на процессы кристаллизации и фазовых превращений в ПБ довольно подробно описано в предыдущих разделах.

В результате ряда исследований процесса кристаллизации ученым удалось доказать, что нанокомпозиты, содержащие любые формы наполнителей, характеризуются более высокими значениями скорости как неизотермической, так и изотермической кристаллизации. В результате исследования процесса неизотермической кристаллизации с использованием теорий Авраами и Авраами–Озава ученые доказали, что в случае нанокомпозитов скорость кристаллизации повышается. Этот факт, в частности, был доказан увеличением значений Z_t и уменьшением значений $t_{1/2}$ и $F(T)$, характерных для нанокомпозитов, по сравнению со значениями, характерными для исходного ПБ. Ученые определили, что нуклеирующая активность нанокомпозитов ПБ7Г, ПБ7У и ПБ7 ВаTiO₃ составляет 0,897, 0,480 и 0,821 соответственно. Анализируя эти данные, можно сделать вывод о том, МСУНТ обладают наиболее активной поверхностью, на которой процессы кристаллизации осуществляются наиболее эффективно. При исследовании процесса изотермической кристаллизации ученые пришли к аналогичному заключению — многослойные углеродные нанотрубки по нуклеирующей активности существенно превосходят глину и наночастицы ВаTiO₃. Так, например, ученые определили, что общая продолжительность процесса кристаллизации ($t_{кр}$) ПБ при температуре 86 °С составляет 301 °С, в то время как для нанокомпозитов ПБ7Г, ПБ7У и ПБ7 ВаTiO₃ значения этого показателя составляют 216, 70 и 180 °С соответственно. По представленным данным можно судить о гетерогенной нуклеирующей активности различных наполнителей в ПБ.

Многие ученые пытались объяснить влияние различных нанонаполнителей на кинетику фазовых превращений в ПБ. Фазовые превращения в материале изучались методом ДСК путем измерения степени кристалличности в различных кристаллических формах в различных временных интервалах. Полупериод фазовых превращений $t_{1/2}$ (50%-ная степень превращения формы I), характерный для ПБ, а также нанокомпозитов ПБ7Г, ПБ7У и ПБ7 ВаTiO₃ составляет примерно 58, 54, 25 и 60 ч соответственно. Из представленных результатов можно легко сделать вывод о том, что нанокомпозиты, содержащие МСУНТ, характеризуются меньшим значением полупериода фазовых превращений $t_{1/2}$, т. е. МСУНТ в значительно большей степени увеличивают скорость фазовых превращений материала в нанокомпозитах по сравнению с другими нанонаполнителями. Наблюдаемая разница скоростей фазовых превращений в различных нанокомпозитах может объясняться следующим образом.

В случае нанокомпозитов на основе ПБ и МСУНТ наблюдается увеличение степени кристалличности материала [54]. Таким образом, уменьшение содержания аморфной фракции должно приводить к увеличению скорости фазовых превращений, что поясняется в работах Аззурри и его сотрудников [55]. Кроме того, было доказано, что в течение процесса фазовых превращений на молекулярные цепочки через границу раздела аморфной и кристаллической фазы воздействуют дополнительные напряжения, в результате чего полимерные цепочки в некоторой степени растягиваются, что увеличивает скорость преобразования формы II в форму I. Кроме того, Гохил и его сотрудники [56] также объяснили, что дополнительные растягивающие напряжения возникают вследствие некоторого сжатия молекул, связывающих сегменты полимерных цепочек, проходящих через границу раздела кристаллической и аморфной фазы. Приложение дополнительных напряжений приводит к растяжению спиральной структуры 11₃ и образованию спиральной конформации 3₁, а также увеличивает

степень образования ядер кристаллов, в результате чего увеличивается скорость фазовых превращений. Как было описано ранее, степень кристалличности нанокompозитов, содержащих МСУНТ, практически не зависит от содержания в материале наполнителя, однако скорость фазовых превращений в нанокompозитах такого рода при увеличении содержания МСУНТ повышается. Этот факт указывает на то, что на скорость фазовых превращений влияние оказывает не только увеличение степени кристалличности материала, но и некоторые другие факторы.

Аззурри и его сотрудники [57], а также Козин и его сотрудники [58] доказали, что наличие в материале неупорядоченной формы II кристаллитов повышает в некоторой степени скорость фазовых превращений. В рассматриваемом случае, проанализировав оптические микроснимки, можно легко прийти к выводу о том, что в исходном ПБ наблюдается довольно четкая сферолитная морфология. Нанокompозиты на основе ПБ и глины или наночастиц BaTiO_3 также обладают сферолитной морфологией (как и исходный ПБ). Однако было доказано, что при увеличении содержания в материале глины нанокompозит приобретает неупорядоченную сферолитную морфологию. Интересно отметить тот факт, что в структуре нанокompозитов на основе МСУНТ просматриваются очень малые по размерам и неупорядоченно расположенные кристаллиты. На основании полученных оптических микроснимков ученым удалось доказать, что введение в материал глины или МСУНТ ограничивает степень формирования сферолитической морфологии ПБ. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что уменьшение содержания аморфной фазы и неупорядоченной морфологии кристаллитов существенно увеличивает скорость фазовых превращений.

12.6. Выводы

Нанокompозиты на основе полибутилена, содержащие различные нанонаполнители, такие как глина, МСУНТ и наночастицы BaTiO_3 , были получены учеными методом смешения в расплаве. За счет использования различных аналитических методов учеными была тщательно изучена структура и морфология подобных нанокompозитов, кинетика протекающих в них процессов изотермической и неізотермической кристаллизации, фазовых превращений (в результате которых изменяется кристаллическая структура материала), а также термомеханические характеристики материалов.

Нанокompозиты на основе ПБ и глины характеризуются наличием интеркаляционной структуры. В таких нанокompозитах слои глины распределяются в полимерной матрице на наноуровне, что доказывается результатами исследований материалов методами РД и ПЭМ. Методом СЭМ было доказано, что в нанокompозитах на основе ПБ и МСУНТ частицы наполнителя, распределенные в полимерной матрице, могут образовывать скопления — своеобразные нити, в то время как в образцах нанокompозитов на основе ПБ и BaTiO_3 наблюдается равномерное распределение частиц наполнителя в объеме полимерной матрицы, однако в таких материалах иногда образуются агломераты частиц размером 1–4 мкм.

В результате исследования процесса кристаллизации было выявлено, что в нанокompозитах всех трех типов с большей скоростью осуществляется процесс как

неизотермической, так и изотермической кристаллизации, что объясняется тем, что нанонаполнители проявляют определенную нуклеирующую активность. Наноккомпозиты, содержащие МСУНТ, кристаллизуются с намного более высокой скоростью по сравнению с наноккомпозитами, содержащими другие нанонаполнители. Подобное явление объясняется тем, что поверхность многослойных углеродных нанотрубок является очень активной, следовательно, процесс кристаллизации на таких поверхностях осуществляется с намного более высокой скоростью. Подобное утверждение подтверждается и значениями нуклеирующей активности различных наполнителей, измеренными в результате исследования процесса неизотермической кристаллизации. Методом оптической микроскопии было выявлено, что в образцах исходного ПБ наблюдается ярко выраженная сферолитная морфология, в то время как в наноккомпозитах на основе ПБ и глины при увеличении содержания наполнителя морфология материала становится менее упорядоченной. Что же касается наноккомпозитов на основе ПБ и наночастиц BaTiO_3 , то такие материалы также характеризуются наличием четко выраженной сферолитной морфологии, однако с меньшим размером сферолитов. Помимо этого, ученые определили, что в наноккомпозитах на основе ПБ и МСУНТ совершенно не наблюдается сферолитной морфологии, а присутствуют очень мелкие и неупорядоченно расположенные кристаллиты.

В результате ДМА было определено, что все наноккомпозиты характеризуются более высоким значением E' по сравнению с исходным ПБ. Кроме того, ученые отмечают, что в наибольшей степени повышаются значения E' наноккомпозитов на основе МСУНТ. Подобное явление может объясняться тем, что частицы МСУНТ обладают более высокими значениями характеристического отношения.

В результате АТГ ученые выявили, что наноккомпозиты с нанонаполнителями любого типа обладают более высокой термостойкостью по сравнению с исходным ПБ. При этом максимальная степень увеличения термостойкости (примерно на 90°C) наблюдается в случае наноккомпозитов, содержащих МСУНТ.

Очень важно исследование влияния различных нанонаполнителей на кинетику фазовых превращений в наноккомпозитах, т. е. ученые исследовали кинетику перехода из метастабильной тетрагональной формы кристаллов (форма II) в более стабильную гексагональную скрученную форму (форма I). Для исследования кинетики фазовых превращений ученые использовали в своих работах теорию Аврами. Полупериод фазовых превращений имеет меньшее значение при наноккомпозитах, содержащих глину или МСУНТ, таким образом можно предположить, что два этих наполнителя намного эффективнее увеличивают скорость фазовых превращений. С другой стороны, ученые определили, что в случае наноккомпозитов, содержащих BaTiO_3 , наблюдается более низкая скорость фазовых превращений по сравнению с исходным ПБ. Наблюдаемые различия в значениях скорости фазовых превращений в наноккомпозитах, содержащих различные нанонаполнители, объясняются тем, что наноккомпозиты обладают различной степенью кристалличности, а также тем, что наноккомпозиты обладают различной сферолитной морфологией. Ученые доказали, что скорость фазовых превращений в наноккомпозитах, содержащих МСУНТ, увеличивается не только за счет уменьшения содержания аморфной фазы, но и за счет того, что форма I обладает более высокой нуклеирующей способностью. Определив значение экспоненциального коэффициента в уравнении Аврами для наноккомпозитов на основе ПБ и МСУНТ,

ученые предположили, что механизм нуклеации и роста кристаллов формы I в случае исходного ПБ и нанокомпозитов в некоторой степени отличается. Из полученных учебными результатов можно сделать вывод о том, что такие нанонаполнители, как глина, МСУНТ и наночастицы BaTiO_3 обеспечивают дополнительные активные центры, которые повышают скорость кристаллизации ПБ; кроме того, МСУНТ в нанокомпозитах существенно увеличивает скорость фазовых превращений.

Благодарность

Авторы благодарят Анюа Харкаре, которая предоставила микроснимки, полученные методом ПЭМ, а также А.Б. Гайквада, который любезно предоставил авторам микроснимки, полученные методом СЭМ. Кроме того, авторы благодарят сотрудников Совета по Научным и Промышленным Исследованиям, Нью-Дели, Индия, которые активно участвовали в совместных научно-исследовательских работах.

Перечень условных обозначений

a	Экспоненциальный коэффициент в уравнении Аврами–Озава (n/m)
A	Константа, используемая при расчетах Φ
B	Константа, используемая при расчетах Φ
B^*	Константа, используемая при расчетах Φ для случая нанокомпозитов
$F(T)$	Значение скорости охлаждения в единицу времени кристаллизации в тот момент, когда система достигла определенной степени кристалличности
K	Константа скорости кристаллизации
$K(T)$	Константа скорости в уравнении Аврами–Озава
МСУНТ	Многослойные углеродные нанотрубки
n	Экспоненциальный коэффициент в уравнении Аврами
ПБ	Поли(1-бутен)(полибутилен)
ПМП	Поли(4-метил-1-пентен)
иПП	Изотактический полипропилен
$t_{1/2}$	Полупериод кристаллизации
$t_{\text{кр}}$	Общая продолжительность (время) кристаллизации
$T_{\text{кр}}$	Температура кристаллизации (при изотермической кристаллизации)
$T_{\text{кон}}$	Конечная температура кристаллизации
$T_{\text{нач}}$	Начальная температура кристаллизации
$T_{\text{пкр}}$	Пиковая температура кристаллизации (при неизотермической кристаллизации)
X_t	Относительная степень кристалличности в момент времени t
$Z_{\text{кр}}$	Скорректированные значения Z_t при различной скорости охлаждения

Z_t	Постоянная скорости при неизотермической кристаллизации
ϕ	Скорость охлаждения
Φ	Нуклеирующая активность

Литература

1. K. Nakamura, T. Aoike, K. Usaka, and T. Kanamoto, *Macromolecules*, 32, 4975 (1999).
2. Q. Fu, B. Heck, G. Strobl, and Y. Thomann, *Macromolecules*, 34, 2502 (2001).
3. J. Samon, J. Schultz, B. Hsiao, J. Wu, and S. Khot, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 38, 1872 (2000).
4. M. Kaszonyiova, F. Rybnikar, and P. Geil, *J. Macromol. Sci. B Phys.*, B43, 1095 (2004).
5. C. Armeniades and E. Baer, *J. Macromol. Sci.*, B1, 309 (1967).
6. K. Hong and J. Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 3163 (1985).
7. C. Beatty and C. Rogers, *Polym. Prep. Div. Polym. Chem.*, 18, 641 (1977).
8. C. Nakafuku and T. Miyaki, *Polymer*, 24, 141 (1983).
9. A. Tanaka, N. Sugimoto, T. Asada, and S. Onogi, *Polymer J.*, 7, 529 (1975).
10. Y. Shieh, M. Lee, and S. Chen, *Polymer*, 42, 4439 (2001).
11. X. Zhang, X. Zhang, and G. Shi, *Thermochim. Acta*, 205, 245 (1992).
12. M. Kaszonyiova, F. Rybnikar, and P. Geil, *J. Macromol. Sci. B Phys.*, B43, 1095 (2004).
13. L. Zhao, J. Li, S. Guo, and Q. Du, *Polymer*, 47, 2460 (2006).
14. J. Hwu and G. Jiang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 95, 1228 (2005).
15. S. Parija, S. Nayak, S. Verma, and S. Tripathy, *Polym. Compos.*, 25, 646 (2004).
16. K. Wang, M. Choi, C. Koo, Y. Choi, and I. Chung, *Polymer*, 42, 9819 (2001).
17. D. Marchant and K. Jayaraman, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 6402 (2002).
18. M. Ton-That, F. Perrin-Sarazin, K. Cole, M. Bureau, and J. Denault, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1212 (2004).
19. M. Cadek, J. Coleman, V. Barron, K. Hedicke, and W. Blau, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 5123 (2002).
20. M. Sarno, G. Gorrasi, D. Sannino, A. Sorrentino, P. Ciambelli, and V. Vittoria, *Macromol. Rapid Commun.*, 25, 1963 (2004).
21. K. Wiemann, W. Kaminsky, F. Gojny, and K. Schulte, *Macromol. Chem. Phys.*, 15, 1472 (2005).
22. W. Dondero and R. Gorga, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 44, 864 (2006).
23. S. Kodjie, L. Li, B. Li, W. Cai, C. Li, and M. Keating, *J. Macromol. Sci. B Phys.*, 45, 231 (2006).
24. O. Breuer and U. Sundararaj, *Polym. Compos.*, 25, 630 (2004).
25. H. Zhao, K. Robert, and Y. Li, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 43, 3652 (2005).
26. X. Xia, S. Cai, and C. Xie, *Mater. Chem. Phys.*, 95, 122 (2006).
27. J. Weon and H. Sue, *J. Mater. Sci.*, 41, 2291 (2006).
28. D. Chae, K. Kim, and B. Kim, *Polymer*, 47, 3609 (2006).
29. M. Joshi and B. Butola, *Polymer*, 45, 4953 (2004).
30. Z. Xiao, Y. Li, D. Ma, L. Schadler, and Y. Akpalu, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 44, 1084 (2006).
31. X. Liu and Q. Wu, *Polymer*, 43, 1933 (2002).
32. L. Priya and J. Jog, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 40, 1682 (2002).
33. M.A. Avrami, *J. Chem. Phys. A*, 7, 1103 (1939).
34. M.A. Avrami, *J. Chem. Phys. A*, 8, 212 (1940).
35. M.A. Avrami, *J. Chem. Phys. A*, 9, 177 (1941).

36. T. Ozawa, *Polymer*, 12, 150 (1971).
37. A. Dobрева and I. Gutzow, *J. Non-Cryst. Solids*, 13, 162 (1993).
38. S. Kim, S. Ahn, and T. Hirai, *Polymer*, 44, 5625 (2003).
39. Z. Wu, C. Zhou, and N. Zhu, *Polym. Test.*, 21, 479 (2002).
40. S. Cimmino, M. Lorenzo, E. Pace, and C. Silvestre, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 1369 (1998).
41. P. Messersmith and E. Giannelis, *Chem. Mater.*, 6, 1719 (1994).
42. K. Yano, A. Usuki, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 31, 2493 (1993).
43. S. Hambir, N. Bulakh, P. Kodgire, R. Kalgaonkar, and J. Jog, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 39, 446 (2001).
44. S. Burnside and E. Giannelis, *Chem. Mater.*, 7, 1597 (1995).
45. Z. Wang and T. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 10, 1820 (1998).
46. G. Vasilios, T. Vasilios, G. Dimitrios, and P. Dimitrios, *Chem. Mater.*, 17, 1613 (2005).
47. D. Mitchell, S. Lee, L. Trofin, N. Li, T. Nevanen, H. Soderlund, and C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 11864 (2002).
48. T. Sreekumar, T. Liu, B. Min, H. Guo, S. Kumar, R. Hauge, and R. Smalley, *Adv. Mater.*, 16, 58 (2004).
49. J. Sandler, M. Shaffer, T. Prasse, Q. Bauhofer, K. Schulte, and A. Windle, *Polymer*, 40, 5967 (1999).
50. Z. Jin, K. Pramoda, G. Xu, and S. Goh, *Chem. Phys. Lett.*, 337, 43 (2001).
51. M. Kaszonyiova, F. Rybnikar, and P. Geil, *J. Macromol. Sci. B Phys.*, B44, 377 (2005).
52. M. Tosaka, T. Kamijo, M. Tsuji, S. Kohjiya, T. Ogawa, S. Isoda, and T. Kobayashi, *Macromolecules*, 33, 9666 (2000).
53. E. Kontou and M. Niaounakis, *Polymer*, 47, 1267 (2006).
54. S. Wanjale and J. Jog, *Polymer*, 47, 6414 (2006).
55. F. Azzurri, A. Flores, G. Alfonso, and B. Calleja, *Macromolecules*, 35, 9069 (2002).
56. R. Gohil, M. Miles, and J. Petermann, *J. Macromol. Sci. Phys.*, B21, 189 (1982).
57. F. Azzurri, G. Alfonso, M. Gomez, M. Marti, G. Ellis, and C. Marco, *Macromolecules*, 37, 3755 (2004).
58. V. Causin, C. Marega, A. Marigo, G. Ferrara, G. Idiyatullina, and F. Fantinel, *Polymer*, 47, 4773 (2006).

Глава 13. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПЭ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ

Ивонн А. Экпелу (*Кафедра химии и химической биологии и Научно-исследовательский центр нанотехнологий Ренселье, Политехнический институт Ренселье, Трой, Нью-Йорк, США*)

13.1. Введение

Полимерные нанокompозиты представляют собой полимерные материалы, содержащие нанонаполнители (неорганические материалы или металлы) или наполнители, размеры частиц которых составляют несколько нанометров. За последние 10 лет нанокompозиты выделились в отдельный новый класс материалов с улучшенными свойствами и практически без недостатков, характерных для традиционных полимерных композитов (содержащих наполнители с микронными размерами частиц), ненаполненных полимеров или смесей полимеров. Преимущества полимерных нанокompозитов состоят в том, что свойства подобных материалов существенно улучшаются даже при очень малом содержании нанонаполнителя (менее 5 %масс.). Нанокompозиты обладают более высокими барьерными, механическими, диэлектрическими, оптическими и теплофизическими свойствами по сравнению с исходными полимерами [1–4]. Кроме того, как было упомянуто ранее, подобные композиты не требуют введения большого количества наполнителя (в отличие от традиционных микрокомпозитов), а поэтому все остальные свойства материалов если и ухудшаются, то только в незначительной степени. Таким образом, за счет использования определенных методов можно получить полимерные нанокompозиты с широким диапазоном конструкционных свойств. Существенное изменение свойств кристаллических полиэтиленовых нанокompозитов [5–24] объясняется тем, что наночастицы, вводимые в состав подобных материалов, существенно влияют на кристаллическую структуру материалов и на морфологию полимера. Несмотря на то что подобные преимущества были довольно широко описаны в литературе и даже в некоторых случаях были реализованы на практике, очевидно, что если ученым удастся более детально изучить и охарактеризовать морфологию

нанонаполнителей, то это позволит выработать более систематизированные знания о том, как еще улучшить характеристики полимерных наноккомпозитов. К сожалению, исследование структуры и распределения наночастиц в кристаллической или аморфной полимерной матрице — довольно сложная задача, которая подразумевает количественное описание процессов упругого рассеяния, являющихся результатом распределения агломератов сферических наночастиц и «нитей» нановолокон на атомистическом и микронном уровне. Таким образом, необходимо тщательно изучить фундаментальные взаимоотношения между частицами (*а*), а также пространственное распределение и ориентацию (*б*) частиц, которые при изменении содержания наполнителя могут существенно меняться. При использовании нановолокон необходимо добиться того, чтобы в материале содержалась смесь отделенных и соединенных слоев. Из-за большой величины характеристического отношения в подобных наполнителях, скорее всего, наблюдается сложное наложение различных пространственных и ориентационных факторов (например, зернистая текстура), которые зачастую довольно сложно охарактеризовать на таком уровне, на котором можно идентифицировать факторы и особенности структуры нитей, оказывающие существенное влияние на процесс образования кристаллов. Таким образом, для более детального изучения и описания морфологии наноккомпозитов, необходима информация о таких материалах не только на наноуровне (1–100 нм), но и на мезо- и микроуровне (0,01–100 мкм), что позволяет более детально охарактеризовать все ориентационные процессы и любые колебания в распределении частиц по объему полимерной матрицы. Что же касается наноструктурированных гелей, расплавов и жидких материалов, то для таких материалов необходимо изучить ряд сложных динамических характеристик, начиная от характеристик движения молекул и заканчивая особенностями общего режима релаксации сетчатой структуры. В результате проведения ряда экспериментов [25–29] ученым удалось продемонстрировать, что улучшенные механические характеристики наноккомпозитов достигаются только в случае очень качественного распределения наночастиц по всему объему полимерной матрицы. Многие специалисты отмечают, что, несмотря на важность подобной информации, современные методы анализа морфологии материалов во многих случаях не позволяют решать сложные задачи, хотя в сфере создания новых материалов и, в частности, качественного распределения наночастиц в последнее время были достигнуты значительные результаты. Так, например, ученые достигли существенного прогресса в области химического модифицирования поверхностей наночастиц [30–33], а также в создании новых методов получения материалов [34–38], что позволяет значительно улучшать качество распределения наполнителя по объему полимерной матрицы. Помимо этих работ, ученые также описывают и ряд новых разработок [39–42], в которых особое внимание уделяется теории и моделированию свойств полимерных наноккомпозитов.

Работы, направленные на более подробное изучение методов синтеза, теории получения и моделирования свойств материалов, позволили существенно улучшить свойства полимерных наноккомпозитов. Но одна из основных задач, стоящая перед современной наукой, в частности перед исследователями в области нанотехнологии, заключается в выработке более четкого понимания влияния особенностей межфазной границы между полимером и наполнителем на относительное распределение

наночастиц и цепочек полимера и, в конечном итоге, на свойства наноккомпозитов. Не менее важным является разработка более четкого понимания того, каким образом структура и морфология частиц влияют на свойства материалов. Подобные знания позволят, в частности, усовершенствовать ранее описанные модели поведения материалов, а также более достоверно прогнозировать свойства получаемых полимерных наноккомпозитов. В случае различных марок ПЭ, объем производства которых составляет более 60% от общемирового объема производства полимерных материалов, макроскопические характеристики материалов в значительной степени зависят от особенностей микроструктуры полимеров (рис. 13.1), которая состоит из отдельных молекул, распределенных в элементарной ячейке, ламелярных кристаллов, а также агломератов подобных ламелей, которые образуют надмолекулярные структуры, такие как сферолиты и аксиалиты [43, 44]. При производстве, например, мелких изделий и тонких пленок от микроструктуры материала зависят его механические свойства на макроскопическом уровне. Большинство специалистов стремится разработать материалы с подходящими свойствами, а также обеспечить возможность их регулирования, поэтому со стороны ученых возникает определенный интерес к выявлению количественных соотношений между параметрами микроструктуры материала и его макроскопическими характеристиками. Кроме того, в последнее время все больше повышается интерес к относительно новой области моделирования материалов на различных уровнях [45–54]. Материалы обычно моделируются на уровне, который превосходит атомистический уровень, но не дотягивает до уровня континуума (сплошной среды). В случае различных марок ПЭ необходимо рассматривать микроструктурные или морфологические характеристики, которые проявляются на уровне скопления ламелей и фибрилл (несколько сотен нанометров) или сферолитов (несколько микрометров) (рис. 13.1).

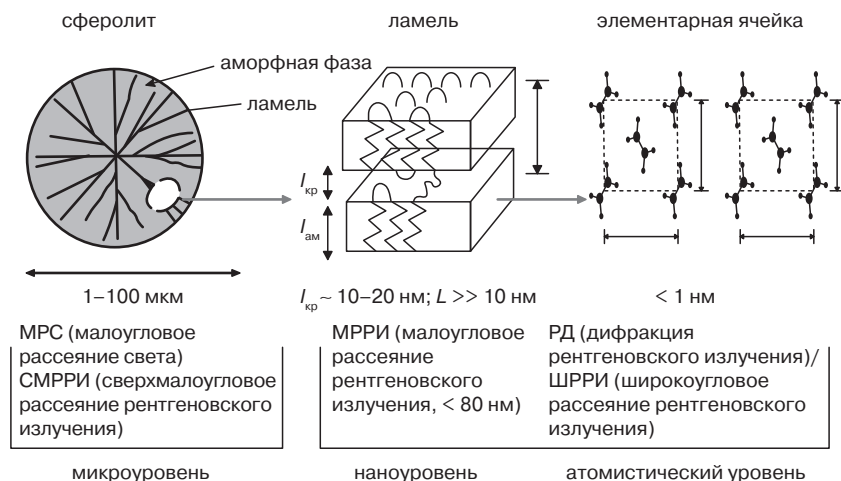


Рис. 13.1. Схематическое изображение морфологии частично кристаллизующихся полимеров и методы, используемые для изменения структуры материала в течение процессов кристаллизации и плавления. Пояснения и обозначения символов представлены в тексте

Измеряя степень рассеяния излучения, можно довольно достоверно количественно описать долю и размеры различных морфологических структур, таких как элементарная ячейка (атомистический уровень), ламели (уровень нанометров), фибриллы (несколько сотен нанометров) и сферолиты (микронный уровень) в ходе процессов кристаллизации и плавления материала [55–66]. Метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МРРИ) [62, 64, 67, 68] может использоваться для определения среднего расстояния между кристаллами (L), средней толщины кристаллов ($l_{кр}$), средней толщины аморфной фазы ($l_{ам}$), а также доли кристаллов в пределах скоплений ламелей ($x_{кр}$). С помощью метода широкоугольного рассеяния рентгеновского излучения (ШРРИ) можно определить средние размеры элементарной ячейки и средний размер кристалла (ламели) [61]. С помощью метода сверхмалоуглового рассеяния рентгеновского излучения (СМРРИ) можно исследовать внутреннюю структуру сферолитов на уровне нескольких сотен нанометров, степень упорядоченности расположения скоплений ламелей, которые образуют сферолиты, а также любые другие структуры, которые могут проявляться на микронном уровне. Методом МРРИ [65, 66] и СМРРИ [69] можно определить объемную долю сферолитов ($x_{сф}$), объемную долю скоплений ламелей ($x_{л}$), а также долю кристаллов внутри сферолитов ($x_{крс} = x_{л} x_{кр}$). Таким образом, за счет проведения интегрированных измерений методами рассеяния видимого и рентгеновского излучения можно получить довольно много полезной информации, на основании которой построить многоуровневые модели и использовать их для прогнозирования свойств полимерных материалов.

Как было упомянуто ранее, при смешении различных видов полиэтилена, таких как полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) и полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), с частичками наполнителя, наночастицы могут изменять кристаллическую структуру и/или морфологию полиэтиленовой матрицы, в результате чего существенно изменяются механические, барьерные и теплофизические свойства материалов (рис. 13.1). Кроме того, наночастицы могут существенно влиять на общую степень кристалличности материала [70, 71], долю аморфной и кристаллической фазы в структурных или морфологических единицах [72–81], скорость процесса кристаллизации [82–91], а также относительную стабильность термодинамической кристаллической фазы [92–95]. Как было продемонстрировано ранее [73, 81], влияние наночастиц на характеристики кристаллической структуры и морфологию различных марок ПЭ в значительной степени зависит от размера агломератов, образованных наночастицами, степени взаимодействия между полимером и наночастицами, а также степени распределения частиц по объему полимерной матрицы. В системах на основе ПЭ и наночастиц необходимо очень тщательно исследовать и охарактеризовать структуру агломератов и степень распределения наночастиц в матрице — на основании результатов подобных исследований определяют, можно ли использовать подобные наполнители для регулирования степени сворачивания цепочек полиэтилена, а также степени образования из таких цепочек ламелей, кристаллов, скоплений и сферолитов. В действительности, знания о характере распределения частиц в массе материала могут использоваться для регулирования степени упорядоченности кристаллов ПЭ, а следовательно, и свойств материалов на основе этих полимеров.

В подобных наноккомпозитах, как и в частично кристаллизующихся полимерах, сложным для определения может быть не только среднее расстояние между элементами

нанонаполнителей, но и характер пространственного и ориентационного распределения частиц наполнителя.

Несмотря на то что многие вопросы получения наноккомпозитов, а также структуры и морфологии наноккомпозитов на основе полиэтилена пока исследовались учеными в незначительной степени, в вопросах изучения влияния частиц и условий получения наноккомпозитов на свойства подобных наноккомпозитов ученым удалось достигнуть значительного прогресса. Таким образом, основная цель настоящей обзорной главы — мотивирование исследователей на использование методов малоуглового рассеяния, РД и ПЭМ для более детального изучения степени и характера распределения нанонаполнителей в полиэтиленовой матрице. Эти методы являются наиболее приемлемыми для получения важной информации о структуре и морфологии частиц наполнителей, а также структуре агломератов этих частиц на любом размерном уровне (от нескольких ангстрем до нескольких микрон), существенно влияющих на термомеханические свойства наноккомпозитов на основе ПЭ.

13.2. Оптимизация распределения наноразмерных наполнителей

До настоящего времени исследовались и описывались в литературе в основном полимерные наноккомпозиты на основе глины и слоистых силикатов [6, 38, 96, 97]. Возможно, потому что глина — легкодоступный исходный материал, а также потому, что процессы интеркаляции полимера в такие наполнители исследуются учеными уже в течение довольно длительного времени [98]. Интеркаляция полимеров в глину осуществляется несколькими способами: за счет проникновения молекул мономера между частицами наполнителя и последующего осуществления процесса полимеризации; за счет осуществления процесса интеркаляции полимера из раствора, а также за счет осуществления процесса интеркаляции полимера из расплава. Как показано на рис. 13.2, в зависимости от природы используемых компонентов (слоистые силикаты, органические катионы и полимерная матрица) и особенностей метода получения наноккомпозита, при введении в полимерную матрицу слоистого наполнителя (например, глины) можно получить три типа композитов.

Если полимерный материал не может проникать между слоями силиката, в результате процесса интеркаляции получается композит с разделенными фазами (рис. 13.2, *а*), свойства которого напоминают свойства традиционных микрокомпозитов. Помимо подобных микрокомпозитов, могут быть также получены наноккомпозиты двух типов. Материалы с интеркаляционной структурой (рис. 13.2, *б*), в которой распрямленные полимерные цепочки (иногда одна цепочка, а иногда — несколько) проникают между слоями силикатов, характеризуются наличием хорошо упорядоченной морфологии, в которой неорганические слои наполнителя чередуются со слоями полимера. Если слоистые силикаты будут полностью равномерно распределены по всему объему непрерывной полимерной матрицы, то такая структура наноккомпозита называется эксфолиированной или расслоенной (рис. 13.2, *в*).

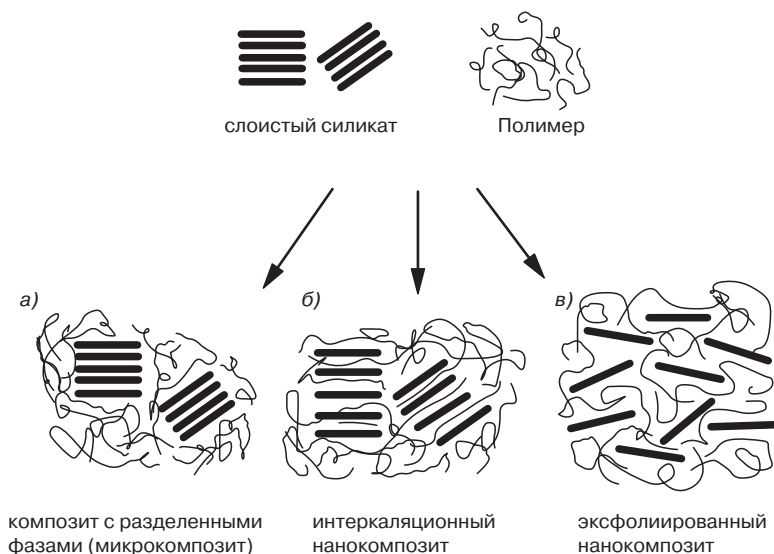


Рис. 13.2. Схематическое изображение различных типов композитов, полученных в результате интеркаляции полимерной матрицы в наполнитель (слоистый силикат): а — микрокомпозит с разделенными фазами, б — интеркаляционный наноккомпозит, в — эксфолиированный наноккомпозит (заимствовано из литературы [6])

Кошима и его сотрудники [99–101] впервые доказали, что наноккомпозиты на основе полиамида и глины характеризуются наличием интеркаляционной морфологии и могут получаться в результате полимеризации ϵ -капролактама в присутствии глины. Было доказано, что улучшение свойств наноккомпозитов проявляется в виде увеличения значений модуля упругости, предела прочности, термостойкости, а также уменьшения коэффициента газопроницаемости и огнестойкости. Кроме того, ученые доказали, что процесс интеркаляции полимера в расплаве является довольно эффективным методом получения наноккомпозитов с интеркаляционной морфологией. Так, например, Вайа и его сотрудники [97, 102] продемонстрировали, что в результате процесса интеркаляции полимера в расплаве получают наноккомпозиты на основе полистирола и органоимодифицированной глины, в которых слои глины распределены в полимерной матрице на наноуровне. Обычно подобные методы могут использоваться для получения композитов из полимеров с полярными функциональными группами, таких как полиамиды, полистирол и сложные полиэфиры. В случае материалов на основе таких полимеров взаимодействия между полимером и частицами глины являются более предпочтительными по сравнению со взаимодействиями между молекулами полимера или между частицами глины, а поэтому в подобных материалах могут происходить спонтанные процессы диффузии цепочек полимера из общей его массы в промежутки между нанослоями глины. Процесс интеркаляции полимера происходит вследствие того, что подобный спонтанный процесс диффузии приводит к увеличению расстояния между нанослоями глины. Распределение изолированных нанослоев в объеме полимерной матрицы обычно происходит в том случае, если взаимодействия между полимером и частицами глины

являются более выраженными, а также если условия процесса смешения в расплаве благоприятствуют расслоению скоплений пластов глины под действием интеркаляционных цепочек. При получении нанокomпозитов на основе ПЭ и глины в качестве наполнителя необходимо использовать модифицированную глину, поскольку исходная глина и ПЭ несовместимы.

На протяжении последнего десятилетия ученые разработали несколько способов распределения нанослоев глины (до нескольких %масс.) в полиэтиленовой матрице, в частности в ПЭВП, с помощью которых можно получать высококачественные нанокomпозиты с повышенными эксплуатационными характеристиками. Результаты подобных исследований довольно широко описаны в работах Александре и Дюбуа [6]. Однако до последнего времени ученым так и не удалось достичь синтетическими методами высокой химической совместимости полимера и нанонаполнителя, что является одним из условий получения высокой степени (и равномерности) распределения нанонаполнителей (например, глины) в полиэтиленовой матрице. Так, например, Майнил и его сотрудники [103] получили нанокomпозиты на основе ПЭВП и глины за счет использования трех различных улучшающих совместимость добавок для ПЭ — сополимера этилена и винилацетата (СЭВА), полиэтилена с привитым МА, а также блок-сополимера (стирол-этилен/бутилен-стирол). (СЭБС). Нанокomпозиты получали за счет распределения ПЭВП в суперконцентрате из компатибилизатора и глины, при этом распределение осуществлялось смешением трех компонентов в расплаве. В результате подобных процессов образуются интеркаляционные нанокomпозиты. Было доказано, что значительное увеличение жесткости и огнестойкости нанокomпозитов может объясняться высоким качеством распределения относительно тонких интеркаляционных скоплений пластов по всему объему полимерной матрицы.

При использовании сферических наночастиц зачастую проводятся процессы модифицирования поверхности частиц наполнителя, в результате чего также удается получить нанокomпозиты с хорошо распределенными частицами. Так, например, Монтейл и его сотрудники [17] синтезировали нанокomпозиты на основе ПЭ и модифицированного кремнезема с помощью метода интеркаляции с одновременной полимеризацией. На микроснимках, полученных методом ПЭМ, можно заметить, что в нанокomпозитах на основе модифицированного кремнезема частицы наполнителя распределяются лучше, чем в композитах, содержащих немодифицированный кремнезем (рис. 13.3). Ученым удалось доказать, что за счет улучшения совместимости полимера и наночастиц можно существенно улучшить степень распределения наночастиц во всем объеме полимерной матрицы.

Рон и его сотрудники [104] доказали, что повысить значения предела прочности при растяжении нанокomпозитов на основе ПП и кремнезема можно за счет использования в качестве наполнителя частиц кремнезема, предварительно обработанных полистиролом. С помощью подобного подхода можно добиться серьезных результатов, поскольку композиты на основе ПП, полученные с использованием немодифицированного кремнезема, характеризуются пониженными значениями предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве, что объясняется более низкими значениями межфазной адгезии в подобных материалах. За счет использования наночастиц TiO_2 , модифицированных

диметилциклотрисилоксаном (ДМЦ), Зану и его сотрудникам [19] удалось получить наноккомпозиты на основе ПЭНП и TiO_2 . Было доказано, что пленки, полученные из композита на основе ПЭНП и наночастиц TiO_2 , обладают склонностью к фотокаталитической деструкции.

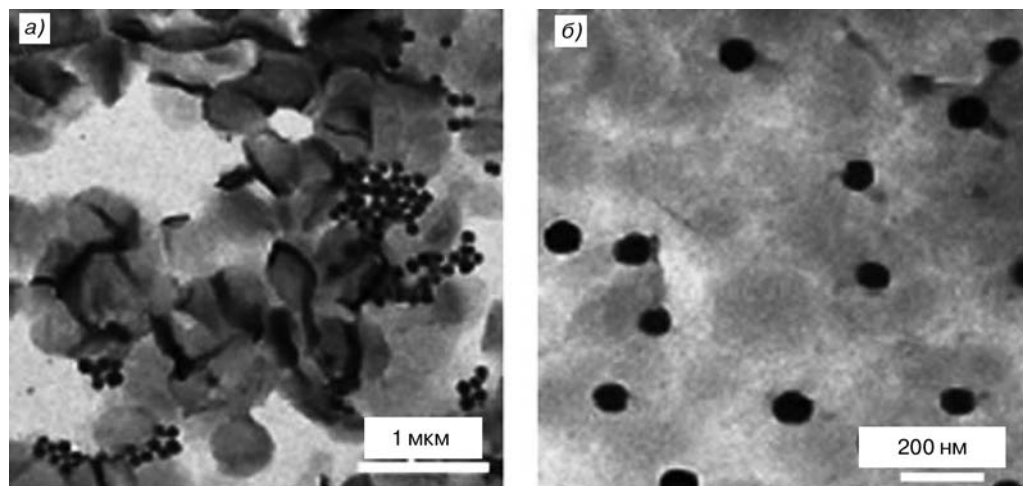


Рис. 13.3. Полученные методом ПЭМ микроснимки композитов на основе ПЭ и кремнезема, в которых содержится немодифицированный кремнезем (а) и октилмодифицированный кремнезем (б) (заимствовано из литературы [17])

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в результате последних исследований эффективности различных методов химического модифицирования поверхности частиц нанонаполнителей, а также усовершенствования методов смешения различных марок ПЭ и нанонаполнителей ученым удалось найти способ повысить совместимость ПЭ и нанонаполнителей. Последнее позволяет добиваться распределения частиц нанонаполнителя в полиэтиленовой матрице на нанометрическом уровне. Несмотря на подобные достижения, следует отметить, что в настоящее время на практике при получении композитов удается распределять наполнители таким образом, что размер доменов, содержащих наночастицы наполнителя, составляет обычно несколько сотен нанометров. На фоне недавних достижений в вопросе улучшения химической совместимости ПЭ и нанонаполнителей за счет использования новых синтетических методов получения наноккомпозитов интересно также отметить тот факт, что дальнейшее усовершенствование подобных методов позволит получать материалы с интеркаляционной морфологией. Они будут состоять из доменов, содержащих наноразмерные частицы наполнителей, и обладать характеристиками, присущими наноккомпозитам на основе полиамидов, полистирола и сложных полиэфигов. Для достижения подобной цели ученым понадобится получить более подробную информацию относительно структуры и морфологии нанонаполнителей и их скоплений (агломератов) на атомистическом, субмикронном и/или микронном уровне.

13.3. Характеристика распределения частиц в наноккомпозитах на основе ПЭ

13.3.1. Стандартные методы: рентгенодифракционный анализ и электронная микроскопия

Для характеристики особенностей распределения частиц нанонаполнителя в массе полимерного наноккомпозита ученые обычно используют два традиционных метода. Метод дифракции рентгеновского излучения (РД) используется для анализа интеркаляционных структур. В наноккомпозитах присутствует упорядоченная многослойная структура, а следовательно, метод позволяет определять расстояние между слоями наполнителя (толщина слоев обычно составляет всего несколько ангстрем). Из-за внедрения полимерных цепочек в промежутки между слоями наполнителя расстояние между этими слоями в некоторой степени увеличивается (по сравнению с расстоянием между слоями в исходной органомодифицированной глине) (рис. 13.4). В результате пик дифракции рентгеновского излучения перемещается в область более низких значений угла (зависимость величины угла и расстояния между слоями наполнителя описывается уравнением Брэгга: $\lambda = 2d\sin\theta$, где λ — длина волны рентгеновского излучения, используемого при проведении экспериментов; d — расстояние между дифракционными плоскостями решетки; θ — измеренный угол дифракции или угол скольжения).

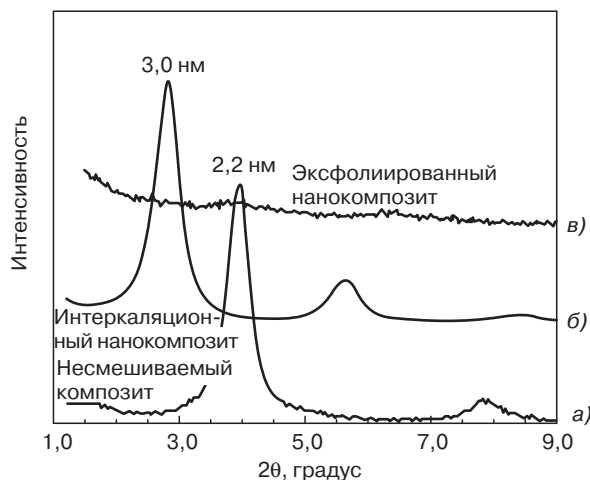


Рис. 13.4. Кривые, полученные методом РД, характерные для микрокомпозита с разделенными фазами (композит, в котором органомодифицированный фторогекторит распределен в ПЭВП матрице) (а), интеркаляционного наноккомпозита (композит, в котором аналогичный органомодифицированный фторогекторит распределен в ПС матрице) (б), а также эксфолиированного наноккомпозита (композит, в котором аналогичный органомодифицированный фторогекторит распределен в силиконовом каучуке) (в) (заимствовано из литературы [115])

На кривых РД эксфолиированных структур ярко выраженных пиков не наблюдается совсем. Объясняется это тем, что в таких наноккомпозитах слои наполнителя

располагаются на довольно значительном расстоянии друг относительно друга, более 8 нм в упорядоченной эксфолиированной структуре, или тем, что на атомистическом уровне в таких наноккомпозитах не проявляется упорядоченности расположения компонентов. Кроме того, на практике встречаются не только идеальные интеркаляционные и эксфолиированные наноккомпозиты, но и наноккомпозиты с промежуточной морфологией, т. е. наноккомпозиты, в которых одновременно присутствуют интеркаляционные и эксфолиированные структуры. В этом случае зачастую наблюдается увеличение ширины пика РД. В случае структур, в которых на атомистическом уровне не наблюдается упорядоченности расположения компонентов, а также структур с промежуточной морфологией ученые для более детального изучения окончательной структуры материалов зачастую пользуются методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В качестве альтернативы для этих целей можно также использовать и методы малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, нейтронов и видимого света. Последние методы позволяют количественно описывать морфологию исследуемых наноккомпозитов. Одним из основных преимуществ метода малоуглового рассеяния излучения является то, что он позволяет получать статистическую информацию относительно размеров частиц (распределение частиц по размерам), в отличие от других методов, таких как ПЭМ, с помощью которых можно проанализировать лишь очень малый объем образца.

13.3.2. Малоугловое рассеяние излучения

Метод малоуглового рассеяния света (МРС) широко используется для анализа различных структур, размер которых составляет порядка 10 Å или чуть более. При определении интенсивности рассеяния рентгеновского излучения, нейтронов и видимого излучения при малых значениях угла дифракции (обычно $2\theta < 2^\circ$) можно довольно легко получить информацию о размере, форме и распределении различных структур, присутствующих в материале. Обычно данные, получаемые методом МРС, позволяют получить информацию относительно среднего размера и характера распределения частиц (на которых и происходит рассеяние излучения) в материале, т. е. охарактеризовать разнородность (гетерогенность) материала, если значения длины волны используемого излучения сопоставимы с размерами исследуемых частиц или структур [105]. За счет анализа кривых рассеяния излучения можно получить информацию о природе межфазной границы, а также о размере, форме и характере распределения доменов. Кроме того, с помощью этого метода можно регулировать контрастность изображений (за счет использования различных изотопов), что позволяет сравнивать формы и размеры различных полимерных доменов — обогащенных или обедненных ионами, кристаллических или аморфных. Однако чтобы предложенная модель была реалистичной и полностью соответствовала экспериментальным данным, необходимо обязательно проанализировать наибольший возможный диапазон значений углов рассеяния, что позволит проанализировать все структуры, которые могут присутствовать в материале. Таким образом, методы МРС, позволяющие исследовать структуру многокомпонентных и многофазных материалов, таких как полимерные наноккомпозиты, в структуре и морфологии которых могут присутствовать элементы различных размеров — от нескольких нанометров до нескольких

микрон, подразумевают использование множества методов для исследования структуры на различном уровне.

Ранее ученые при исследовании полимерных нанокompозитов очень редко использовали методы малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МРРИ) и малоуглового рассеяния нейтронов (МРН), однако указанные методы довольно часто и успешно использовались при исследованиях характера распределения нанонаполнителей в полимерах, содержащих полярные функциональные группы [106–110]. Методы МРРИ и МРН зачастую используются в сочетании с методом ПЭМ или с другими методами, а поэтому они позволяют получать количественную информацию относительно размеров и характера распределения агрегатов частиц нанонаполнителя в полимерной матрице. Так, например, за счет использования метода ПЭМ и МРРИ Бекер и его сотрудники [106] очень подробно проанализировали характер распределения структур в одном из термопластичных нанокompозитов, в котором в качестве термопластичной матрицы использовался сополимер метилметакрилата (ММА) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), а в качестве наполнителя — частицы кремнезема сферической формы размером примерно 10 нм. Ученые проанализировали образцы материалов с содержанием наполнителя 2, 5 и 10 %об. Методом ПЭМ было доказано, что в нанокompозитах, содержащих немодифицированные частицы наполнителя, в материале могут образовываться агрегаты диаметром до 100 нм (рис. 13.5, *а*). Методом ПЭМ было также доказано, что модифицированные частички кремнезема в нанокompозитах распределяются в полимерной матрице в лучшей степени, а в материале могут образовываться агрегаты, состоящие всего из двух или трех исходных частиц наполнителя (рис. 13.5, *б*). Информация, полученная в результате исследования обоих этих нанокompозитов методом рассеяния рентгеновского излучения (рис. 13.6), полностью согласуется с данными, полученными методом ПЭМ. Нанокompозиты, наполненные немодифицированными частицами кремнезема, проявляют высокую интенсивность рассеяния при низких значениях угла ($q \ll 0,1 \text{ \AA}^{-1}$), что указывает на то, что в образце материала присутствуют агрегаты частиц кремнезема довольно большого размера. Наличие пика в более близкой области ($q \sim 0,1 \text{ \AA}^{-1}$) может объясняться локальным «кристаллическим» упорядочением распределенных в полимерной матрице частиц кремнезема (рис. 13.6, *б*). Мономодальный объемно-массовый гранулометрический состав наполнителя (распределение частиц наполнителя по размерам) (рис. 13.7, *а*), определенный в результате анализа монотонно убывающих кривых МРРИ (рис. 13.6, *а*), характерных для нанокompозитов с необработанными частичками кремнезема, согласуется с данными, полученными методом ПЭМ (этим методом было определено более равномерное распределение агрегатов частиц по размерам), а также указывает на то, что в материале в основном присутствуют исходные частицы кремнезема, а не их скопления. Однако в случае нанокompозитов, содержащих обработанные частицы, был зарегистрирован бимодальный характер гранулометрического состава, при этом полученные данные также хорошо согласуются с результатами, полученными методом ПЭМ (рис. 13.7, *б*).

Несмотря на то что данные, полученные методами МРРИ и ПЭМ (см. рис. 13.5–13.7) довольно хорошо согласуются между собой, следует отметить, что для определения размера и характера распределения в полимерной матрице более крупных агрегатов (размером от нескольких сотен нанометров до нескольких микрон) необходимо воспользоваться также и другими аналитическими методами, например, методом СМРРИ или

нейтронов, что позволяет исследовать влияние агломератов на свойства наноккомпозитов. В случае различных марок ПЭ пики кристалличности и пики, характеризующие расстояние между слоями или доменами нанонаполнителя, накладываются друг на друга, а поэтому метод МРРИ не может использоваться для характеристики особенностей распределения наполнителей в наноккомпозитах на основе ПЭ. Для характеристики структур подобного размера может использоваться метод МРН, однако он подразумевает использование довольно дорогой процедуры дейтерирования, которая позволяет повысить контрастность компонентов. Сложность подобного подхода в некоторой степени ограничивает применение метода для анализа полиэтиленовых наноккомпозитов в промышленном масштабе. С другой стороны, удобным способом анализа структуры агломератов и структур других агрегатов является метод рассеяния видимого света (МРС).

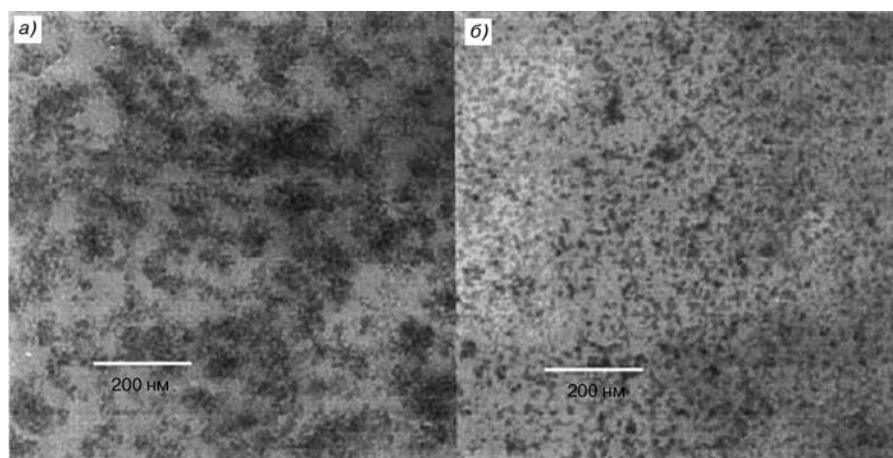


Рис. 13.5. Полученные методом ПЭМ микроснимки образцов наноккомпозитов на основе сополимера ММА и ГЭМА, содержащих 59 %об. немодифицированных (а) и 55 %об. модифицированных *MPTS* частиц SiO_2 , диаметр частиц 10 нм (б) (заимствовано из литературы [106])

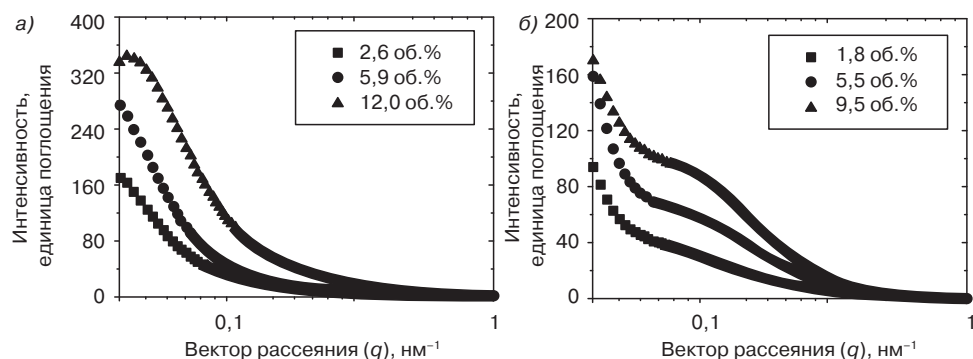


Рис. 13.6. Спектры МРРИ наноккомпозитов на основе сополимера ММА и ГЭМА, содержащих немодифицированные (а) и модифицированные *MPTS* частицы SiO_2 , диаметр частиц 10 нм (б) при различном содержании наполнителя в наноккомпозите (заимствовано из литературы [106])

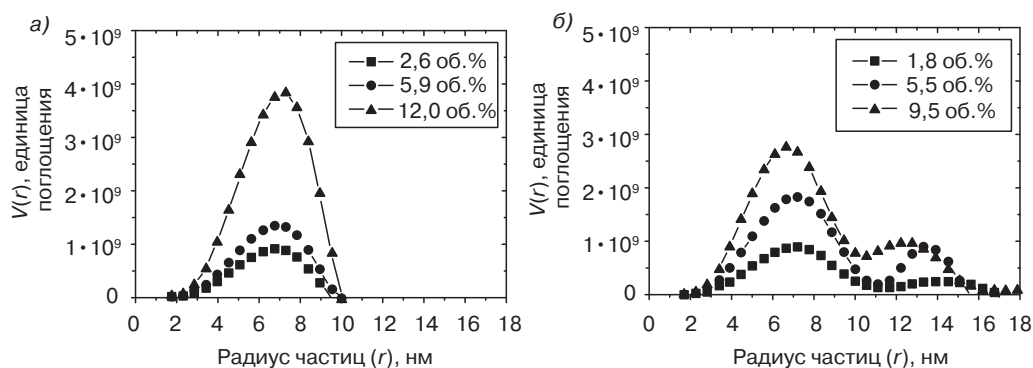


Рис. 13.7. Расчетный объемно-массовый гранулометрический состав $V(r)$ немодифицированных (а) и модифицированных *MPTS* частиц SiO_2 (б), полученный на основании спектров МРПИ наноккомпозитов на основе сополимера ММА и ГЭМА, содержащих различное количество наполнителя. При расчетах использовалась программа *ITP 92*, разработанная компанией *Glatter*, в которой предполагается, что частицы имеют сферическую форму, а предел расчетов составляет 50 нм (заимствовано из литературы [106])

Методом МРС можно анализировать размер и степень агрегации агломератов наночастиц, а следовательно, охарактеризовать надмолекулярную структуру материала, а также распределение размеров агломератов. Анализ рассеяния видимого излучения может проводиться за счет решения уравнений Максвелла с учетом соответствующих граничных условий [111–113]. Так, например, в теории Ми предполагается строгое решение проблемы рассеяния света гомогенной изотропной сферической частицей [111–112]. Однако в большинстве случаев на практике получить точное решение этой задачи довольно сложно, а точные математические модели и теории для реальных объектов применять не получается. В связи с этим на практике реальные объекты зачастую описываются приближенными теориями. В случае нанонаполнителей, распределенных в полимерной среде, обычно используется тройное приближение в зависимости от соотношения значений коэффициента преломления частиц наполнителя и полимерной матрицы m , которое определяется как $m = n_{\text{ч}}/n_{\text{м}}$, а также размерного параметра, описывающего явление рассеяния, который определяется как $\alpha = 2\pi R/\lambda$, где R — характеристический размер частиц наполнителя (для сферических частиц R соответствует радиусу), λ — длина волны света (излучения) в полимерной среде [111–112]. Если значение размерного параметра α будет попадать в пределы Релея-Ганса-Дебая, т. е. $2\alpha|m-1| \ll 1$, то абсолютная интенсивность рассеяния при малоугловом рассеянии излучения будет зависеть от параметра формы частиц $P(q)$, а также от структурного параметра $S(q)$ и будет определяться по следующему уравнению:

$$I(q) = N_{\text{ч}} V_{\text{ч}}^2 (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{пол}})^2 P(q) S(q), \quad (13.1)$$

где q — вектор рассеивающей волны, который определяется по выражению $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ (λ — длина волны излучения, а 2θ — угол рассеяния); $N_{\text{ч}}$ — численная плотность частиц; $V_{\text{ч}}$ — объем рассеивающих частиц; $\rho_{\text{ч}}$ и $\rho_{\text{пол}}$ — плотность наночастиц и полимера

на пути рассеяния соответственно. В случае наноккомпозитов, интенсивность рассеяния определяется колебанием плотности материала, которая обеспечивается наличием в полимерной матрице агрегатов частиц наполнителя различного размера. Разумно предположить, что в случае «разбавленных» систем, например, в наноккомпозитах, содержащих менее 5 % масс. нанонаполнителей, частицы взаимодействуют между собой не очень интенсивно, а поэтому можно принять, что $S(q)$ равно 1. При увеличении содержания частиц наполнителя в нем образуется большее количество агрегатов, между частицами интенсифицируется взаимодействие, в результате чего влияние $S(q)$ на процесс рассеяния света начинает проявляться даже в области низких значений q . За счет использования сочетания методов МРС и СМРПИ можно более детально изучить структурные элементы материала на различных уровнях (от нескольких десятков микрон до нескольких сотен нанометров), в том числе анализировать агломераты и агрегаты нанонаполнителей. Пример использования подобного метода для анализа сферических частиц представлен ниже.

В случае сферических частиц (например, частицы кремнезема или диоксида титана) исходные (первичные) частицы формируют один масштаб размеров, агрегаты частиц — второй масштаб размеров, а группы агрегатов — агломераты — третий масштаб размеров. При наличии иерархических, надмолекулярных структур, интересным становится, каким образом отдельные частицы формируют скопления на каждом уровне, а также характер взаимодействия частиц (полидисперсность материала, если она существует). Подобная информация может быть получена на основании унифицированного анализа значений интенсивности малоуглового рассеяния [114]. На каждом размерном уровне можно рассчитать величину параметра $P(q)$ из уравнения (13.1), которая, в свою очередь, может использоваться для определения с использованием закона Гинье среднего радиуса инерции ($R_{\text{ин}}$) в области значений q , в которой $q_{\text{макс}} R_{\text{ин}} \sim 1$:

$$I(q) = G \exp\left(-\frac{q^2 R_{\text{ин}}^2}{3}\right), \quad (13.2)$$

а также определения степенной зависимости (P) в области значений q , в которой $q R_{\text{ин}} \gg 1$:

$$I(q) \sim q^{-P}. \quad (13.3)$$

Аналогичная процедура анализа характеристик агрегатов и агломератов с использованием данных, полученных методами МРС и СМРПИ, может проводиться и для остальных размерных уровней при соответствующих значениях q . Значения P могут использоваться для определения формы частиц или характеристики фрактальной природы агрегатов и агломератов [105]. Однако для правильной интерпретации полученных результатов необходимо дополнить их данными, полученными другими дополнительными методами анализа. Так, например, при анализе интенсивности рассеяния излучения частицами в виде стержней или дисков можно определить, что значение экспоненциального коэффициента P для этих частиц составляет 1 и 2 соответственно. В случае анализа фракталов массы, которые зависят от значений массы (M)

и длины (R) частиц ($M \sim R^P/P$) можно определить, что значения параметров являются дробными и составляют от 1 до 3 в зависимости от плотности частиц в агрегатах и агломератах. С другой стороны, в случае отдельных частиц характер рассеяния излучения определяется площадью поверхности частиц, т. е. интенсивность рассеяния изменяется в соответствии со следующим выражением:

$$I(q) \sim q^{d_{\text{пов}} - 6}, \quad (13.4)$$

где $d_{\text{пов}}$ — размеры фрактальной поверхности [105], которые определяются соотношением площади поверхности (S) и радиуса сферической частицы $S \sim R^{d_{\text{пов}}}$. $d_{\text{пов}}$ является мерой шероховатости поверхности; значение этого параметра колеблется в диапазоне от 2 до 3, а следовательно значение коэффициента степенного закона P при $qR_{\text{ин}} \gg 1$ обычно составляет от 4 до 3. Следует отметить, что распределение размеров частиц наполнителя подчиняется степенному закону, а следовательно, интенсивность рассеяния также будет описываться степенным законом, а значения P , независимо от особенностей систем, по оценкам ученых всегда составляют от 3 до 4. Также Пород [115] доказал, что для сферических частиц с гладкой поверхностью значение $d_{\text{пов}}$ составляет 2. Из выше представленного обсуждения очевидно, что на каждом размерном уровне $P(q)$ можно представить в виде сочетания участков, подчиняющихся экспоненциальному или степенному закону. Подобное наблюдение является основанием для применения унифицированного подхода к использованию методов малоуглового рассеяния излучения, предложенного Бьюкэджем [114, 116]:

$$I(q) = \sum_{i=1}^n G_i \exp\left(-q^2 R_{\text{ин}i}^2 / 3\right) + B_i \exp\left(-q^2 R_{\text{ин}i+1}^2 / 3\right) \times \left\{ \left[\text{erf}\left(q R_{\text{ин}i} / 6^{1/2}\right) \right]^3 / q \right\}^{P_i} + \gamma, \quad (13.5)$$

где $i = 1$ соответствует уровню, на котором структуры имеют наименьшие размеры; γ — постоянное фоновое рассеяние; G_i — предэкспоненциальный коэффициент Гинье, значение которого зависит от среднего объема частиц [19] $V_{\text{ч}}$ и определяется по следующему выражению:

$$G_i = N_{\text{ч}} r_{\text{э}}^2 (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{пол}})^2 V_{\text{ч}}^2, \quad (13.6)$$

где $r_{\text{э}}$ — классический радиус электрона; B_i — коэффициент степенного закона, значение которого зависит от средней площади поверхности частиц [19] S и определяется по следующему выражению:

$$B_i = 2\pi r_{\text{э}}^2 N_{\text{ч}} (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{пол}})^2 S. \quad (13.7)$$

Успешность унифицированного анализа малоуглового рассеяния агрегатов частиц нанонаполнителей зависит от наличия соответствующих данных во всем исследуемом

диапазоне значений углов (от нескольких микрометров до нескольких сотен нанометров). В случае полиэтиленовых наноккомпозитов анализ рассеяния света необходим для исследования и описания морфологии агломератов частиц нанонаполнителей, поскольку размер частиц подобных нанонаполнителей обычно составляет несколько сотен нанометров или чуть больше. Совсем недавно ученые доказали [81], что вертикальные приборы для малоуглового рассеяния света могут использоваться для характеристики структуры и особенностей распределения агломератов наночастиц TiO_2 в ПЭНП. На рис. 13.8 представлены полученные методом СЭМ микрофотографии, характерные для агломератов TiO_2 , которые распределяются в полимерной матрице на субмикронном уровне, даже несмотря на то, что в материале может присутствовать некоторое количество агломератов размером в несколько микрон. Частицы TiO_2 , модифицированные *N*-(2-аминоэтил)-3-аминопропил-триметоксисиланом (АЭАПС- TiO_2) образуют в полимерной матрице агрегаты намного большего размера (несколько микрон), но при этом следует отметить, что отдельные распределенные частицы, скопления нескольких частиц и крупные агломераты микронного размера наблюдаются в образцах обоих материалов. Как показано на рис. 13.9, малоугловое рассеяние света (без поляризатора) в наноккомпозитах на основе ПЭНП и АЭАПС- TiO_2 осуществляется намного интенсивнее при более низких значениях углов рассеяния. Значит, в наноккомпозитах, содержащих АЭАПС- TiO_2 , присутствуют агрегаты наночастиц большего размера, что подтверждается относительными данными о размере частиц, полученными в результате анализа образцов методом СЭМ.

Следует отметить, что характер распределения частиц наполнителя в указанных композитах нельзя назвать идеальным, хотя при получении наноккомпозитов на основе различных марок ПЭ на практике удастся добиться «хорошего» распределения частиц нанонаполнителя в полимерной матрице. Ученые ожидают, что за счет дальнейшего усовершенствования методов синтеза и получения наноккомпозитов вскоре удастся существенно повысить качество распределения нанонаполнителей в массе ПЭ. Значит, исследовать нанонаполнители нужно сочетанием методов рассеяния видимого и рентгеновского излучения, которые позволяют более комплексно изучить морфологию материалов и доказывать улучшение качества распределения нанонаполнителей в полиэтиленовой матрице. Объясняется это тем, что с помощью метода рассеяния видимого света можно довольно легко определить низкие и высокие векторы рассеяния q , которые необходимы для проведения унифицированного анализа [117]. В действительности метод рассеяния света может помочь повысить химическую совместимость компонентов в подобных композициях при их синтезе, поскольку этим методом можно получить количественную информацию о структуре агломератов наночастиц. Кроме того, важно также и то, что полученные учеными результаты имеют очень большое значение, поскольку доказано, что результаты, полученные методом рассеяния видимого излучения, очень хорошо согласуются с результатами, полученными методом СЭМ при исследовании особенностей распределения наночастиц в полимерных материалах. Так, ученые пришли к выводу о том, что уникальная вертикальная установка для анализа методом рассеяния видимого излучения позволяет получать очень точные и достоверные результаты. Скопления слоистых нанонаполнителей имеют слишком большие размеры, а поэтому не могут исследоваться методами малоуглового рассеяния рентгеновского излучения или нейтронов. Поэтому

уравнения малоуглового рассеяния [105] для скоплений и ламелей могут использоваться при анализе подобных материалов методом рассеяния видимого излучения, что позволяет получать переменные, которые описывают структуру и морфологию агломератов. До настоящего времени указанные методы исследованы в недостаточной степени, а поэтому довольно редко используются в качестве альтернативных методов анализа полимерных материалов, наполненных анизотропными нанонаполнителями в такой степени, что пленки, полученные из подобных наноккомпозитов, являются оптически прозрачными.

Сканирующая электронная микроскопия

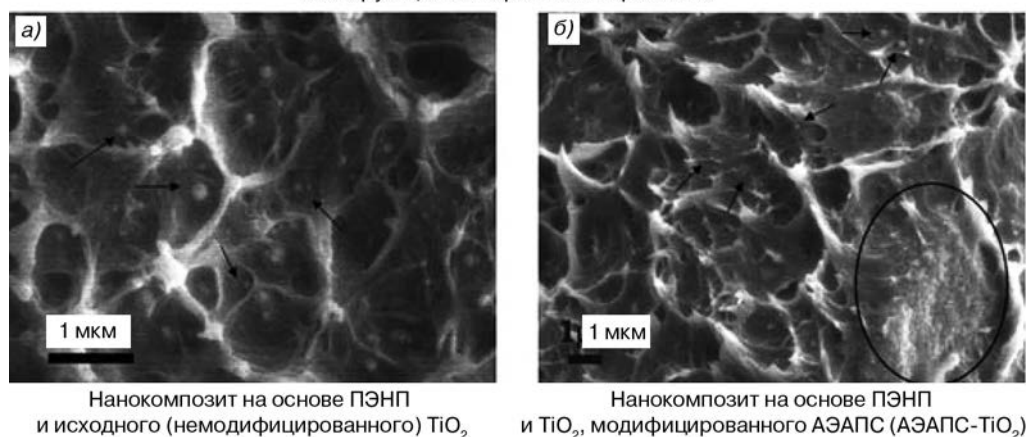


Рис. 13.8. Микроснимки, полученные методом автоэмиссионной СЭМ, на которых представлен характер распределения наночастиц немодифицированного TiO_2 (а) и наночастиц АЭАПС-TiO_2 (б) в ПЭНП. Эллипсом обозначен агломерат частиц наполнителя, а стрелками — отдельные наночастицы (заимствовано из литературы [81])

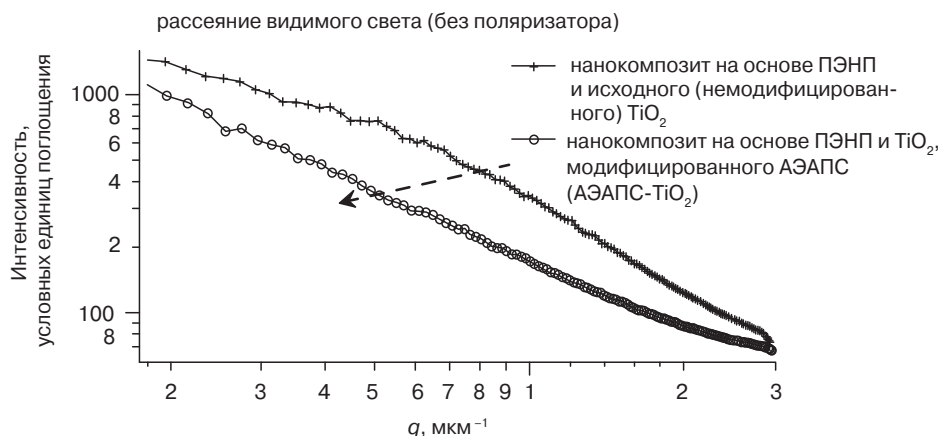


Рис. 13.9. Характер распределения наночастиц TiO_2 , исследованный методом рассеяния видимого света (без поляризатора). Стрелкой указывается смещение кривой рассеяния в область больших значений углов, которое ожидается при увеличении размера частиц

13.4. Выводы

В настоящей главе автор указывает, как за счет использования сочетания методов рассеяния света, электронной микроскопии и дифракции рентгеновского излучения можно довольно точно проанализировать характер распределения частиц нанонаполнителя в полимерном материале на различных уровнях, начиная от атомистического и заканчивая микронным уровнем. Особенности распределения частиц в значительной степени влияют на свойства полимерных наноккомпозитов. Получаемая с помощью этих методов информация является основанием для выработки более четкого понимания влияния качества распределения нанонаполнителей на свойства наноккомпозитов на основе различных марок ПЭ (даже на молекулярном уровне).

Благодарность

Автор главы хотел бы поблагодарить представителей Научного Фонда США и Министерства Энергетики США за финансовую поддержку этой работы в виде грантов на исследования. Устройство для анализа образцов методом рассеяния видимого света было изготовлено при финансовой поддержке Научного Фонда США. Кроме того, автор хотел бы поблагодарить Ц. Сяо за помощь в подготовке текста настоящей главы.

Перечень условных обозначений

АЭАПС	<i>N</i> -(2-аминоэтил)-3-аминопропил-триметоксисилан
B_i	Коэффициент степенного закона
d	Расстояние между дифракционными плоскостями решетки
$d_{\text{пов}}$	Размеры фрактальной поверхности
ДМЦ	Диметилциклотрисилоксан
G_i	Предэкспоненциальный коэффициент Гинье
ПЭВП	Полиэтилен высокой плотности
ГЭМА	2-Гидроксиэтил метакрилат
$I(q)$	Интенсивность рассеяния при заданном значении q
L	Среднее расстояние между кристаллами
$l_{\text{ам}}$	Средняя толщина аморфной фазы
$l_{\text{кр}}$	Средняя толщина кристаллов
ПЭНП	Полиэтилен низкой плотности
ЛПЭНП	Линейный полиэтилен низкой плотности
РИ	Рассеяние света (рассеяние видимого излучения)
M	Масса фракталов массы
ММА	Метил метакрилат
$N_{\text{ч}}$	Численная плотность частиц
ПЭ	Полиэтилен
P	Размеры фракталов массы или коэффициент степенного закона
$P(q)$	Параметр формы частиц

q	Вектор рассеяния
R	Размеры фракталов массы/фрактальной поверхности
r_e	Классический радиус электрона
$R_{ин}$	Радиус инерции
S	Площадь поверхности
МРС	Малоугловое рассеяние света
МРН	Малоугловое рассеяние нейтронов
МУР	Малоугловое рассеяние
МРРИ	Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
$S(q)$	Структурный параметр
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
СМРРИ	Сверх малоугловое рассеяние рентгеновского излучения
V_c	Объем рассеивающих частиц
ШРРИ	Широкоугольное рассеяние рентгеновского излучения
$x_{крл}$	Доля кристаллов в пределах скоплений ламелей
x_l	Объемная доля скоплений ламелей
$x_{сф}$	Объемная доля сферолитов
$x_{крс}$	Доля кристаллов внутри сферолитов
РД	Дифракция рентгеновского излучения (рентгенодифракционный анализ)
λ	Длина волны используемого излучения (видимого (света) или рентгеновского излучения)
θ	Измеренное значение угла дифракции или угол скольжения при рассеянии рентгеновского излучения; 2θ — угол рассеяния (при исследованиях методом рассеяния видимого излучения (света))
ρ_c	Плотность наночастиц на пути рассеяния
$\rho_{пол}$	Плотность полимера на пути рассеяния
γ	Постоянное фоновое рассеяние

Литература

1. R. Krishnamoorti and R.A. Vaia (eds.), Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Modeling, American Chemical Society, Distributed by Oxford University Press, Washington, DC, 2002.
2. R.A. Vaia and E.P. Giannelis, MRS Bull., 26 394 (2001).
3. T.J. Pinnavaia and G.W. Beall (eds.), Polymer–Clay Nanocomposites, Wiley, Chichester, England, 2000.
4. E.P. Giannelis, Adv. Mater., 8, 29 (1996).
5. M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, J. Appl. Polym. Sci., 66, 1781 (1997).
6. M. Alexandre and P. Dubois, Mat. Sci. Eng. R Rep., 28, 1 (2000).
7. L. Wang, L.X. Feng, and T. Xie, Polym. Int., 49, 184 (2000).
8. J.F. Rong, H.Q. Li, Z.H. Jing, X.Y. Hong, and M. Sheng, J. Appl. Polym. Sci., 82, 1829 (2001).
9. J. Morawiec, A. Pawlak, M. Slouf, A. Galeski, E. Piorkowska, and N. Krasnikowa, Eur. Polym.

- J., 41, 1115 (2005).
10. H.M. Yang, Y.H. Song, B. Xu, and Q. Zheng, *Chem. Res. Chin. Univ.*, 22, 383 (2006).
 11. J.G. Zhang and C.A. Wilkie, *Polymer*, 47, 5736 (2006).
 12. J. Zhang, R.K. Gupta, and C.A. Wilkie, *Polymer*, 47, 4537 (2006).
 13. S.H. Ryu and Y.W. Chang, *Polym. Bull.*, 55, 385 (2005).
 14. S.P. Gubin, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, 202, 155 (2002).
 15. J.I. Hong, K.S. Cho, C.I. Chung, L.S. Schadler, and R.W. Siegel, *J. Mater. Res.*, 17, 940 (2002).
 16. J.I. Hong, L.S. Schadler, R.W. Siegel, and E. Martensson, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 1956 (2003).
 17. V. Monteil, J. Stumbaum, R. Thomann, and S. Mecking, *Macromolecules*, 39, 2056 (2006).
 18. X. Zhang and L.C. Simon, *Macromol. Mater. Eng.*, 290, 573 (2005).
 19. L. Zan, W.J. Fa, and S.L. Wang, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1681 (2006).
 20. F. Zhang, T. Karaki, M. Adachi, and S.X. Li, *Jpn. J. Appl. Phys. 1 Regular Papers Brief Commun. Revi. Papers*, 45, 1873 (2006).
 21. L.M. Fang, Y. Leng, and P. Gao, *Biomaterials*, 27, 3701 (2006).
 22. L. Zheng, R.J. Farris, and E.B. Coughlin, *Macromolecules*, 34, 8034 (2001).
 23. L. Zheng, A.J. Waddon, R.J. Farris, and E.B. Coughlin, *Macromolecules*, 35, 2375 (2002).
 24. Y. Tong, X.J. He, and H.M. Cheng, *New Carbon Mater.*, 19, 261 (2004).
 25. P.H.T. Vollenberg and D. Heikens, *Polymer*, 30, 1656 (1989).
 26. P.H.T. Vollenberg, J.W. Dehaan, L.J.M. Vandeven, and D. Heikens, *Polymer*, 30, 1663 (1989).
 27. S.S. Sternstein and A.J. Zhu, *Macromolecules*, 35, 7262 (2002).
 28. C.A. Mitchell, J.L. Bahr, S. Arepalli, J.M. Tour, and R. Krishnamoorti, *Macromolecules*, 35, 8825 (2002).
 29. B.J. Ash, R.W. Siegel, and L.S. Schadler, *Macromolecules*, 37, 1358 (2004).
 30. T. von Werne and T.E. Patten, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 7497 (2001).
 31. D. Ma, T.A. Hugener, R.W. Siegel, A. Christerson, E. Martensson, C. Oenneby, and L.S. Schadler, *Nanotechnology*, 16, 724 (2005).
 32. D. Garcia-Lopez, O. Picazo, J.C. Merino, and J.M. Pastor, *Eur. Polym. J.*, 39, 945 (2003).
 33. V. Castelvetro and C. De Vita, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 108–109, 167 (2004).
 34. K. Akamatsu and S. Deki, *J. Colloid Interface Sci.*, 214, 353 (1999).
 35. N. Behan and C. Birkinshaw, *Macromol. Rapid Commun.*, 22, 41 (2001).
 36. C.S. Lee, J.S. Lee, and S.T. Oh, *Mater. Lett.*, 57, 2643 (2003).
 37. E.C. Lee, D.F. Mielewski, and R.J. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1773 (2004).
 38. S.S. Ray and M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539 (2003).
 39. R.S. Fertig and M.R. Garnich, *Compos. Sci. Technol.*, 64, 2577 (2004).
 40. M.S. Ozmusul, C.R. Picu, S.S. Sternstein, and S.K. Kumar, *Macromolecules*, 38, 4495 (2005).
 41. P.K. Valavala and G.M. Odegard, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 9, 34 (2005).
 42. G.J. Papakonstantopoulos, K. Yoshimoto, M. Doxastakis, P.F. Nealey, and J.J. de Pablo, *Phys. Rev. E* 72 (2005).
 43. P.H. Geil, *Polymer Single Crystals*, Wiley Interscience, Chichester, 1963.
 44. D.C. Bassett, *Principles of Polymer Morphology*, Cambridge University Press, Cambridge, 1981.
 45. C. Charbon and S. Swaminarayan, *Mat. Sci. Eng. A–Struct. Mater. Prop. Microstruct. and Process.*, 238, 166 (1997).
 46. S. Swaminarayan and C. Charbon, *Polym. Eng. Sci.*, 38, 634 (1998).
 47. C. Charbon and S. Swaminarayan, *Polym. Eng. Sci.*, 38, 644 (1998).
 48. R.M. Nieminen, *J. Phys. Condensed Matter*, 14, 2859 (2002).

49. G.C. Rutledge, *J. Macromol. Sci. Phys. B*, 41, 909 (2002).
50. N. Sheng, M.C. Boyce, D.M. Parks, G.C. Rutledge, J.I. Abes, and R.E. Cohen, *Polymer*, 45, 487 (2004).
51. J. Crawshaw and A.H. Windle, *Fiber Diffr. Rev.*, 11, 52 (2003).
52. J.A.W. van Dommelen, D.M. Parks, M.C. Boyce, W.A.M. Brekelmans, and F.P.T. Baaijens, *Polymer*, 44, 6089 (2003).
53. D.D. Vvedensky, *J. Phys. Condens. Matter*, 16, R1537 (2004).
54. M.J. Ko, N. Waheed, M.S. Lavine, and G.C. Rutledge, *J. Chem. Phys.*, 121, 2823 (2004).
55. S. Go, L. Mandelkern, R. Prud'homme, and R.S. Stein, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 12, 1485 (1974).
56. L. Mandelkern and J. Maxfield, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 17, 1913 (1979).
57. J. Koberstein, T.P. Russell, and R.S. Stein, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 17, 1719 (1979).
58. R.S. Stein, J. Cronauer, and H.G. Zachmann, *J. Mol. Struct.*, 383, 19 (1996).
59. B. Goderis, M. Peeters, V.B.F. Mathot, M.H.J. Koch, W. Bras, A.J. Ryan, and H. Reynaers, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 38, 1975 (2000).
60. Z.-G. Wang, B.S. Hsiao, E.B. Sirota, P. Agarwal, and S. Srinivas, *Macromolecules*, 33, 978 (2000).
61. K. Jokela, A. Vaananen, M. Torkkeli, P. Starck, R. Serimaa, B. Lofgren, and J. Seppala, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 39, 1860 (2001).
62. Y.A. Akpalu and E.J. Amis, *J. Chem. Phys.*, 111, 8686 (1999).
63. Y. Akpalu, L. Kielhorn, B.S. Hsiao, R.S. Stein, T.P. Russell, J. van Egmond, and M. Muthukumar, *Macromolecules*, 32, 765 (1999).
64. Y.A. Akpalu and E.J. Amis, *J. Chem. Phys.*, 113, 392 (2000).
65. Y.A. Akpalu and Y.Y. Lin, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 40, 2714 (2002).
66. Y. Li and Y.A. Akpalu, *Macromolecules*, 37, 7265 (2004).
67. B. Goderis, H. Reynaers, and M.H.J. Koch, *Macromolecules*, 35, 5840 (2002).
68. B. Crist, *Macromolecules*, 36, 4880 (2003).
69. G. Beaucage, S. Sukumaran, S. Rane, and D.J. Kohls, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 36, 3147 (1998).
70. J. Ma, S. Zhang, Z. Qi, G. Li, and Y. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 1978 (2002).
71. M.N. Bureau, J. Denault, K.C. Cole, and G.D. Enright, *Polym. Eng. Sci.*, 42, 1897 (2002).
72. A. Bafna, G. Beaucage, F. Mirabella, and S. Mehta, *Polymer*, 44, 1103 (2003).
73. D.L. Ma, Y.A. Akpalu, Y. Li, R.W. Siegel, and L.S. Schadler, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 43, 488 (2005).
74. A.S. Vaughan, Y. Zhao, L.L. Barre, S.J. Sutton, and S.G. Swingler, *Eur. Polym. J.*, 39, 355 (2003).
75. M.M. Ueki and M. Zanin, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insulat.*, 6, 876 (1999).
76. Y. Yamano and H. Endoh, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insulat.*, 5, 270 (1998).
77. Q. Wang, Q. Xue, H. Liu, W. Shen, and J. Xu, *Wear*, 198, 216 (1996).
78. Q. Wang, J. Xu, W. Shen, and Q. Xue, *Wear*, 209, 316 (1997).
79. C.J. Schwartz and S. Bahadur, *Wear*, 237, 261 (2000).
80. W.G. Sawyer, K.D. Freudenberg, P. Bhimaraj, and L.S. Schadler, *Wear*, 254, 573 (2003).
81. Z.C. Xiao, Y. Li, D.L. Ma, L.S. Schadler, and Y.A. Akpalu, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 44, 1084 (2006).
82. L.S. Schadler, R. Gobran, S.C. Park, and M. Gleason, *J. Vinyl Additive Technol.*, 1, 190 (1995).
83. E. Petrovicova, R. Knight, L.S. Schadler, and T.E. Twardowski, *J. Appl. Polym. Sci.*, 78, 2272 (2000).
84. C. Saujanya and S. Radhakrishnan, *J. Mater. Sci.*, 35, 2319 (2000).
85. L. Priya and J.P. Jog, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 40, 1682 (2002).
86. V. Krikorian, M. Kurian, M.E. Galvin, A.P. Nowak, T.J. Deming, and D.J. Pochan, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 40, 2579 (2002).

87. Z.G. Wu, C.X. Zhou, R.R. Qi, and H.B. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2403 (2002).
88. W. Xu, M. Ge, and P. He, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **40**, 408 (2002).
89. T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou, and J.S. Parent, *Polymer*, **43**, 5483 (2002).
90. T.D. Fornes and D.R. Paul, *Polymer*, **44**, 3945 (2003).
91. W. Xu, G. Liang, H. Zhai, S. Tang, G. Hang, and W.-P. Pan, *Eur. Polym. J.*, **39**, 1467 (2003).
92. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1185 (1993).
93. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, and K. Kaji, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **32**, 625 (1994).
94. C. Saujanya and S. Radhakrishnan, *Polymer*, **42**, 6723 (2001).
95. P. Bhimaraj, *Materials Science & Engineering*, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, 2004.
96. A. Usuki, N. Hasegawa, and M. Kato, *Inorganic Polymeric Nanocomposites and Membranes*, Vol. 179 2005, p. 135.
97. R.A. Vaia and E.P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 8000 (1997).
98. B.K.G. Theng, *The Chemistry of Clay–Organic Reactions*, Wiley, New York, 1974.
99. A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **171**, 45 (1990).
100. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
101. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
102. R.A. Vaia, K.D. Jandt, E.J. Kramer, and E.P. Giannelis, *Macromolecules*, **28**, 8080 (1995).
103. M. Mainil, M. Alexandre, F. Monteverde, and P. Dubois, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**, 337 (2006).
104. M.Z. Rong, M.Q. Zhang, Y.X. Zheng, H.M. Zeng, and K. Friedrich, *Polymer*, **42**, 3301 (2001).
105. R.J. Roe, *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, University Press, Oxford, 2000.
106. C. Becker, B. Kutsch, H. Krug, and H. Kaddami, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **13**, 499 (1998).
107. C. Karlsson, A.S. Best, J. Swenson, J. Kohlbrecher, and L. Boerjesson, *Macromolecules*, **38**, 6666 (2005).
108. A.H. Tsou and M.B. Measmer, *Rubber Chem. Technol.*, **79**, 281 (2006).
109. Y. Xu, W.J. Brittain, R.A. Vaia, and G. Price, *Polymer*, **47**, 4564 (2006).
110. M. Yoonessi, H. Toghiani, T.L. Daulton, S. Jar, Y.-S. Lin, and C.U. Pittman Jr., *Macromolecules*, **38**, 818 (2005).
111. van der Hulst HC: *Light Scattering by Small Particles*, 1981, Dover, New York.
112. Bohren CF, Huffman DR: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, 1983, Wiley, New York.
113. Born M, Wolf E: *Principles of Optics*, 1999, Cambridge University Press, New York.
114. G. Beaucage, *J. Appl. Crystallogr.*, **28**, 717 (1995).
115. O. Glatter and O. Kratky, *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, New York, 1982.
116. G. Beaucage, H.K. Kammler, and S.E. Pratsinis, *J. Appl. Crystallogr.*, **37**, 523 (2004).
117. M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, New York, 1969.
118. E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, and E. Manias, *Polymers in Confined Environments*, Vol. 138 Springer, Berlin, 1999, p. 107.

Глава 14. НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И СИЛИКАТОВ: МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИКА РАЗРУШЕНИЯ

Зи Ч. Тьенг (Кафедра физики и материаловедения, Университет Гонконга, Китай)

14.1. Введение

За последнее десятилетие существенно увеличился интерес ученых к исследованию различных методов введения наночастиц в полимерные материалы с целью улучшения эксплуатационных характеристик композитов. Нанокompозиты на основе полимеров и глины особенно привлекательны для ученых, поскольку они, по сравнению с аналогичными традиционными микрокомпозитами, обладают значительно более высокими характеристиками, например, более высокими значениями предела прочности при растяжении, термостойкости и теплостойкости, огнестойкости, более низкой газопроницаемостью. Подобные свойства улучшаются за счет введения и равномерного распределения в полимерной матрице небольшого количества недорогих глинистых минералов (обычно менее 5 %масс.), частицы которых представляют собой слои или пласти размерами всего в несколько нанометров. Небольшое содержание в материале наполнителя (глины) не затрудняет процесс переработки материала и не повышает существенно плотность композита (а следовательно, и массу формуемых изделий). Большая величина характеристического отношения и площади поверхности частиц (нанослоев) глины приводят к тому, что этот наполнитель выступает в полимерных нанокompозитах в качестве армирующего агента, а также увеличивает барьерные свойства материала. Полимерные нанокompозиты на основе глины потенциально могут использоваться в качестве материалов для изготовления деталей автомобилей, упаковочной пленки, компонентов бытовых приборов, упаковки для напитков, а также изделий медицинского назначения [1–3].

В качестве глинистых минералов, используемых для этих целей, на практике чаще всего применяются 2:1 филлосиликаты, такие как слюда, смектит, вермикулит и хлорит. Группа смектитных минералов может дополнительно подразделяться на монтмориллонит (ММТ), сапонит и гекторит [5, 6]. Структура 2:1 филлосиликатов состоит

из центрального октаэдрального слоя оксида алюминия (глинозема), расположенного между двумя тетраэдральными слоями силиката, как это показано на рис. 14.1 [4, 5]. Соответственно, 2:1 филлосиликаты способны образовывать скопления слоев или пластов. Толщина каждого слоя составляет примерно 1 нм, а ширина — от 30 нм (лапонит) до 500 нм (вермикулит). Промежутки или зазоры между подобными слоями называются «прослойками» или «промежуточными слоями». Подобные скопления слоев образуются и удерживаются в относительно стабильном состоянии за счет действия комбинации электростатических сил и сил Ван-дер-Ваальса. Слои прикрепляются друг к другу вдоль оси c , при этом укладка слоев осуществляется либо равномерно без вращения пластов относительно друг друга, либо частично равномерно, когда слои могут поворачиваться друг по отношению к другу на определенный угол, либо полностью неупорядоченно, когда слои могут поворачиваться друг относительно друга на любой угол. Ученые отмечают, что в подобной структуре обычно не наблюдается дальнего порядка трехмерного расположения слоев. Тем самым подразумевается, что структура материала является неупорядоченной (турбостратной), а между слоями, находящимися на дальнем расстоянии друг от друга, практически не имеется сходства [7]. Так, например, кристаллическая структура ММТ является моноклинной (параметры кристаллической решетки $a = 0,52$ нм; $b = 0,89$ нм; $c = 0,95\text{--}1,00$ нм и $\beta = 95\text{--}100^\circ$) [8]. На кривых дифракции рентгеновского излучения, характерных для ММТ, полностью отсутствуют пики отражения hkl -типа. На кривых можно заметить лишь пики типа $(hk0)$ и $(00l)$ [9]. Различные марки глины характеризуются наличием на поверхности их частиц отрицательного заряда, который приобретает за счет катионного обмена, при котором трехвалентные катионы Al^{3+} заменяются на двухвалентные катионы Mg^{2+} в отдельных слоях наполнителя. Подобный отрицательный заряд компенсируется катионами щелочных или щелочноземельных металлов (Na^+ , Li^+ или Ca^{2+}), которые размещаются в промежуточных слоях. Типичные параметры процесса катионного обмена для 2:1 филлосиликатов представлены в табл. 14.1. Производятся 2:1 филлосиликаты в нескольких странах из глинистых минералов, содержащих различное количество примесей, путем очистки и модифицирования. Состав глинистых минералов может в значительной степени колебаться в зависимости от природы используемой руды, из которой и получают силикаты. Таким образом, получить алюмосиликаты очень высокой степени чистоты, регулируемым гранулометрическим составом и заданным значением характеристического отношения (соотношение размеров частиц) из обычных сырьевых материалов (глинистых минералов) довольно сложно. Именно поэтому учеными были предприняты попытки получения в лабораторных условиях синтетических марок глины, которые обладали бы необходимыми физическими свойствами.

Слоистые силикаты являются гидрофильными материалами, а поэтому смешиваться они могут только с гидрофильными полимерами, такими как полиэтиленоксид (ПЭО) и поливиниловый спирт. Для улучшения совместимости этих наполнителей с другими гидрофобными полимерами поверхности силикатов необходимо придать органophilный характер за счет осуществления процесса катионного обмена, т. е. частично заменить катионы щелочных металлов катионами органических поверхностно-активных веществ, такими как катионы алкиламмония или алкилфосфония.

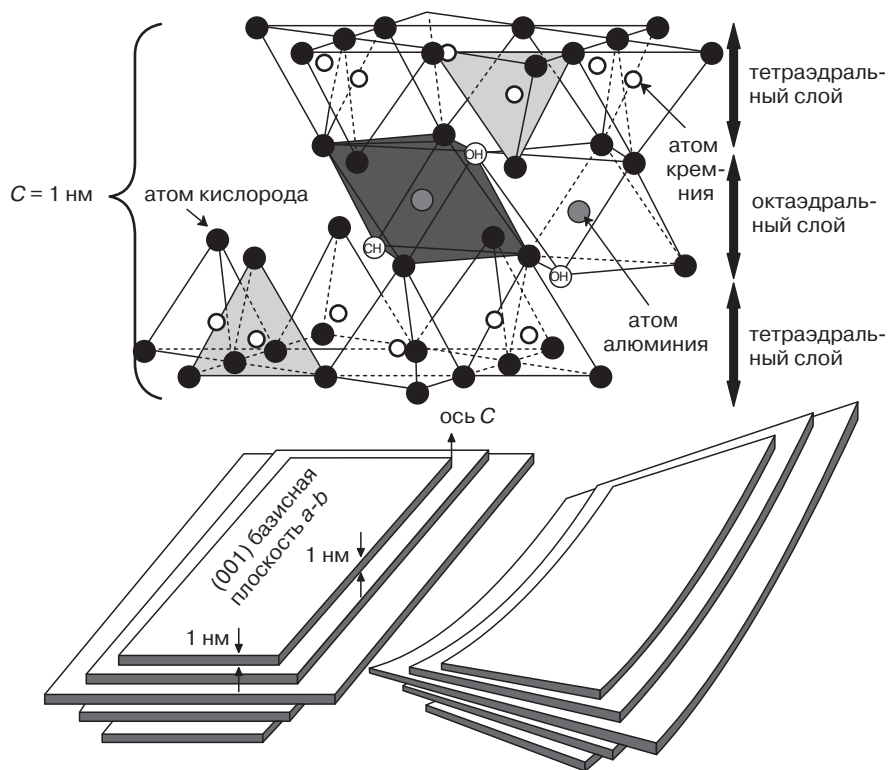


Рис. 14.1. Структура филлосиликатов (заимствовано из литературы [5])

Таблица 14.1. Химическая формула и параметры процесса катионного обмена в 2:1 филлосиликатах

Силикат	Формула	Параметры процесса катионного обмена, мэкв./100 г
Монтмориллонит	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	92,6–120 (в зависимости от источника минералов)
Гекторит	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120
Сапонит	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86,6
Вермикулит	$(Mg,Fe,Al)_3[(Al,Si)_4O_{10}](OH)_2M_x \cdot nH_2O$	150

M — обменный катион, x — заряд слоя.

Образующаяся органоимодифицированная глина (глина, модифицированная органическими веществами) зачастую называется «органоглиной». Для распределения частиц органоглины по объему полимерной матрицы (в наноккомпозите) ученые обычно используют три метода: интеркаляцию в растворе, интеркаляцию с одновременной полимеризацией, а также интеркаляцию в расплаве [6–15]. При интеркаляции

в растворе в качестве исходного материала используется дисперсия органоглины и полимера в воде или полярном органическом растворителе. При использовании подобного подхода водорастворимые полимеры, такие как ПЭО, могут интеркалировать (проникать) в промежутки между слоями глины (наполнителя). За счет того, что молекулы воды обладают высокой полярностью, частички Na^+ -ММТ начинают постепенно набухать [8]. При интеркаляции с одновременной полимеризацией молекулы мономера проникают в промежутки между слоями силикатного наполнителя (глины), после чего начинают полимеризоваться непосредственно между частичками наполнителя. Недостатки двух указанных методов (метод интеркаляции в растворе и интеркаляции с одновременной полимеризацией) состоят в том, что зачастую подобрать подходящие мономеры и растворители оказывается довольно сложно. Кроме того, подобные мономеры и растворители обычно достаточно дороги. С другой стороны, метод компаундирования в расплаве (интеркаляция в расплаве) с точки зрения экономической эффективности является более привлекательным методом получения полимерных наноккомпозитов на основе силикатов. Подобный метод довольно широко используется во многих высокопроизводительных промышленных процессах получения определенных изделий из различных термопластичных материалов, например, при процессах литья под давлением или экструзии. При получении наноккомпозитов методом компаундирования в расплаве в материале возникают большие по величине сдвиговые напряжения, которые могут приводить к расслоению или эксфолиированию пластов глины. Абразивное действие на материал в течение его переработки может быть уменьшено за счет снижения содержания глины в наноккомпозите. Тем не менее, следует учитывать, что алкиламмониевые ПАВ при компаундировании в расплаве подвергаются действию повышенных температур и поэтому относительно легко разлагаются [16]. В качестве альтернативы при подобных процессах можно использовать фосфониевые соли, которые характеризуются более высокой термостойкостью.

Обычно структуры полимерных наноккомпозитов на основе глины могут классифицироваться на две группы: *а* — интеркаляционные наноккомпозиты, в которых полимерные цепочки интеркалированы (внедрены) в промежутки между слоями органоглины, в результате чего промежутки между слоями наполнителя в некоторой степени увеличиваются, и *б* — эксфолиированные наноккомпозиты, в которых полимерные цепочки проникают между слоями наполнителя и раздвигают их до такой степени, что скопления слоев глины разделяются на отдельные пласты, т. е. слои распределяются в массе материала менее упорядоченно. В действительности слои глины расслаиваются и распределяются в полимерной матрице в виде пластов толщиной примерно 1 нм. Широко известно, что эксфолиированные структуры по сравнению с интеркаляционными структурами обладают более высокими механическими характеристиками. Образование интеркаляционных и эксфолиированных полимерных наноккомпозитов на основе глины определяется структурой используемого органического ПАВ, особенно длиной цепи углеводородного заместителя, типом и полярностью полимерной матрицы, а также соответствующими условиями переработки материалов. Эксфолиированные наноккомпозиты могут довольно легко получаться в результате смешения слоистых силикатов с полярным полиамидом (ПА) вне зависимости от того, какой при этом используется способ получения наноккомпозита [9, 10, 17–24]. Из-за полярности ПА эксфолиирование глины может

осуществляться в результате процесса простого смешения в расплаве, при условии использования подходящей органоглины. Однако эксфолиирования и равномерно-го распределения слоев силикатов в неполярной полиолефиновой матрице добиться намного сложнее, чем при использовании в качестве полимерной матрицы ПА. Для улучшения совместимости слоистого силиката и полиолефина в материал необходимо ввести дополнительное количество подходящего компатибилизатора, например МА [25–39] или гидроксифункционализированного полиолефина [40]. Компатибилизатор, к которому прививаются полярные функциональные группы, может интеркалировать в промежутки между слоями глины за счет образования довольно прочных водородных связей между компонентами, в результате чего расстояние между слоями наполнителя увеличивается. Следовательно, качество распределения пластов силикатов в полиолефиновой матрице может быть улучшено за счет того, что при компаундировании материала в расплаве к нему прикладываются довольно большие по величине сдвиговые напряжения. В некоторых научно-исследовательских работах ученые использовали МА в качестве агента, в котором осуществлялось набухание слоистых силикатов (глины), а также в качестве компатибилизатора для полиолефинового нанокompозита на основе глины [41–45].

Обычно степень улучшения жесткости и предела прочности полимерных нанокompозитов на основе глины при растяжении зависит от степени эксфолиирования слоистых силикатов, которая зависит от природы ПАВ, использованного при получении органоглины, а также от параметров процесса переработки материала. Пол и его сотрудники заявили о том, что алкиламмониевые соединения, состоящие из одного алкильного заместителя, более эффективны по сравнению с четвертичными катионами, два алкильных заместителя которых участвуют в процессе формирования эксфолиированных полиамидных нанокompозитов [20]. Ученые объясняют такое явление тем, что в материале процессы взаимодействия слоев наполнителя между собой конкурируют с процессами взаимодействия полимера со слоями органоглины. Вследствие полярной природы или возможности формирования довольно прочных водородных связей ПА-6 обладает определенным сродством с поверхностью частиц исходной глины. Органический модификатор, содержащий в своей структуре два алкильных заместителя, своеобразным образом экранирует поверхность силиката, причем экранирует в большей степени, чем модификатор, содержащий два алкильных заместителя. Подобное экранирование в некоторой степени ограничивает возможность взаимодействия между ПА и поверхностью глины, которое играет важную роль при получении нанокompозитов. С другой стороны, нанокompозиты на основе линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) проявляют противоположную тенденцию. В этом случае нанокompозиты на основе глины, модифицированной органическими веществами, содержащими два алкильных заместителя, характеризуются более высокой степенью эксфолиирования, а также обладают более высокими механическими характеристиками по сравнению с нанокompозитами на основе органоглины, модифицированной соединением, содержащим всего один алкильный заместитель [18].

Несмотря на то что в результате введения в полимерный материал глины улучшается его механическая прочность и жесткость, некоторые другие характеристики материалов существенно ухудшаются, как, например, относительное удлинение при разрыве или ударная вязкость. Таким образом, нанокompозиты на основе полимеров

и силикатов могут при определенных условиях разрушаться по хрупкому механизму. Пока ученым известно не так много о механизме ухудшения некоторых механических характеристик полимерных наноккомпозитов на основе глины. Недавно было проведено исследование, в котором в полимерные наноккомпозиты на основе глины дополнительно вводились модификаторы ударной вязкости или частички эластомеров. С помощью указанных добавок ученые стремились повысить пластичность и ударную вязкость материалов [42, 6–53]. Для наноккомпозитов на основе органофункционализованного ММТ и ПА-6,6, в который добавлен МАСЭБС Маи и его сотрудники определили, что слои глины могут распределяться как в ПА-6,6 матрице, так и в эластомерной фазе СЭБС, либо в обеих этих фазах, в зависимости от последовательности применения операций смешения в расплаве указанных компонентов [49]. Ученым удалось доказать, что наилучшей микроструктурой, а следовательно, прочностью и другими механическими характеристиками обладают образцы материалов, в которых частицы органоглины в максимальной степени эксфолиированы и распределены в ПА-6,6 матрице, а не образцы материалов, в которых наполнитель распределен, в основном, в МАСЭБС фазе. В настоящей главе представлен краткий обзор соотношения структуры и механических характеристик материалов, а также характера разрушения наноккомпозитов на основе полиолефинов и глины, полученных в результате процесса компаундирования в расплаве.

14.2. Структура наноккомпозитов на основе полиолефинов и силикатов

При интеркаляции в расплаве происходит тепловое перемещение полимерных цепочек из массы расплава в промежутки между слоями силикатов, при этом следует отметить, что очень важную роль в процессе распределения частиц глины играет наличие в материале сдвиговых напряжений. Интенсивность теплового перемещения молекул повышается за счет модифицирования поверхности глины подходящими органическими ПАВ. В результате повышается также совместимость промежуточных слоев с молекулами полимера [23]. Термодинамика процесса интеркаляции в расплаве объясняется отношением энтальпийных и энтропийных составляющих свободной энергии [54]. Уменьшение величины энтропии из-за проникновения молекул полимера в промежутки между слоями силиката должно компенсироваться увеличением энтропии в результате повышения степени конформационной свободы алкильных заместителей в ПАВ, т. е. увеличивается расстояние между слоями наполнителя при проникновении в них макромолекул полимера. В случае полярных полимеров необходимое изменение энтальпии при смешении достигается относительно просто, что объясняется взаимодействием между полярными группами полимера и атомами кислорода в слоях силиката [54, 55]. В случае же полиолефинов не происходит необходимого изменения энтальпии, а следовательно, процесс распределения слоев глины в полимерном материале в некоторой степени затрудняется (вследствие отсутствия выраженного взаимодействия между компонентами). В этом случае к цепочкам полиолефинов необходимо прививать полярные функциональные группы, которые

позволяют увеличить совместимость полиолефинов с поверхностью глинистых частиц. Обычно молекулы компатибилизатора (МА) позволяют повысить степень взаимодействия полимера и глины за счет образования водородных связей между атомами кислорода силикатов и группами –ОН или –СООН в функциональной группе малеинового ангидрида (после гидролиза). В результате этого образуются интеркаляционные, эксфолиированные или смешанные (одновременно интеркаляционные и эксфолиированные) полиолефиновые наноккомпозиты. Образование той или иной структуры определяется несколькими факторами: *a* – типом и молекулярной структурой использованных ПАВ, *b* – типом и содержанием используемого компатибилизатора, *c* – параметрами процесса переработки, такими как температура, скорость вращения шнека и скорости сдвига [36, 56, 57].

Метод дифракции рентгеновского излучения (РД) является универсальным способом анализа кристаллической структуры наноматериалов. Расстояние между слоями силиката ($d_{(001)}$) можно определить по закону Брэгга: $d_{(001)} = \lambda / (2 \sin \theta)$, где λ – длина волны используемого рентгеновского излучения. В случае интеркаляционных наноккомпозитов характеристический пик дифракции (001), относящийся к частичкам глины, обычно смещается в область более низких значений углов, что объясняется увеличением расстояния между пластами силиката. Это означает, что при компаундировании полимерные цепочки довольно легко внедряются в промежутки между слоями наполнителя (глины). Отдельные пласты глины организуются в упорядоченные структуры, несмотря на некоторое разбухание и увеличение расстояния между слоями. Другими словами, слои глины сохраняют свою первоначальную структуру. С другой стороны, на кривых РД, характерных для эксфолиированных наноккомпозитов, пики дифракции отсутствуют, поскольку в таких материалах слои глины теряют упорядоченную структуру. Следует также отметить, что отсутствие пиков дифракции Брэгга на кривых РД не следует использовать в качестве единственного доказательства факта получения расслоенной структуры. Для подтверждения наличия эксфолиированной структуры в наноккомпозите следует использовать метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [58]. Кроме того, некоторые факторы, такие как «разбавление» глины, увеличение ширины пиков дифракции, а также определенные процессы ориентации существенно усложняют интерпретацию данных о полимерных наноккомпозитах, полученных методом РД, что повышает риск возникновения ошибок. При «разбавлении» глины и увеличении ширины пиков дифракции некоторые ученые зачастую делают ложные выводы о том, в материале образовалась эксфолиированная структура. И наоборот, при определенных ориентационных явлениях ученые могут сделать неверный вывод о том, что в материале отсутствует эксфолиированная структура [59]. С помощью метода ПЭМ можно получить полезную информацию относительно структуры, морфологии и пространственного распределения пластов глины в полимерном материале в небольшой области наноккомпозита. Таким образом, методы РД и ПЭМ служат своеобразным дополнением друг другу – при использовании комбинации этих методов можно более точно и надежно охарактеризовать структуру полимерных наноккомпозитов на основе глины. Обычно полного расслоения пластов силикатов не происходит, поэтому в большинстве наноккомпозитов одновременно присутствуют как интеркаляционные, так и эксфолиированные структуры.

Пол и его сотрудники использовали метод ПЭМ для количественного анализа особенностей распределения слоев глины в полимерной матрице [21]. За счет анализа микроснимков, полученных методом ПЭМ, полуавтоматическим способом можно определить такие параметры, как размеры распределенных частиц, количество слоев в каждой частице, а также толщину отдельных слоев. При такой процедуре обычно происходит сканирование изображения, полученного методом ПЭМ, которое впоследствии переводится в файл черно-белого изображения формата *TIFF*. После этого файл передается специальной программе для анализа изображения, которая переводит изображение формата *TIFF* в черно-белое, создает дубликат изображения, присваивает каждой частице порядковый номер, после чего экспортирует данные о длине частиц в отдельный файл (рис. 14.2, *а*). Для расчета количества пластов в каждой частице на микроснимок, полученный методом ПЭМ, накладывается диапозитивная пленка. Таким образом, определяется количество пластов в каждой частице, и соответствующие значения проставляются на изображении над частицами (рис. 14.2, *б*). На рис. 14.3, *а* и *б* представлены типичные гистограммы, определяющие длину частиц и количество пластов в одной частице ММТ в наноккомпозитах на основе ПА-6 и ММТ. Метод ПЭМ высокого разрешения (ПЭМВР) — очень мощный способ анализа морфологии и структуры наночастиц. Способ позволяет производить анализ на атомистическом уровне, а следовательно, анализировать наноразмерные структуры. Вайа и его сотрудники получили изображение решетки ММТ за счет применения метода фазового контраста (метод Цернике), т. е. за счет регулирования явления расфокусирования линзы объектива при ПЭМ, что позволило им в максимальной возможной степени повысить контрастность изображения. На рис. 14.5 представлен типичный микроснимок слоев органомодифицированного ММТ, распределенного в эпоксидной матрице, полученный методом ПЭМВР. Микроснимок, полученный этим методом, очень хорошо соответствует изображению молекулярной модели [60].

14.2.1. Наноккомпозиты на основе ПЭ и ММТ

Молекулярная структура алкиламмониевых ПАВ оказывает существенное влияние на структуру и морфологию наноккомпозитов на основе полиолефинов и глины, полученных методом интеркаляции в расплаве. Таким образом, размеры и количество алкиламмониевых групп могут существенно влиять на степень интеркаляции полиолефиновых цепочек в промежутки между слоями силикатов. Обычно филлосиликаты могут обрабатываться четвертичными или другими солями аммония, полученными на основе первичных, вторичных и третичных органических аминов в присутствии среды, в которой будут распределяться наполнители [61–64]. Осман и его сотрудники [65] использовали метод рассеяния рентгеновского излучения и другие спектрометрические методы, такие как ИК-спектроскопия, ЯМР (ядерный магнитный резонанс) для исследования структуры и подвижности цепочек самообразованных монослоев моно-, ди-, три- и тетраалкиламмониевых катионов различных размеров (C_4 , C_8 и C_{18}) в пластах ММТ. На основании результатов, получаемых методом РД, на рис. 14.4 представлена зависимость расстояния (001) между слоями ММТ от количества алкильных цепочек различной длины. Если в цепочке заместителя содержатся

четыре атома углерода (C_4), то расстояние между слоями ММТ практически не изменится. Если в качестве алкильного заместителя будет использоваться октил (C_8-4C_8), то при увеличении числа алкильных заместителей расстояние между слоями наполнителя будет линейно увеличиваться. При использовании же в качестве заместителя октадецила ($C_{18}-4C_{18}$) расстояние между слоями ММТ будет увеличиваться намного стремительнее и нелинейно.

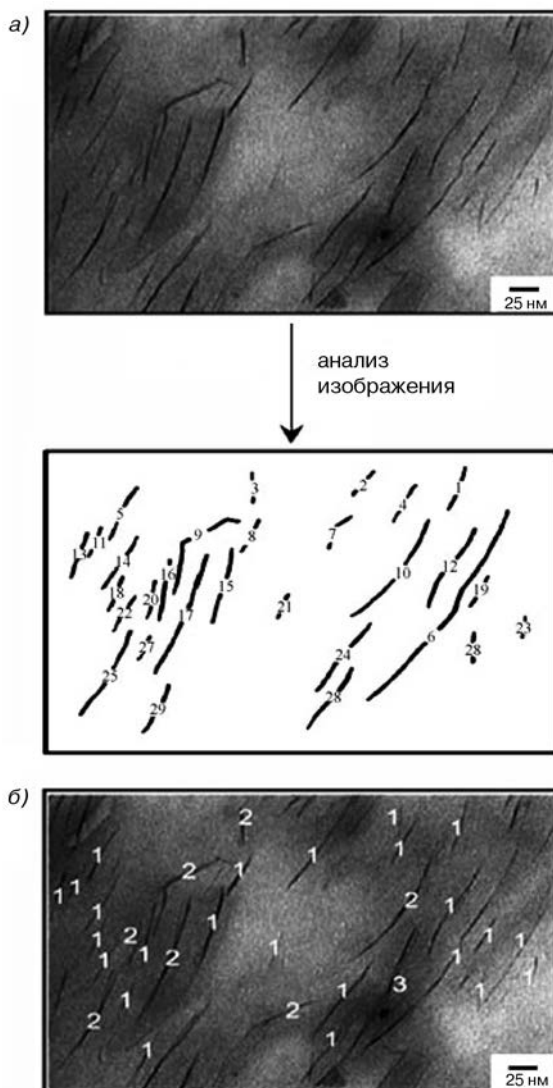


Рис. 14.2. Полуавтоматический анализ микроснимков, полученных методом ПЭМ, с помощью которого можно определить размеры распределенных частиц (а), а также количество пластов в отдельных частицах наполнителя (б) (заимствовано из литературы [21])

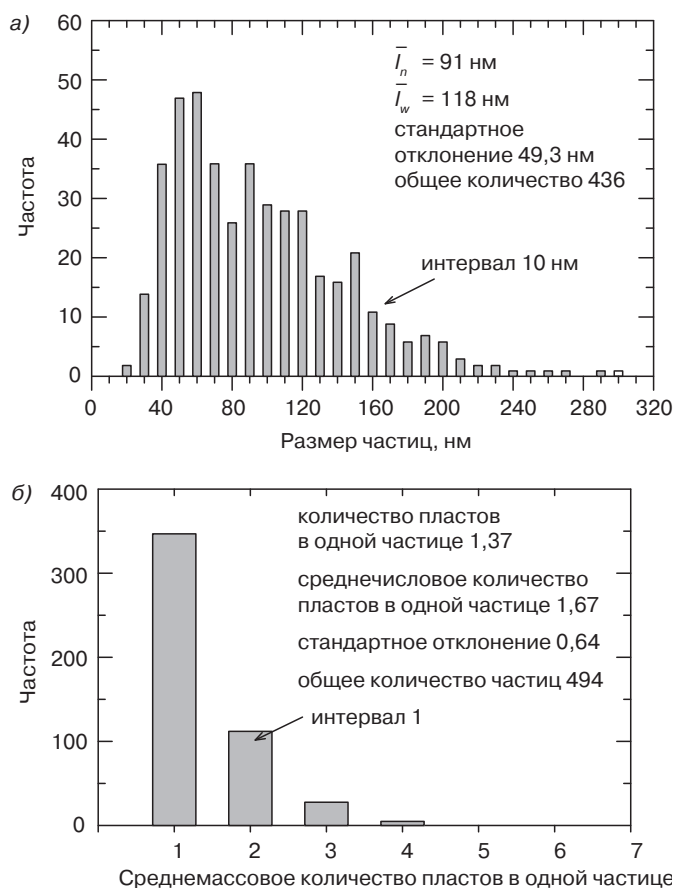


Рис. 14.3. Гистограммы размеров частиц (а) и количества слоев в одной частице ММТ (б) в наноккомпозитах на основе ПА-6 и ММТ (заимствовано из литературы [21])

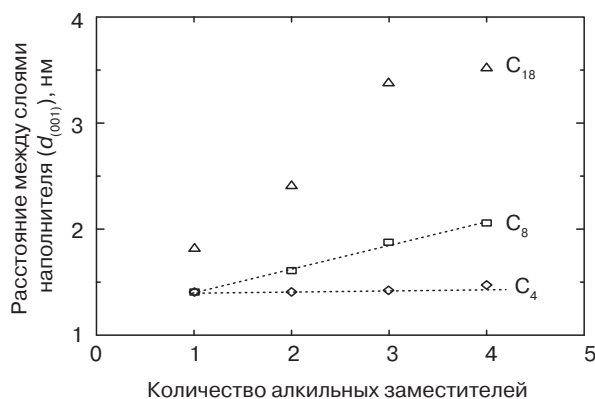


Рис. 14.4. Зависимость расстояния между слоями наполнителя от количества алкильных заместителей различной длины в составе органического катиона при комнатной температуре (заимствовано из литературы [65])

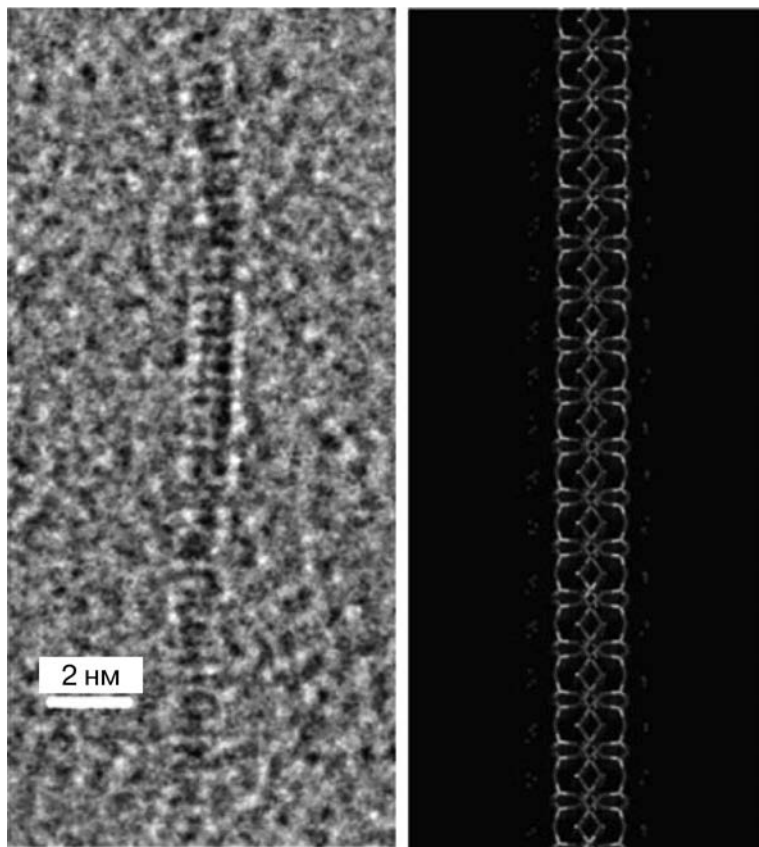
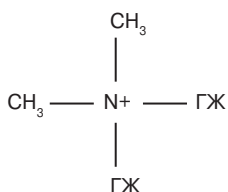


Рис. 14.5. Микроснимок слоя органофункционализированного ММТ в эпоксидной матрице, полученный методом ПЭМБР, а также (350)-проекция молекулярной модели ММТ. Цветовое обозначение атомов: Si — оранжевый, Al — светло-фиолетовый, O — красный, H — белый, Mg — зеленый, Na — темно-фиолетовый (заимствовано из литературы [60])

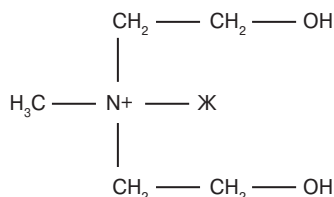
Длина цепочки алкильного заместителя органофункционализированных силикатов может регулироваться за счет выбора соответствующих алкиламмониевых солей, т. е. солей на основе октадециламина (C_{18}), гексадециламина (C_{16}) или додециламина (C_{12}) [36]. Большинство коммерческих марок ММТ, модифицированных солями алкиламмония, содержат два длинных алкильных заместителя, а также две короткие метильные группы. Типичными примерами подобных наполнителей являются материалы *Cloisite 15A* и *20A*, выпускаемые компанией *Southern Clay Products* (США) [66], а также материалы *Dellite 72T*, поставляемые компанией *Laviosa Chimica Mineraria* (Ливорно, Италия). Другие типы органоглины реализуются в коммерческих масштабах многими другими компаниями из различных стран мира.

Материалы *Cloisite 15A* и *20A* представляют собой аполярные марки глины Na^+ -ММТ, модифицированной четвертичными аммониевыми соединениями, т. е. диметил-ди(гидрогенизированный жир)-замещенные амины ($M_2ГЖ_2$). ГЖ представляет

собой соединение, полученное на основе жира (~65% C₁₈, ~30% C₁₆, ~5% C₁₄), в котором большая часть двойных связей была подвергнута гидрированию (гидрогенизации). Подобные органоглины производятся в коммерческих масштабах по относительно невысокой цене. Молекулярную структуру катиона, полученного на основе материалов *Cloisite* 15A и 20A, можно изобразить следующим образом:



Материалы *Cloisite* 15A и 20A характеризуются различной способностью к обмену ионами, несмотря на то что при получении этих материалов используется одна и та же исходная глина. Способность к катионному обмену двух указанных материалов составляет от 92 до 95 м·экв./100 г. Содержание модификатора в материалах *Cloisite* 15A и 20A составляет 125 и 95 м·экв./100 г глины соответственно. Расстояние между слоями наполнителя ($d_{(001)}$) в материалах *Cloisite* 15A и 20A составляет 3,23 и 2,42 нм. Что же касается полярных типов органоглины, то компания *Southern Clay Products* поставляет в промышленных масштабах материал *Cloisite* 30B, который в качестве модифицирующих заместителей содержит метил, остаток жира, а также два 2-гидроксипропиловых заместителя (МЖ₂EtOH). Общая формула аммониевой соли на основе указанного соединения имеет следующий вид:



где Ж — остаток жира. Расстояние между слоями наполнителя $d_{(001)}$ в материале *Cloisite* 30B составляет 1,85 нм [66].

Ван и его сотрудники детально изучили влияние длины цепочки алкильного заместителя (в составе молекул модификатора катионов) и содержания МА на степень образования эксфолиированных наноккомпозитов на основе ПЭ и ММТ. Коммерчески доступный материал *Cloisite* 20A и самообразующиеся марки ММТ содержат различное количество метиленовых групп в алкиламинных цепочках. Указанные материалы использовались в композитах в качестве армирующих наполнителей [36]. Ученые доказали, что эксфолиированные наноккомпозиты на основе ПЭ и ММТ могут образовываться в том случае, если количество метиленовых групп в цепочках алкиламина превышает 16, а содержание привитого МА в составе ПЭ превышает 0,1 %масс. На рис. 14.6, а–г представлены кривые, полученные методом РД, характерные для наноккомпозитов на основе ПЭ и ММТ, содержащих МА в качестве компатибилизатора. Композиты изготовлены методом компаундирования в расплаве ПЭ, модифицированного малеиновым ангидридом (МАПЭ, содержание привитого МА 0,85 %масс.),

с различными типами органоглин. Кроме того, на рисунках представлены также кривые РД, характерные для материала *Cloisite 20A*, а также других типов ММТ, модифицированных октадециламмонием ($C_{18}M$), гексадециламмонием ($C_{16}M$) и додециламмонием ($C_{12}M$). Ученые определили, что расстояние между слоями наполнителя в материалах $C_{12}M$, $C_{16}M$, $C_{18}M$ и *Cloisite 20A* составляет 1,36, 1,79, 1,85 и 2,47 нм соответственно. Очевидно, что расстояние между слоями органоглины увеличивается при увеличении длины цепочек алкиламина и количества длинных алкильных заместителей. Следует отметить, что значения расстояния между слоями наполнителя в материалах $C_{18}M$ и *Cloisite 20A*, определенные Ваном и его сотрудниками, очень хорошо согласуются с результатами, полученными Османом и его сотрудниками, как это показано на рис. 14.5. Для наноккомпозитов на основе МАПЭ и ММТ, армированных материалами *Cloisite 20A* или $C_{18}M$, не наблюдается основного (001) пика дифракции (рис. 14.6, а и б).

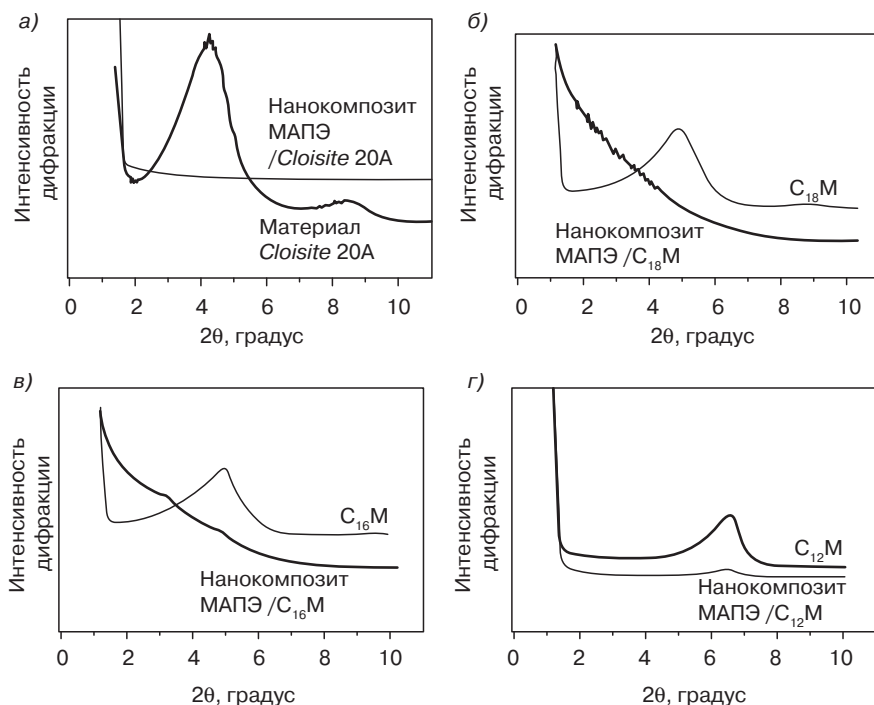


Рис. 14.6. Кривые РД, характерные для композитов на основе МАПЭ и 5% ММТ, полученных в результате процесса компаундирования в расплаве коммерческих марок МАПЭ (0,85 %масс. привитого МА) с различными типами органоглины: а — материал *Cloisite 20A*; б — ММТ, модифицированный октадециламмонием ($C_{18}M$), в — ММТ, модифицированный гексадециламмонием ($C_{16}M$), г — ММТ, модифицированный додециламмонием ($C_{12}M$) (заимствовано из литературы [36])

Отсутствие базового пика дифракции на кривых, характерных для подобных глин, подразумевает наличие эксфолиированной структуры материала, в которой

пласты силиката располагаются в полимерной матрице неупорядоченным образом. Микроснимки, полученные методом рассеивающей электронной микроскопии, также свидетельствуют о том, что в подобных наноккомпозитах образуется именно эксфолиированная структура, в которой слои силиката равномерно распределяются по всему объему МАПЭ матрицы. Для сравнения, на кривых РД, характерных для наноккомпозитов на основе МАПЭ и $C_{16}M$, наблюдается очень слабый (001) пик дифракции в области значений угла $\sim 3,2^\circ$. Смещение (001) пика дифракции из области $\sim 4,9^\circ$ (характерно для $C_{16}M$) в область более низких значений угла ($\sim 3,2^\circ$) (характерно для наноккомпозита на основе МАПЭ и $C_{16}M$) указывает на то, что молекулярные цепочки ПЭ в этом наноккомпозите проникают в промежутки между слоями наполнителя ($C_{16}M$). Если же сравнить кривые РД, характерные для глины $C_{12}M$ и наноккомпозита на основе МАПЭ и $C_{12}M$, то можно заметить, что основной пик дифракции на таких кривых располагается в одной и той же области, что указывает на то, что цепочки МАПЭ не способны проникать в промежутки между слоями $C_{12}M$. В еще одной работе Чжай и его сотрудники также доказали, что эксфолиированные наноккомпозиты на основе ПЭ и ММТ могут быть получены в результате интеркаляции в расплаве МАПЭ и ММТ, модифицированного хлоридом C_{18} -алкилтриметиламмония [38]. Совсем недавно Хотта и Пол на практике продемонстрировали, что наноккомпозиты на основе ЛПЭНП и глины, полученные из органоглины, содержащей два алкильных заместителя ($M_2(GJ)_2$), характеризуются намного более высоким качеством распределения наполнителя по объему полимерной матрицы и более высокими механическими свойствами по сравнению с наноккомпозитами на основе органоглины, содержащей один длинный алкильный заместитель ($M_3(GJ)_1$) [18].

Окончательная структура полиолефиновых наноккомпозитов зависит не только от длины и количества заместителей в соли алкиламмония, но и от степени функциональности или качества привитого компатибилизатора. Криссополу и его сотрудники детально исследовали влияние содержания МАПЭ на степень формирования интеркалированной, эксфолиированной или смешанной структуры в наноккомпозитах на основе ПЭ и глины, армированных органоглиной марки *Dellite 72T* (10 %масс., $d = 3,04$ нм) [37]. Содержание МАПЭ в исследованных материалах составляло от 2,5 %масс. (в этом случае полимер выступал в роли добавки) до 100 %масс. (в этом случае МАПЭ выступал в роли полимерной матрицы). Если в материале содержится менее 5 %масс. МАПЭ, то характерные для наноккомпозитов пики на кривых РД, которые располагаются в области низких значений угла, практически не отличаются от пиков, характерных для органоглины (рис. 14.7). В том случае, если в материале будет содержаться более 8 %масс. МАПЭ, то (001) пик РД начинает смещаться в область $2\theta = 2,70\text{--}2,45^\circ$, что указывает на то, что в материале образуются интеркаляционные структуры, в которых расстояние между слоями наполнителя составляет 3,27–3,60 нм. При содержании МАПЭ 30 %масс. (001) пик РД становится очень размытым. При дальнейшем увеличении содержания МАПЭ (выше 30 %масс.) (001) пик дифракции, характерный для органоглины, постепенно исчезает, что указывает на то, что в материале происходит образование эксфолиированной структуры. Криссополу и его сотрудники на основании результатов, полученных методом рассеяния рентгеновского излучения и ПЭМ, пришли к выводу

о том, что структура наноккомпозитов определяется именно соотношением содержания МАПЭ и органоглины в материале. Если соотношение содержания МАПЭ и органоглины в материале будет составлять от 0 до 0,45:1, то в структуре органоглины не будет наблюдаться каких-либо изменений. Если соотношение компонентов будет составлять от 0,72:1 до 2,2:1, то в материале будет присутствовать, в основном, смешанная интеркаляционно-эксфолированная структура. В том случае, если соотношение будет составлять более 4,5:1, то материал будет обладать эксфолированной структурой. На рис. 14.8, *а* представлен полученный методом ПЭМ микроснимок образца наноккомпозита на основе ПЭ и глины (соотношение содержания МАПЭ и органоглины 1,35:1), на котором четко просматривается интеркаляционная структура. Если соотношение содержания компонентов (МАПЭ и органоглины) будет составлять более 4,5:1, то наноккомпозит будет обладать эксфолированной структурой, что доказывается равномерным распределением пластов силиката по всему объему полимерной матрицы (рис. 14.8, *б*).

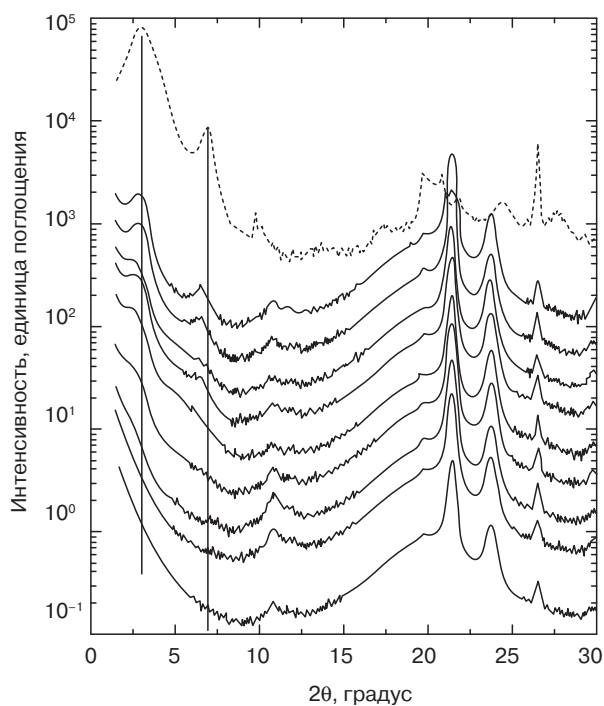


Рис. 14.7. Кривые РД, характерные для наноккомпозитов на основе ПЭ и глины, содержащих МАПЭ и 10 %масс. органоглины (материал *Dellite 72T*), с различным относительным содержанием ПЭ и МАПЭ. Материал *Dellite 72T* представляет собой ММТ, модифицированный ионом диметил-ди(жирный остаток)-аммония; материал поставляется компанией *Laviosa Chimica Mineraria* (Ливорно, Италия). Кривая РД, характерная для органоглины, изображена штрих-пунктирной линией. Кривые, изображенные сплошными линиями, соответствуют материалам с различным соотношением ПЭ/ МАПЭ (сверху вниз): 97,5/2,5, 95/5, 92/8, 85/15, 82/18, 80/20, 70/30, 51/49 и 0/100 (заимствовано из литературы [37])

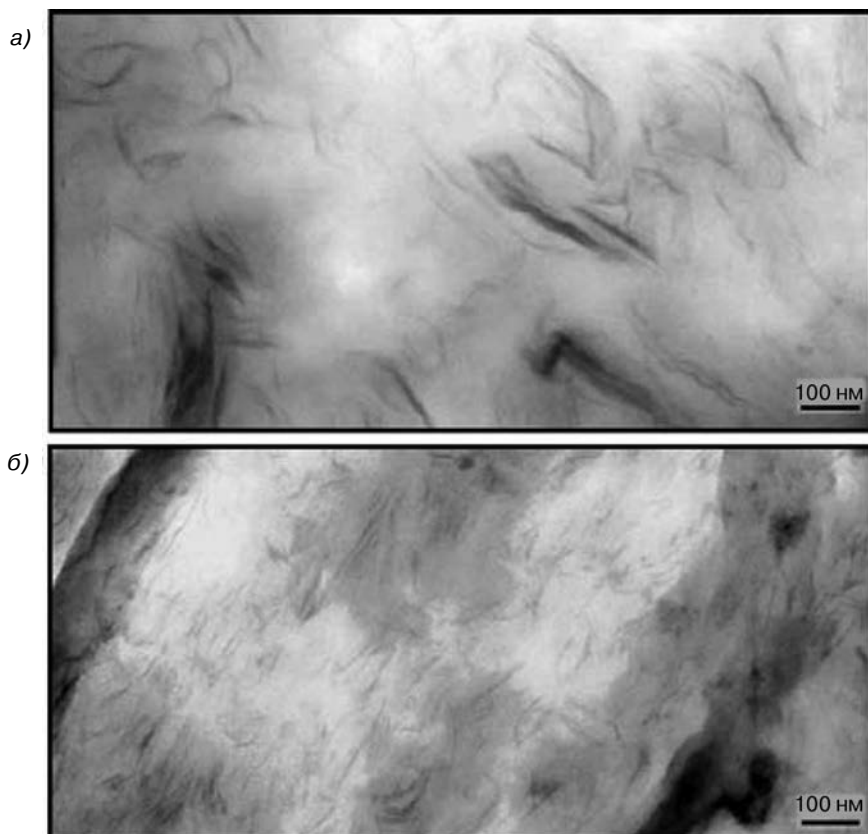


Рис. 14.8. Полученные методом ПЭМ микроснимки наноккомпозитов на основе ПЭ и глины, содержащих МАПЭ и 10 %масс. органоглины (материал *Dellite 72T*): а — при соотношении содержания МЭ и МАПЭ 85/15; б — при соотношении содержания ПЭ и МАПЭ 51/49 (заимствовано из литературы [37])

Ученые доказали, что помимо молекулярной структуры органоглины и содержания компатибилизатора, на степень расслоения и распределения пластов силиката в полимерной матрице значительное влияние оказывают параметры процесса переработки материала. Эксфолированные полимерные наноккомпозиты на основе глины намного легче получают методом компаундирования в расплаве при использовании в качестве полимерной матрицы полярного ПА. Пол и его сотрудники доказали, что степень расслоения и распределения наполнителя *Cloisite 15A* в ПА-6 матрице зависит и от конструкции экструдера, т. е. материального цилиндра и шнека [23]. Указанные параметры влияют на длительность пребывания полимерного материала в перерабатывающем оборудовании. При использовании для компаундирования одношнековых экструдеров качество распределения пластов силиката в полимерной матрице довольно низкое даже при большой продолжительности пребывания композита в оборудовании. С другой стороны, наилучшие результаты с точки зрения качества распределения наполнителя в полимерной матрице достигаются при использовании непрерывнодействующих

двухшнековых экструдеров. Кроме того, высокая степень расслоения и распределения наполнителя в полимере достигается при использовании двухшнековых экструдеров со шнеками, вращающимися как в одном, так и в противоположном направлениях, а также перекрещивающихся двухшнековых экструдеров, однако при условии использования шнеков оптимальной конфигурации. Модести и его сотрудники доказали, что сдвиговые напряжения, возникающие в композитах на основе глины и малеинизированного полиолефина, оказывают значительно большее влияние на степень интеркаляции и расслоения слоев, чем продолжительность пребывания материала в перерабатывающем оборудовании. Сдвиговые напряжения могут быть максимизированы за счет уменьшения профиля температур материального цилиндра и увеличения скорости вращения шнека [57]. Совсем недавно Лертвимолянн и Вернес заявили о том, что содержание эксфолиированных слоев материала *Cloisite 20A* в нанокompозите на основе МАПП и *C20A* можно определить за счет измерения реологических характеристик материала. Содержание эксфолиированных структур в нанокompозите увеличивается при уменьшении скорости подачи материала в перерабатывающее оборудование и увеличении скорости вращения шнека [56].

14.2.2. Нанокompозиты на основе ПП и ММТ

В 1993 г. в научно-исследовательском центре компании *Toyota* (Япония) ученые успешно осуществили получение нанокompозитов на основе ПА-6 и глины с использованием метода интеркаляции с одновременной полимеризацией [9, 10]. С того времени ученые указанной компании начали очень интенсивно исследовать нанокompозиты на основе ПП и ММТ [25–28]. Для получения материала с заданной структурой и механическими характеристиками в нанокompозит необходимо обязательно вводить компатибилизатор, в качестве которого может использоваться, например, олигомерный малеинизированный (с привитым МА) ПП (МАПП). Нанокompозиты на основе ПП и глины были получены учеными за счет простого смешения в расплаве ПП, МАПП и ММТ, модифицированного солью октадециламмония (C_{18} -ММТ). Кавашими и его сотрудники заявили о том, что возможность получения эксфолиированных и равномерно распределенных в ПП матрице слоев силикатов определяется двумя факторами: способностью олигомеров проникать в промежутки между слоями наполнителя, а также совместимостью (смешиваемостью) олигомеров и ПП [25].

Совсем недавно Чиу и его сотрудники исследовали влияние модификации глины и использования компатибилизаторов на структуру нанокompозитов на основе ПП и глины. В исследованиях ученые использовали несколько типов органомодифицированных глин, в частности аполярный наполнитель *Cloisite 20A* и полярный наполнитель *Cloisite 30B*. В качестве компатибилизатора использовался МАПП, содержащий 0,24 %мол. МА, а также полистирол с привитым МА, содержащим 50 %мол. МА (МАПС). Содержание глины во всех нанокompозитах составляло 5 %масс., а содержание компатибилизатора — 5 или 10 %масс. [67]. На рис. 14.9, а представлены кривые РД, характерные для образцов наполнителя *Cloisite 20A*, а также нанокompозитов ПП/*Cloisite 20A* и ПП/*Cloisite 20A*/МАПП с различным содержанием МА, полученных методом компаундирования в расплаве при температуре

190 °С. Характеристический (001) пик дифракции, присущий глине *Cloisite* 20A, проявляется в области значений углов $\sim 3,7^\circ$, т. е. расстояние между слоями наполнителя в этом случае составляет 2,38 нм. В результате смешения материала *Cloisite* 20A с ПП характеристический (001) пик дифракции практически не изменяет своего положения и не смещается существенно в область более низких значений углов. Во втором случае характеристический пик располагается в области значений углов $\sim 3,6^\circ$, т. е. расстояние между слоями наполнителя в этом случае составляет 2,44 нм. С другой стороны, при введении в композит на основе ПП и глины *Cloisite* 20A 5 или 10 %масс. компатибилизатора (МАПП) характеристический пик (001) полностью исчезает и не проявляется на кривой. Таким образом, подразумевается, что компатибилизатор МАПП существенно облегчает проникновение молекулярных цепочек ПП в промежутки между слоями наполнителя (*Cloisite* 20A), в результате чего в материале формируются эксфолиированные структуры. Кроме того, можно заметить, что дифракционный пик (001), характерный для наноккомпозита ПП/*Cloisite* 20A/МАПС, смещается в область значений углов $\sim 2,8^\circ$ (расстояние между слоями наполнителя в этом случае составляет 3,08 нм), что указывает на то, что при введении подобного компатибилизатора в материале преимущественно образуются интеркаляционные структуры. Очевидно, что в композите на основе ПП и глины *Cloisite* 20A МАПС оказывает намного меньшее компатибилизирующее действие по сравнению с полимером МАПП, что объясняется разницей в полярности этих двух компатибилизаторов (МАПС является намного более полярным соединением). Это объясняется тем, что в МАПС содержится намного большее количество МА (50 %мол.) по сравнению с МАПП (0,24 %мол.). Таким образом, неполярные молекулы ПП характеризуются намного более низкой совместимостью с МАПС. Однако при введении 5 %масс. МАПС в наноккомпозиты на основе ПП и *Cloisite* 30B на кривой РД также исчезает характеристический (001) пик дифракции (рис. 14.9, б). Очевидно, что подобный результат указывает на то, что более высокая степень полярности МАПС позволяет ему выступать в качестве очень эффективного компатибилизатора, в результате чего в наноккомпозите на основе ПП начинают образовываться эксфолиированные структуры. Из рис. 14.9, б можно заметить, что (001) пик РД, характерный для наноккомпозитов ПП/*Cloisite* 30B, ПП/*Cloisite* 30B/МАПП (5%) и ПП/*Cloisite* 30B/МАПП (10%), смещается в область более высоких (а не более низких) значений углов. Значит, при компаундировании глины *Cloisite* 30B с ПП или МАПП расстояние между слоями наполнителя уменьшается. Очевидно, что МАПП не может выступать в качестве эффективного компатибилизатора при получении наноккомпозитов на основе более полярного наполнителя *Cloisite* 30B. Уменьшение расстояния между слоями глины чаще всего объясняется частичным разложением органического модификатора при осуществлении процесса компаундирования в расплаве. Для доказательства подобного предположения ученые провели термическую обработку наполнителя *Cloisite* 30B в изотермических условиях при температуре 190 °С. Как и ожидалось, характеристический пик обработанного в изотермических условиях материала *Cloisite* 30B смещается в область более высоких значений углов ($6,2^\circ$). Обычно результаты исследований наноккомпозитов методом ПЭМ очень хорошо согласуются с результатами, полученными методом РД [67].

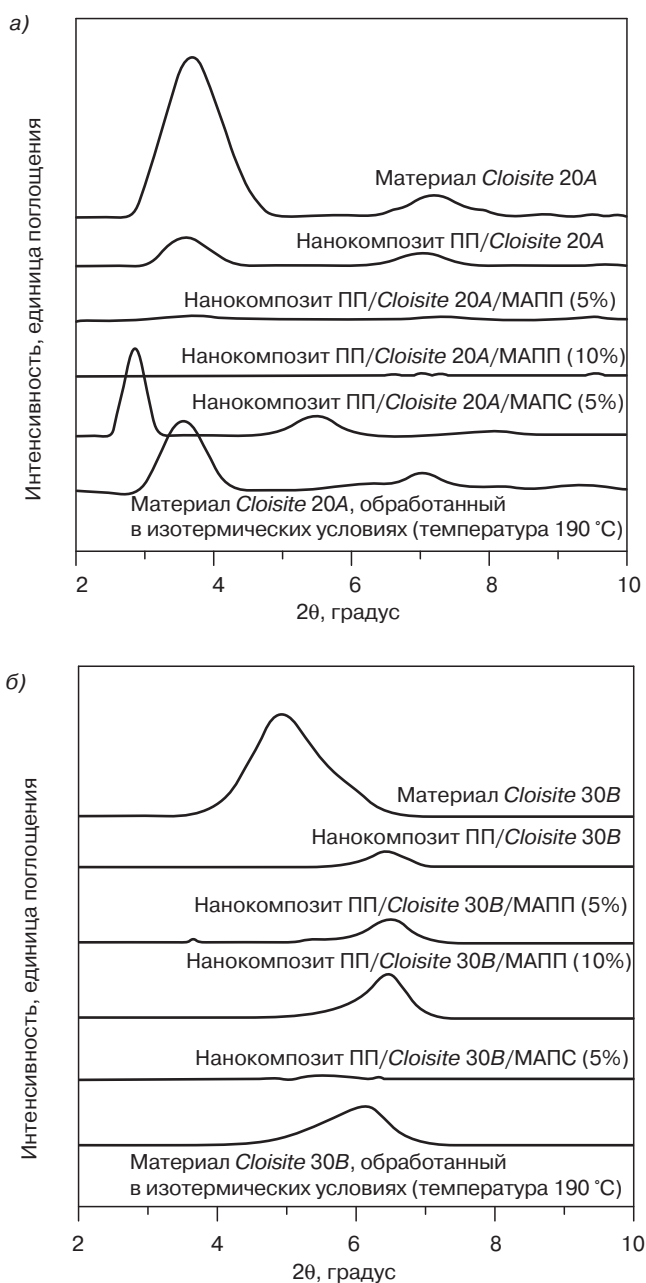


Рис. 14.9. Кривые РД, характерные для материала *Cloisite 20A* и наноккомпозитов на его основе (а), а также материала *Cloisite 30B* и наноккомпозитов на его основе (б), полученных методом компаундирования в расплаве при температуре 190 °C (заимствовано из литературы [67])

14.2.3. Наноккомпозиты на основе полиолефинов и вермикулита

Вермикулит (ВМТ) представляет собой гидратированный силикат на основе магния, железа и алюминия, состав которого определяется формулой $(\text{Mg,Fe,Al})_3[(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\text{M}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В нем содержатся частицы с высоким значением характеристического отношения, а также обладает кристаллической структурой, аналогичной структуре ММТ. Однако пласты ВМТ обладают намного большим по величине электростатическим зарядом по сравнению с пластинами ММТ, что объясняется тем, что в структуре ВМТ большее количество атомов Si заменяется атомами Al и Mg (табл. 14.1). ВМТ — очень распространенный материал, реализуемый во многих странах мира. Кроме того, ВМТ характеризуется относительно более низкой стоимостью по сравнению с ММТ. ВМТ очень широко используется в качестве сырьевого материала при производстве упаковки, изоляции чердачных этажей, структурообразователей для красок, огнестойких конструкций, а также многих других изделий. В этом отношении ВМТ является идеальным наполнителем, который может использоваться для армирования полимеров и получения материалов с заданными физическими и механическими характеристиками.

В литературе представлено гораздо меньше информации о методах синтеза, физических и механических характеристиках полимерных наноккомпозитов на основе ВМТ по сравнению с полимерными наноккомпозитами на основе ММТ. Тьенг и его сотрудники осуществили внедрение функциональных групп МА в прослойки между пластинами ВМТ, получив, таким образом, ВМТ с интеркаляционным МА (МABMT) [41]. При получении этого материала ученые предварительно обрабатывали ВМТ раствором соляной кислоты, после чего высушивали наполнитель при температуре 160 °С в течение ночи. Впоследствии была проведена реакция обработанного кислотой ВМТ и МА в присутствии уксусной кислоты, в результате чего образовалась органоглина. Из материаловедения известно, что при обработке глины соляной или серной кислотой определенной концентрации происходит извлечение (экстракция) катионов металлов кристаллической решетки слоев глины. Кислота способна активизировать глину за счет перевода ее в более кислотную форму (H^+). После этого наполнитель МABMT в работе смешивался с полиолефинами в расплаве, в результате чего и получались соответствующие наноккомпозиты. В этом случае функциональные группы МА выступали по отношению к полиолефиновой матрице в качестве модифицирующей добавки, а также в качестве агента, в котором осуществляется набухание вермикулита (силиката). Соответственно, за счет введения подобной добавки повышается вероятность равномерного распределения пластов ВМТ в полиолефиновой матрице [41–44]. На рис. 14.10, *а* и *б* показаны кривые РД, характерные для МABMT, полученные как при малоугловых, так и при широкоугловых испытаниях. Анализируя представленные кривые, можно сделать вывод о том, что на кривых, характерных для ВМТ, отсутствуют характеристические пики, что указывает на присутствие в материале эксфолированных структур. Подразумевается, что МА может относительно легко проникать в промежутки между слоями ВМТ, обработанного кислотой, поскольку растворитель (уксусная кислота) может выступать в качестве носителя для переноса МА в гидрофильные частицы ВМТ. Как показано на рис. 14.11, МА обладает плоской молекулярной структурой (наибольший размер структурного элемента составляет 5,126 Å). Кроме того, ученые доказали, что при введении избытка МА в ВМТ, обработанный кислотой, расстояние между слоями наполнителя в некоторой степени

увеличивается. Соответственно, наноккомпозиты на основе полиолефинов и ВМТ с интеркаляционной или эксфолиированной структурой могут быть получены в результате прямого смешения МАВМТ с полиолефинами в расплаве.

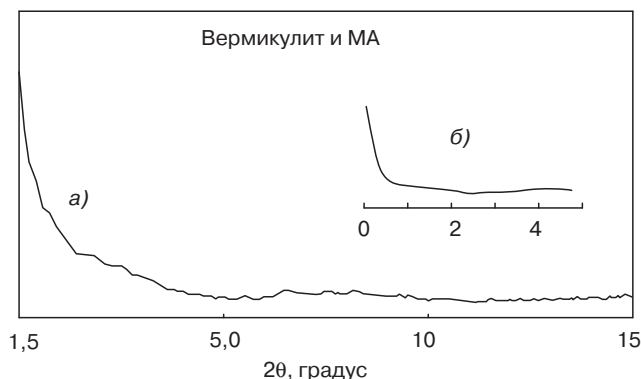


Рис. 14.10. Кривые дифракции рентгеновского излучения ВМТ, модифицированного МА, полученные при широкоуголовых (1,5°–15°) (а) и малоугловых (0°–5°) (б) испытаниях (заимствовано из литературы [41])

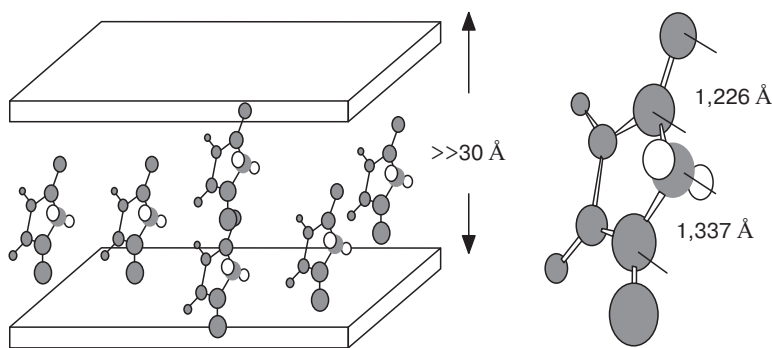


Рис. 14.11. Структуры МА с минимизированной энергией и МАВМТ (заимствовано из литературы [41])

На рис. 14.12 представлены кривые РД, характерные для наноккомпозитов на основе ПП и МАВМТ, полученных в результате прямого смешения МАВМТ и ПП в расплаве. Очевидно, что на указанных кривых дифракции не наблюдается пиков, что указывает на присутствие в материале эксфолиированной структуры. Однако анализируя микроснимок, полученный методом ПЭМ, можно заметить, что в материале одновременно содержатся и интеркаляционные, и эксфолиированные структуры — на микроснимках просматриваются как скопления пластов силикатов, так и эксфолиированные слои наполнителя (рис. 14.13). Очевидно, что при анализе материалов за счет использования только одного метода РД можно получить неадекватные результаты, а следовательно, неправильно охарактеризовать степень распределения слоев силикатов в полимерной

матрице. Микроснимки, полученные методом ПЭМ, предоставляют полезную информацию относительно морфологии и степени распределения отдельных пластов в эксфолиированных и интеркаляционных структурах. Очевидно, что неполярные молекулярные цепочки ПП могут довольно легко проникать в промежутки между слоями ВМТ, что существенно повышает равномерность распределения слоев ВМТ в ПП матрице. На рис. 14.14 представлена схематическая диаграмма процесса интеркаляции молекулярных цепочек ПП в промежутки между слоями МАВМТ.

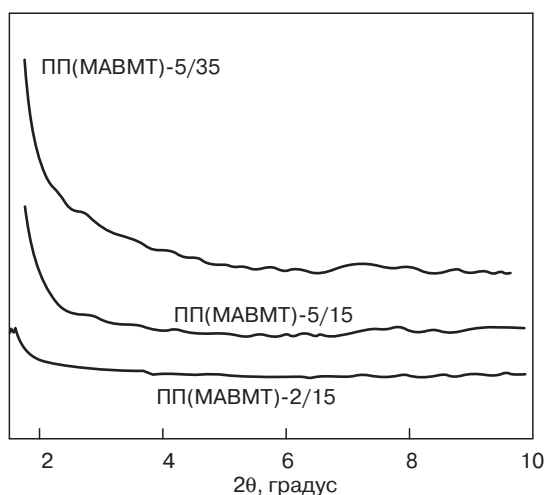


Рис. 14.12. Кривые РД, характерные для наноккомпозитов на основе ПП, армированных различным количеством (2% и 5%) МАВМТ. Наноккомпозиты были получены в результате компаундирования в расплаве при скорости вращения шнека 15 или 35 об/мин (заимствовано из литературы [41])

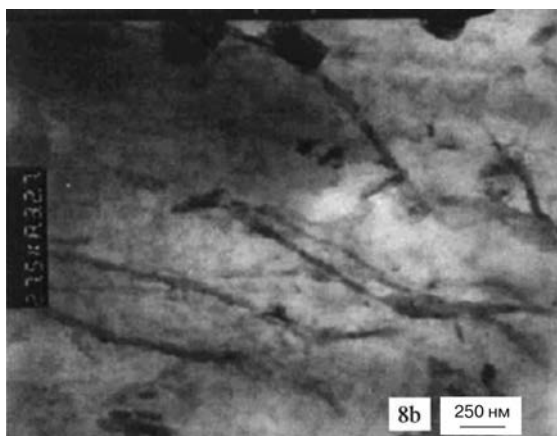


Рис. 14.13. Микроснимки, полученные методом ПЭМ, на которых продемонстрировано образование смесевой, комбинированной интеркаляционно-эксфолиированной структуры наноккомпозита на основе ПП, армированного 5% МА-ВМТ (заимствовано из литературы [41])

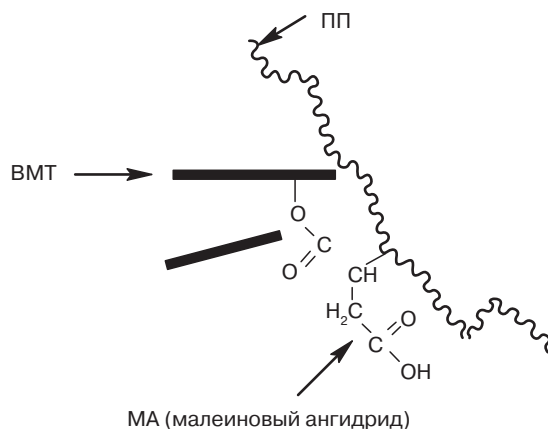


Рис. 14.14. Схематическая диаграмма процесса интеркаляции молекулярных цепочек ПП в промежутки между слоями МАВМТ (заимствовано из литературы [41])

В случае наноккомпозитов на основе ПЭ и ВМТ в диапазоне значений углов от $1,5^\circ$ до 10° не наблюдается характеристических пиков РД, что указывает на то, что слои ВМТ в полимерной матрице находятся в расслоенном состоянии (рис. 14.15). Кроме того, факт образования эксфолированных структур подтверждается микроснимками образцов композитов, полученными методом ПЭМ (рис. 14.16, *а* и *б*). Образование эксфолированных структур указывает на то, что цепочки ПЭ могут довольно легко проникать в промежутки между слоями ВМТ. Как было упомянуто ранее, результаты процесса интеркаляции полимера и глины в расплаве определяются сочетанием энтропийных и энтальпийных факторов. В результате проникновения полимерных цепочек в промежутки между слоями наполнителя общая энтропия системы в некоторой степени уменьшается. Подобное уменьшение должно компенсироваться увеличением конформационной степени свободы привитых цепочек ПАВ (в результате увеличения расстояния между слоями наполнителя). Энтальпия смешения может быть в необходимой степени скорректирована за счет повышения степени взаимодействия между полимером и глиной [54, 55]. Однако между полиолефинами и глиной вообще не возникает взаимодействия (из-за того, что материалы несовместимы), а следовательно, достаточно сложно добиться необходимой величины энтальпии смешения. Для увеличения степени взаимодействия между молекулярными цепочками полиолефинов и ВМТ на поверхность ВМТ зачастую прививается МА. В результате этого с термодинамической точки зрения проникновение цепочек полиолефинов в промежутки между слоями ВМТ становится более выгодным.

14.2.4. Влияние на свойства композитов введенных в их состав эластомеров

Хорошо известно, что при введении в полимеры филлосиликатов наблюдается значительное уменьшение пластичности (при растяжении) и ударной вязкости материалов. Тем не менее, пока ученым не удалось полностью объяснить основные причины

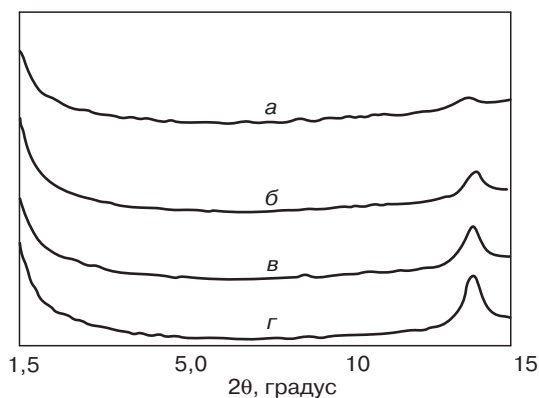


Рис. 14.15. Кривые РД, характерные для нанокomпозитов ПЭ/ВМТ (2%) (а), ПЭ/ВМТ (4%) (б), ПЭ/ВМТ (6%) (в) и ПЭ/ВМТ (8%) (г) (заимствовано из литературы [43])

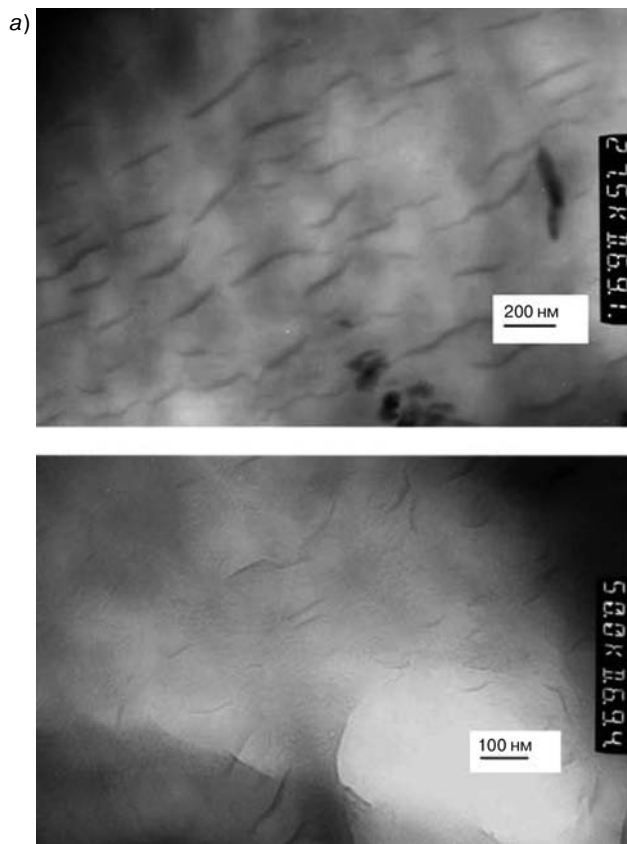


Рис. 14.16. Микроснимки, полученные методом ПЭМ, характерные для нанокomпозита ПЭ/ВМТ (4%), на которых просматривается эксфолированная структура (а), а также увеличенное изображение, по которому можно судить о равномерности распределения отдельных слоев ВМТ (б) (заимствовано из литературы [43])

подобного явления. Основным способом повышения сниженной пластичности и ударной вязкости является введение в состав нанокompозитов на основе полимеров и глины эластомеров или других модификаторов ударной вязкости [42, 46–53]. Таким образом, очень важно детальнее изучить и понять влияние эластомера на микроструктуру получаемых полимерных нанокompозитов на основе глины, при различных параметрах технологического процесса. Май и его сотрудники доказали, что последовательность введения компонентов при смешении оказывает влияние на степень распределения слоев глины в нанокompозитах на основе ПА-6,6, модифицированных эластомерами. На основании результатов, полученных методом ПЭМ, ученые также доказали, что слои глины могут распределяться как в ПА-6,6 матрице, так и в эластомерной фазе СЭБС, либо в обеих фазах (ПА-6,6 и СЭБС), в зависимости от последовательности введения компонентов при смешении. Ученым удалось доказать, что наилучшей микроструктурой, а следовательно, прочностью и другими механическими характеристиками, обладают образцы материалов, в которых частицы органоглины в максимальной степени эксфолиированы и распределены в ПА-6,6 матрице, а не образцы материалов, в которых наполнитель распределен, в основном, в МАСЭБС фазе [49]. Ли и Геттлер детально изучили влияние последовательности введения смешиваемых компонентов при осуществлении процессов компаундирования в расплаве на механические свойства нанокompозитов на основе ПП, в которые было введено от 30 %масс. до 70 %масс. СКЭПД (тройной сополимер этилена, пропилена и диена) [68]. Ученым удалось доказать, что модуль упругости при растяжении, характерный для подобных нанокompозитов, имеет несколько большее значение в случае селективного распределения слоев глины в непрерывной ПП матрице. Мехта и его сотрудники изучили микроструктуру и механические свойства нанокompозитов на основе полиолефиновых термоэластопластов и глины с содержанием наполнителя от 0,6 %масс. до 6,7 %масс. [69]. Коммерческая марка использованного полиолефинового термоэластопласта представляла собой смесь 70 %масс. изотактического ПП и 30 %масс. СКЭП (каучукоподобный сополимер этилена и пропилена). В результате исследований образцов материалов методом ПЭМ ученым удалось доказать, что органоглина (материал *Cloisite 20A*) распределяется внутри ПП матрицы и на границе раздела ПП и СКЭП в виде скоплений слоев толщиной 10–50 нм; в каждом подобном скоплении насчитывается примерно 5–25 пластов глины. Кроме того, при увеличении содержания глины от 0,6 до 5,6 %масс. частицы СКЭП начинают распадаться на более мелкие домены (рис. 14.17). Уменьшение размеров доменов СКЭП при увеличении содержания в материале глины в более явном виде продемонстрировано в форме микроснимков, полученных методом атомно-силовой микроскопии (рис. 14.18, *a–d*).

За последние несколько десятилетий модифицированные эластомерами ПП или полиолефиновые термоэластопласты, а также нанокompозиты на основе этих полимеров, армированные такими наполнителями, как тальк, стали довольно привлекательными с технологической точки зрения в качестве материалов, которые потенциально могут использоваться при изготовлении элементов внутренней и наружной отделки автомобилей. Наиболее часто ученые исследуют такие типы эластомеров, как СКЭП, СКЭПД и полиэтиленоктан (ПОЭ). Содержание эластомерного компонента в полиолефиновом термоэластопласте может составлять от 30 до 70 %масс. Для получения материалов с необходимыми механическими характеристиками в матрицу полиолефинового

термоэластопласта зачастую вводится более 20 %масс. талька. При введении в материал слишком большого количества наполнителя может ухудшаться перерабатываемость композита, а также может повышаться степень абразивного изнашивания перерабатывающего оборудования. По сравнению с обычными полиолефиновыми композициями, наноккомпозиты на основе полиолефиновых термоэластопластов обладают определенными преимуществами, такими как более низкая плотность, повышенная размерная стойкость, улучшенное качество внешней поверхности (в изделиях), повышенная стойкость к образованию трещин, повышенные механические характеристики и т. д. [51, 68–73]. В связи с этим компании *General Motors*, *Basell* и *Southern Clay Products* провели ряд совместных исследований, направленных на разработку наноккомпозита на основе полиолефинового термоэластопласта, который можно было бы использовать при изготовлении порогов минивэнов *GMC Safari* и *Chevrolet Astro* 2002 года выпуска [74, 75].

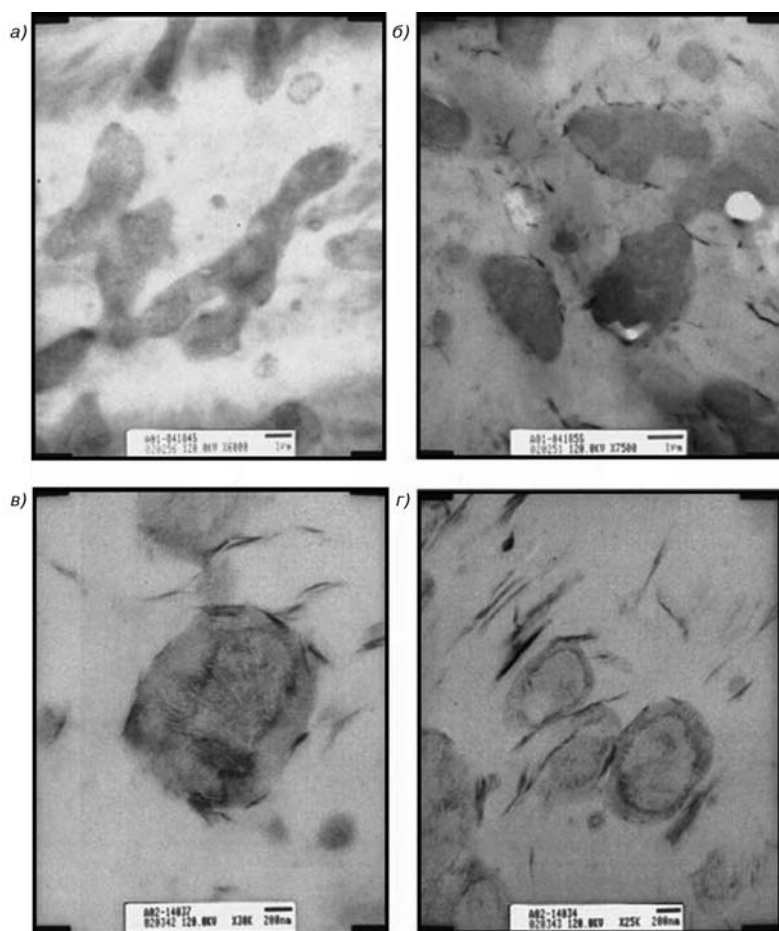


Рис. 14.17. Полученные методом ПЭМ микроснимки наноккомпозитов на основе полиолефиновых термоэластопластов, содержащих 0 %масс. (а), 0,6 %масс. (б), 2,3 %масс. (в) и 5,6 %масс. (г) глины (заимствовано из литературы [69])

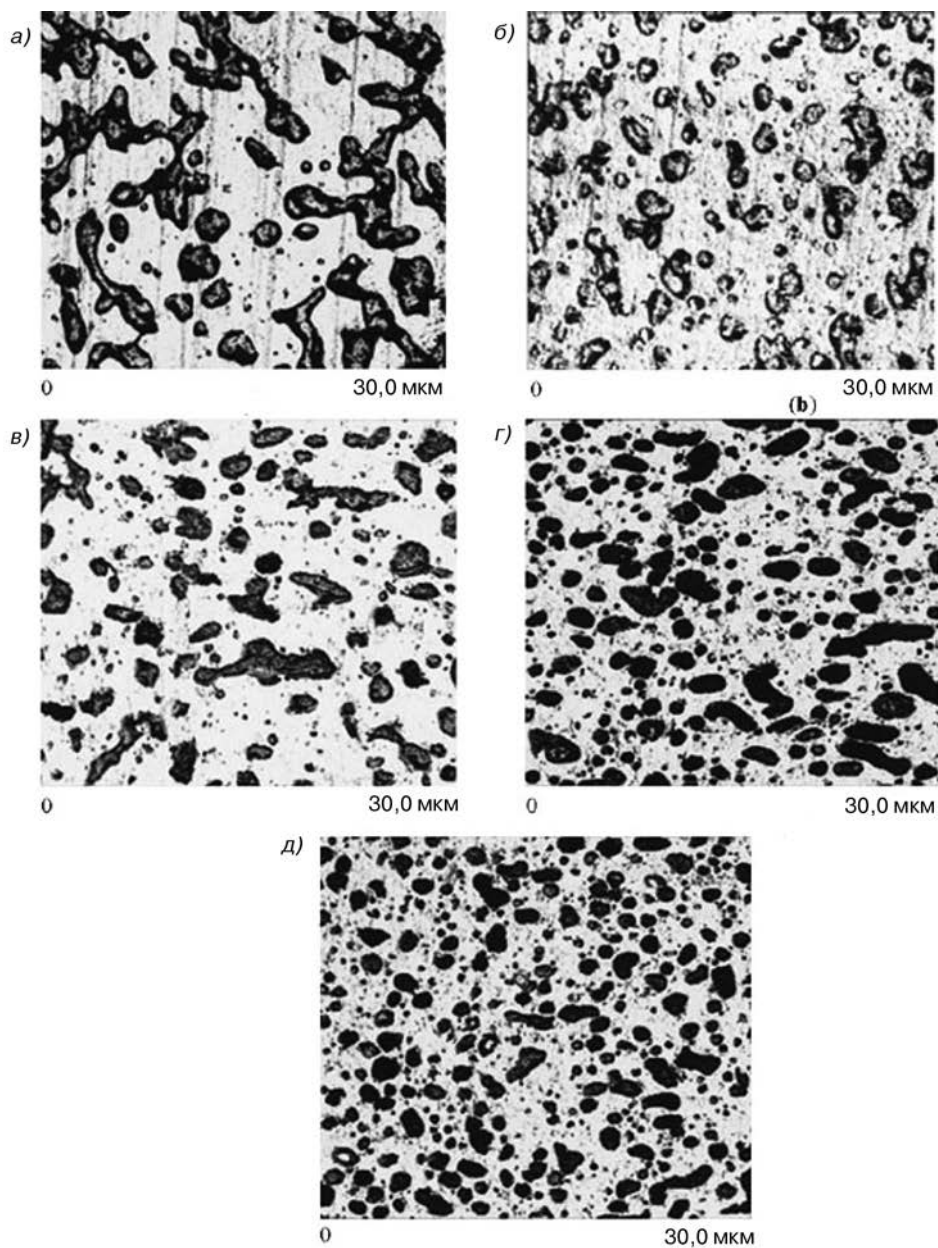


Рис. 14.18. Полученные методом атомно-силовой микроскопии микроснимки нанокompозитов на основе полиолефиновых термоэластопластов, содержащих 0 %масс. (а), 0,6 %масс. (б), 2,3 %масс. (в), 3,3 %масс. (г) и 5,6 %масс. (д) глины (заимствовано из литературы [69])

Совсем недавно Тьенг и его сотрудники доказали, что наличие в материале органофункционализированного ММТ стимулирует образование в ПП (в присутствии

малеинизированного эластомера СЭБС) кристаллических структур β -формы [46]. Моноклинная α -форма ПП является наиболее устойчивой кристаллической структурой в изотактическом ПП. При кристаллизации материала в нем время от времени могут образовываться кристаллы β -формы, однако содержание таких структур в ПП незначительно. Степень образования в ПП кристаллов β -формы определяется условиями процесса кристаллизации или наличием в системе специальных нуклеирующих агентов или других добавок, таких как хинокридоновые красители, трифенодитиазин, пимелиновая кислота или карбонат кальция [76, 77]. Общеизвестно, что за счет введения в материал ММТ происходят значительные структурные изменения в полярных полиамидах (например, увеличивается степень образования γ -формы ПА-6), однако не в неполярном ПП. Тьенг и его сотрудники определили, что органофункционализированный ММТ повышает степень образования β -формы в наноккомпозитах на основе ПП и подобного наполнителя, однако только в присутствии эластомерного СЭБС. В случае полиамидов введение в материал слоев силикатов приводит к разрушению упорядоченной структуры α -фазы (которая удерживается в стабильном состоянии за счет водородных связей), в результате чего увеличивается степень образования γ -кристаллической структуры [46, 78, 79].

На рис. 14.19 представлены кривые РД, характерные для исходного ПП и наноккомпозитов на основе ПП и органофункционализированного ММТ, в которых содержится различное количество малеинизированного эластомерного СЭБС. Кроме того, для сравнения представлены также кривые дифракции рентгеновского излучения, характерные для смесей ПП и МАСЭБС (кривые б и д). На кривых, характерных для исходного ПП и наноккомпозитов на основе ПП, МАСЭБС и органофункционализированного ММТ, наблюдается пять характеристических пиков, относящихся к α -форме ПП, при $2\theta = 14,1^\circ, 16,9^\circ, 18,5^\circ, 21,3^\circ$ и $21,8^\circ$ соответственно. Однако следует отметить, что на кривых РД в образцах наноккомпозита ПП/

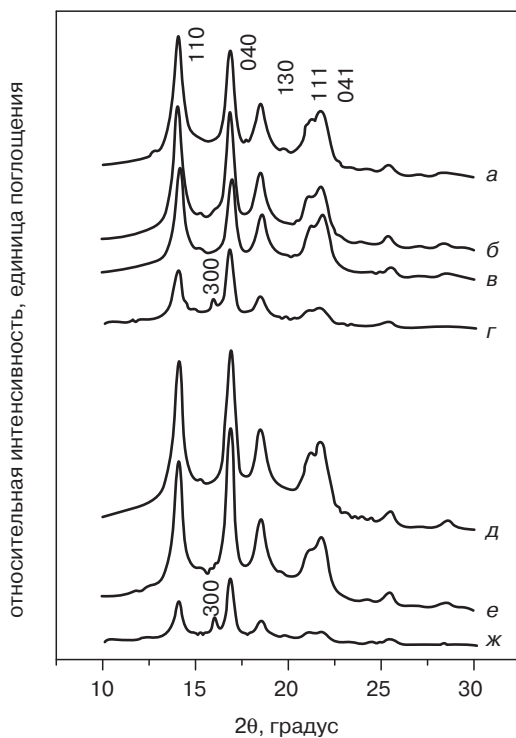


Рис. 14.19. Кривые РД, характерные для ПП, смесей ПП и МАСЭБС, а также наноккомпозитов на основе ПП и ММТ: ПП (а), ПП/МАСЭБС (5%) (б), ПП/МАСЭБС (5%)/органофункционализированный ММТ (2%) (в), ПП/МАСЭБС (5%)/органофункционализированный ММТ (4%) (г), ПП/МАСЭБС (15%) (д), ПП/МАСЭБС (15%)/органофункционализированный ММТ (2%) (е) и ПП/МАСЭБС (15%)/органофункционализированный ММТ (4%) (ж) (заимствовано из литературы [46])

МАСЭБС/органомодифицированный ММТ (4%) наблюдается другой четкий пик в области $2\theta = 16,0^\circ$, который характерен для плоскости кристалла (300) β -формы ПП. За счет введения в ПП матрицу большого количества органомодифицированного ММТ в некоторой степени повышается степень образования кристаллических структур β -формы.

Полиморфные структуры ПП и наноккомпозитов на его основе, модифицированных эластомерами, могут анализироваться по кривым РД (а именно по значениям коэффициента K). Относительное содержание β -формы (коэффициент K) можно определить, воспользовавшись следующим уравнением [77, 80]:

$$K = I_{\beta} / (I_{110} + I_{040} + I_{130} + I_{\beta}), \quad (14.1)$$

где I_{β} — интегрированная площадь под пиком дифракции (300) β -формы ПП; I_{110} , I_{040} и I_{130} — значения интегрированной площади под пиками дифракции (110), (040) и (130) α -формы ПП соответственно.

Пик, характерный для аморфного ПП, обычно располагается в области $2\theta = 16,30^\circ$. Предполагается, что форма пиков дифракции соответствует форме кривой Гаусса–Лоренца, а для получения кривых на основании экспериментальных данных может использоваться метод подбора кривых как для кристаллической, так и для аморфной фазы. На рис. 14.20 представлен пример подбора кривых для пиков дифракции исходного ПП и наноккомпозита ПП/МАСЭБС (15%)/органомодифицированный ММТ (4%). Рассчитанные значения коэффициента K для наноккомпозитов ПП/МАСЭБС ($x\%$)/органомодифицированный ММТ (4%) перечислены в табл. 14.2. В таблице показано, что значения K , характерные для наноккомпозитов, увеличиваются при увеличении содержания в материале МАСЭБС, то есть эластомерная фаза стимулирует образование β -формы ПП в наноккомпозите ПП/МАСЭБС ($x\%$)/органомодифицированный ММТ (4%). Стоит также отметить, что в образцах смесей ПП/МАСЭБС полностью отсутствуют кристаллические структуры β -формы. Предполагается, что синергетический эффект, обеспечиваемый за счет одновременного введения органомодифицированного ММТ и МАСЭБС, повышает скорость образования в наноккомпозитах кристаллических структур ПП β -формы. Молекулярные цепочки малеинизированного эластомерного СЭБС и ПП могут проникать в промежутки между слоями органомодифицированного ММТ, что подтверждается смещением основного пика (001) РД (который первоначально располагался в области $2\theta = 4,68^\circ$) в область более низких значений углов ($2\theta = \sim 2,2^\circ$). Подобное изменение свидетельствует о том, что расстояние между слоями наполнителя увеличивается с 1,88 нм примерно до 3,90 нм [47].

Таблица 14.2. Относительное количество β -формы ПП (значение коэффициента K) в наноккомпозитах на основе ПП и органомодифицированного ММТ (содержание наполнителя 4%), содержащих различное количество МАСЭБС (заимствовано из литературы [46])

Содержание МАСЭБС, %	5	10	15	20
Значение коэффициента K , %	2,33	3,33	5,23	6

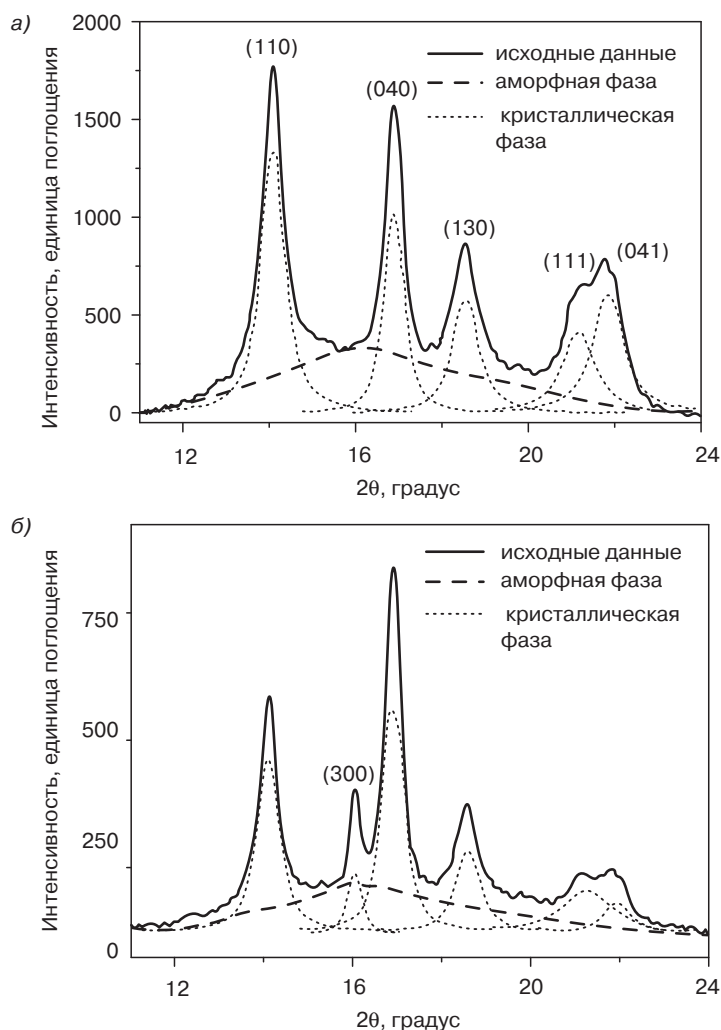


Рис. 14.20. Кривые дифракции РД, характерные для ПП (а) и наноккомпозита ПП/МАСЭБС (15%)/органомодифицированный ММТ (4%) (б). Для получения пиков дифракции в кристаллической и аморфной фазе ПП в работе был использован метод подбора кривых (заимствовано из литературы [46])

14.3. Механические свойства

При введении в полимеры органоглины обычно наблюдается одновременное увеличение жесткости и прочности при растяжении материала. Подобное увеличение обычно проявляется в большей степени при использовании традиционных наполнителей. Однако следует отметить, что при увеличении содержания в композите глины обычно уменьшается пластичность при растяжении и ударная вязкость полимерных

материалов. Таким образом, полимерные нанокompозиты на основе силикатов, содержащие большое количество наполнителя, обычно разрушаются по хрупкому механизму. Предполагается, что в результате ограничения подвижности полимерных цепочек, проникающих в промежутки между слоями силикатов, частично улучшается жесткость и прочность при растяжении материала, однако при этом уменьшается пластичность при растяжении и ударная вязкость композита. Кроме того, в полимерных матрицах нанокompозитов на основе глины затрудняется образование трещин.

Предполагается, что наличие в образцах для механических испытаний надрезов приводит к тому, что в образце формируется трехмерное напряженное состояние, а также довольно резкий градиент внутренних напряжений, который иногда упоминается как чувствительность к надрезу. В результате надреза в образце формируется трехмерное напряженное состояние, в результате чего вблизи вершины трещины образуется зона пластической деформации. В случае обычных полимерных композитов, армированных рублеными (короткими) волокнами, в зоне пластической деформации вблизи вершины трещины происходят такие процессы, как соединение волокон, разрушение волокон, разделение и выдавливание компонентов, а также деформация полимерной матрицы в виде образования трещин и течения под действием сдвиговых напряжений [81]. В случае полимерных нанокompозитов на основе глины нанослой силикатов имеют намного меньшие размеры по сравнению с размерами зоны пластической деформации вблизи вершины трещины, а частицы наполнителя оказывают незначительное влияние на процессы, происходящие в области вершины трещины, такие как отклонение трещины, захват трещины, а также соединение компонентов. Соответственно, при увеличении содержания в полимерной матрице силикатов возможность возникновения в ней трещин в некоторой степени снижается [82]. Йи и его сотрудники в недавнем прошлом доказали, что отдельные эксфолиированные слои глины в нанокompозитах на основе глины и эпоксидной смолы очень эффективно снижают скорость распространения трещин в полимерной матрице [83]. Нанокompозиты на основе глины и эпоксидной смолы с высоким содержанием эксфолиированных слоев наполнителя были получены учеными с помощью так называемого процесса компаундирования в жидкой среде. Результаты, полученные методом ПЭМ, также указывают на то, что большинство микротрещин возникает между слоями наполнителя, а сами слои глины могут в некоторой степени отклонять направление распространения трещин. Формирование крупных микротрещин, а также увеличение площади поверхности разрушения вследствие изменения направления распространения трещины приводит к увеличению жесткости нанокompозитов на основе глины и эпоксидной смолы. С другой стороны, нанокompозиты на основе глины и эпоксидной смолы, получаемые традиционным способом, обладают более низким сопротивлением к образованию трещин, что объясняется плохим качеством распределения пластов глины в эпоксидной матрице.

На рис. 14.21 представлены зависимости, характеризующие изменение сопротивления образованию трещин при изменении содержания глины (ММТ) в нанокompозитах на основе глины и эпоксидной смолы, полученных различными методами. Очевидно, что нанокompозиты на основе глины и эпоксидной смолы с высоким содержанием эксфолиированных структур обладают более высоким сопротивлением к образованию трещин по сравнению с исходной эпоксидной смолой, по крайней мере, образцы, содержащие 2,5 % масс. глины.

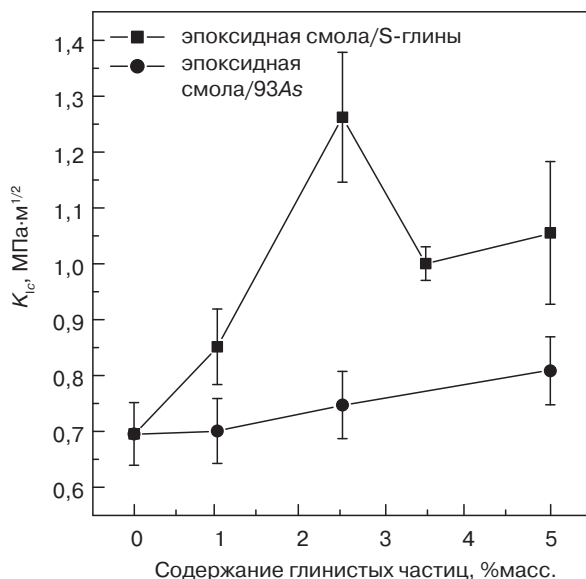


Рис. 14.21. Зависимость сопротивления к образованию трещин от содержания глины для высоко эксфолиированных (■) и недостаточно интеркаляционных (●) наноккомпозитов на основе глины и эпоксидной смолы (заимствовано из литературы [83])

Из представленного выше описания можно сделать вывод о том, что степень увеличения предела прочности при растяжении наноккомпозитов в значительной степени зависит от степени распределения частиц силикатов в полимерной матрице в виде интеркаляционных или эксфолиированных пластов. Степень эксфолиирования органоглины в значительной степени зависит от параметров процесса смешения и структуры органоглины. Варлот и его сотрудники продемонстрировали, что эксфолиированные наноккомпозиты на основе ПА-6 и ММТ обладают более высокими значениями предела прочности при растяжении, однако более низкими значениями относительного удлинения при разрыве по сравнению с интеркаляционными образцами, содержащими такое же количество ММТ [84]. Таким образом, за счет оптимизации параметров процесса переработки и более тщательного подбора необходимых органических модификаторов и компатибилизаторов можно добиться улучшения взаимодействия компонентов в полимерных наноккомпозитах на основе глины. Это — одно из важнейших условий для улучшения механических характеристик композитов.

На рис. 14.22, *а* и *б* представлены зависимости, которые описывают влияние содержания глины на значения таких показателей свойств наноккомпозитов на основе малеинизированного ПЭ и глины, обладающих интеркаляционной структурой, как предел прочности при растяжении, модуль упругости и пластичность. При увеличении содержания глины наблюдается увеличение предела прочности при растяжении и модуля упругости, но уменьшение относительного удлинения при разрыве материала [33]. Аналогичные результаты описаны также в работах других ученых [85]. Структура органоимодифицированной глины также оказывает значительное влияние на значение предела прочности при растяжении и жесткости наноккомпозитов.

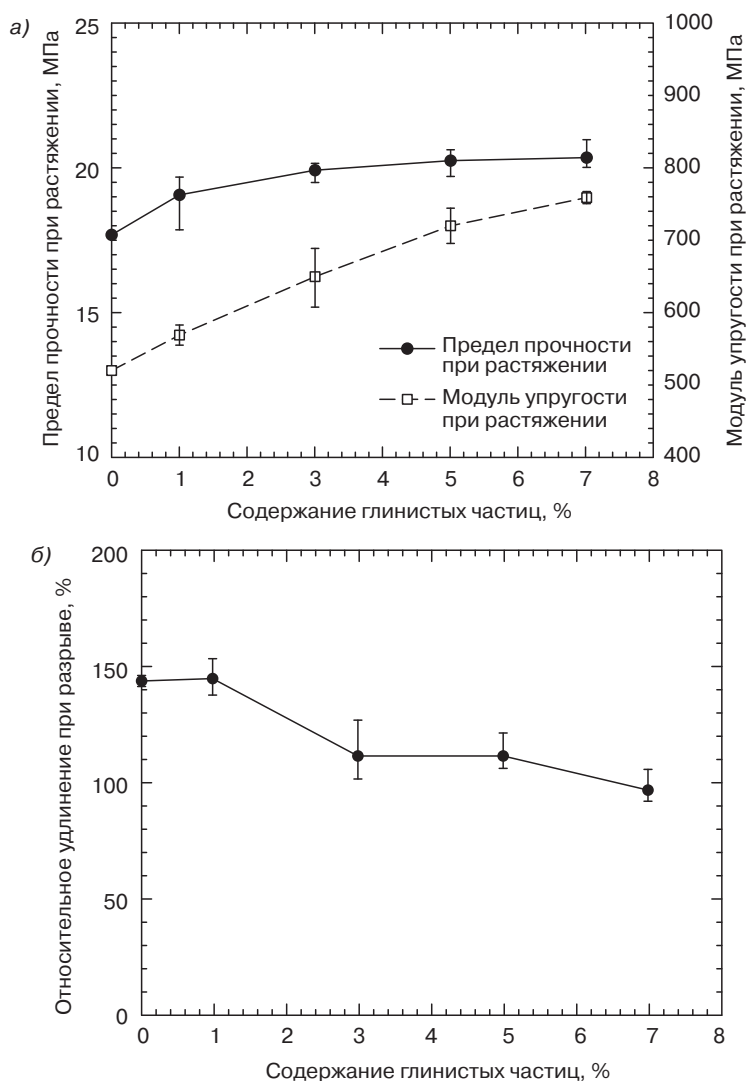


Рис. 14.22. Механические свойства при растяжении нанокомпозитов на основе МАПЭ и глины: зависимость модуля упругости и предела прочности (а), а также относительного удлинения при разрыве (б) от содержания глины в материале (заимствовано из литературы [33])

На рис. 14.23 представлена зависимость, описывающая влияние содержания глины и количества алкильных заместителей в катионах аммония (использованных при получении органоглины) на механические свойства при растяжении нанокомпозитов на основе ЛПЭНП и глины, содержащих и не содержащих в своем составе компатибилизатор МАЛПЭНП [18]. Органоглина (материал *Cloisite 20A*) характеризуется наличием двух алкильных заместителей ($M_2(ГЖ)_2$). Подобный наполнитель намного лучше распределяется в полимерных материалах по сравнению с органоглиной $M_3(ГЖ)_1$, а поэтому

наноккомпозиты на основе глины $M_2(ГЖ)_2$ обладают более высокими механическими характеристиками по сравнению с наноккомпозитами на основе глины $M_3(ГЖ)_1$. Кроме того, компатибилизатор МАЛПЭНП также оказывает значительное влияние на степень распределения материала *Cloisite 20A* в полимерной матрице. В результате исследования материалов методом ПЭМ было выявлено, что наноккомпозиты на основе ЛПЭНП и *Cloisite 20A*, в которые не был добавлен компатибилизатор МАЛПЭНП ($\alpha = 0$), содержат, в основном, нерасслоенные тактоиды глины. Наноккомпозиты, содержащие одинаковое количество МАЛПЭНП и органоглины ($\alpha = 1$), содержат как отдельные распределенные слои силикатов, так и нерасслоенные частички глины [18].

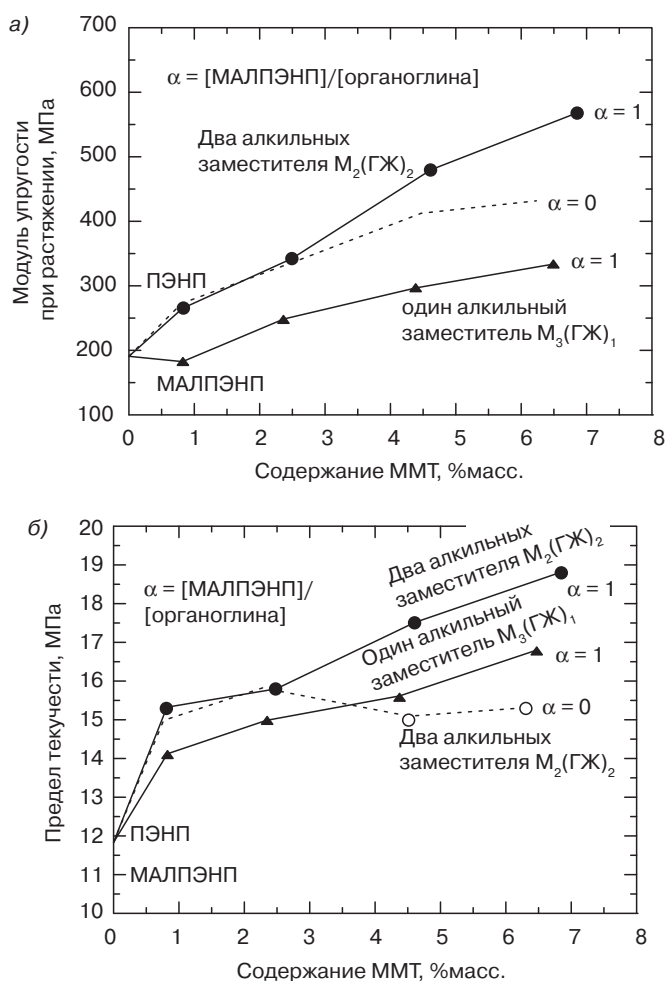


Рис. 14.23. Влияние содержания ММТ и количества алкильных заместителей в катионе аммония (использованном при получении органоглины) на модуль упругости (а) и предел текучести (б) наноккомпозитов на основе ЛПЭНП и глины, содержащих и не содержащих в своем составе компатибилизатора МАЛПЭНП (заимствовано из литературы [18])

Малхаунт и его сотрудники [86] для наноккомпозитов на основе ПП и глины исследовали влияние длины алкильных заместителей в алкиламинах, а именно бутила (C_4), гексила (C_6), октила (C_8), додецила (C_{12}), гексадецила (C_{16}) и октадецила (C_{18}), а также типа компатибилизаторов на механические свойства при растяжении наноккомпозитов. В качестве глины ученые использовали синтетический силикат (натриевая фторсодержащая слюда). Наполнитель вводился в композиции в количестве 5 и 10 %масс. При наличии в композите компатибилизатора МАПП (содержание МА 4,2%) для образования наноккомпозита необходимо, чтобы длина цепочки алкильного заместителя составляла, как минимум, восемь атомов углерода. Было определено, что лишь наноккомпозиты, содержащие 10 %масс. фторсодержащей слюды, модифицированной C_{16} -амином, а также 20 %масс. компатибилизатора МАПП, обладают высокими значениями предела текучести (44 МПа) и модуля упругости Юнга (3,46 ГПа). Совсем недавно Модести и его сотрудники [57] детально изучили влияние параметров процесса переработки и введения компатибилизатора МАПП на механические свойства при растяжении наноккомпозитов на основе ПП и глины (материал *Dellite 72T*) (рис. 14.24). Ученым удалось доказать, что эксфолирование глины достигается за счет введения в материал компатибилизатора МАПП и использования таких параметров процесса переработки, при которых в материале возникают значительные сдвиговые напряжения. При низком значении температуры материального цилиндра и высокой скорости вращения шнека достигаются оптимальные параметры процесса переработки, что позволяет максимизировать величину сдвиговых напряжений, возникающих в массе полимера.

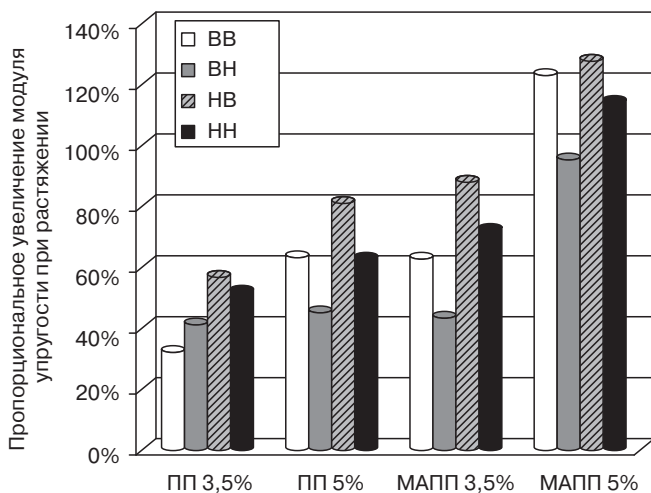


Рис. 14.24. Пропорциональное увеличение модуля упругости при растяжении наноккомпозитов на основе ПП и глины, не содержащих и содержащих компатибилизатор (МА), армированных 3,5 и 5 %масс. органоглины (материал *Dellite 72T*) по отношению к исходному ПП. Первый символ в условном обозначении соответствует величине температуры материального цилиндра, а второй символ — величине скорости вращения шнека. В — высокая, Н — низкая (заимствовано из литературы [57])

В другой работе Тьенг и его сотрудники [41] также доказали, что увеличение скорости вращения шнека оказывает благоприятное влияние на степень расслоения ВМТ, а также положительно сказывается на механических свойствах наноккомпозитов на основе ПП и МАВМТ, таких как динамический модуль упругости, предел прочности при растяжении и жесткость (рис. 14.25). Анализируя кривые, представленные на рис. 14.25, можно сделать вывод о том, что величина динамического модуля упругости, характерная для наноккомпозитов на основе ПП и МАВМТ, существенно повышается при увеличении содержания в материале вермикулита и увеличении скорости вращения шнека (при температуре 25 °С).

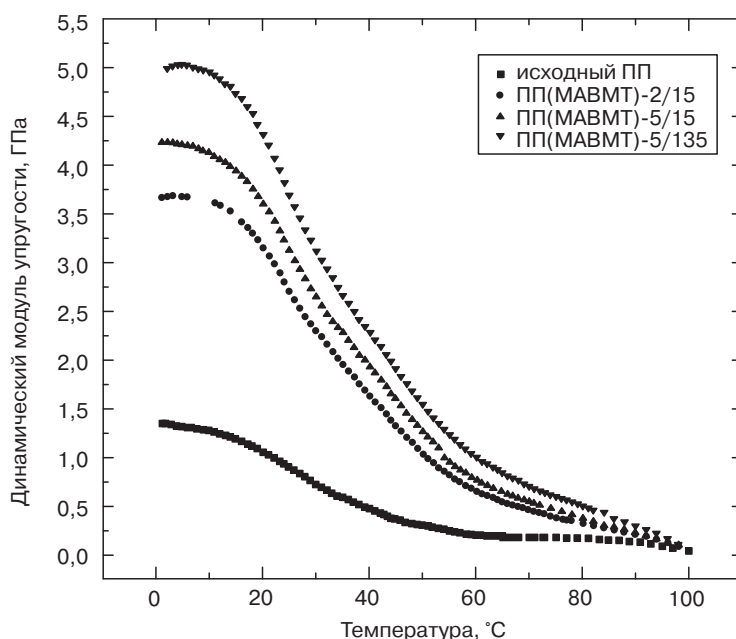


Рис. 14.25. Зависимость динамического модуля упругости от температуры для исходного ПП и наноккомпозитов ПП/МАВМТ x/y (x — массовая доля МАВМТ в наноккомпозите, y — скорость вращения шнека в смесителе *Brabender Plasticorder*, об/мин (заимствовано из литературы [41])

Хрупкое разрушение композиционных материалов может приводить к полному разрушению структурных компонентов при их эксплуатации. Довольно низкая пластичность при растяжении наноккомпозитов на основе полиолефинов и силикатов может в некоторой степени улучшаться за счет введения в состав материала подходящего модификатора ударной вязкости. В литературе представлены данные о том, что при введении в материалы модификаторов ударной вязкости может существенно изменяться напряженное состояние полимера в изделии при его нагружении, а также существенно повышаться степень пластической деформации полимеров по таким механизмам, как множественное растрескивание, кавитация и течение под

действием сдвиговых напряжений [87, 88]. Частицы эластомера могут выступать в качестве концентраторов напряжений, поэтому повышается вероятность возникновения трещин или внутренней кавитации, в результате чего в некоторой степени изменяется (снижается) трехмерное напряженное состояние в области вершины трещины. Интенсивная кавитация под действием частиц эластомеров, а также множественное растрескивание может приводить к текучести полимерной матрицы при сдвиге. Улучшение стойкости к хрупкому разрушению смесей ПЭ и ПП является следствием введения в них эластомеров. Подобное явление объясняется тем, что при введении частиц эластомеров в материалах начинают более активно происходить процессы кавитации, а последние повышают интенсивность процессов течения полимерной матрицы под действием сдвиговых напряжений [89, 90]. Поэтому такие параметры как фазная структура, тип, размер, расстояние между частицами эластомера, а также степень межфазной адгезии между модификатором и полимерной матрицей играют огромную роль в механизме повышения стойкости материала к хрупкому разрушению. Для повышения стойкости к хрупкому разрушению и прочности полиолефинов обычно используются такие эластомеры, как МАСЭБС, СКЭП и СКЭПД (тройной сополимер этилена, пропилена и диена). Кроме того, ученым удалось доказать, что такие модификаторы ударной вязкости, как МАСЭБС [42, 47, 91], блок-сополимер стирол-бутадиен-стирол (СБС, СКС) [92] и ПОЭ [51, 52], позволяют довольно эффективно повышать пластичность при растяжении и ударную вязкость нанокompозитов на основе ПП и глины. При использовании первого из указанных модификаторов на практике удастся добиться довольно высокой совместимости МАСЭБС и ПП, поскольку химическая структура ПП напоминает структуру центрального блока МАСЭБС, т. е. сополимерного блока этилен-бутилен (ЭБ). ПОЭ является более новым типом модификаторов ударной вязкости, он был разработан специалистами компании *Dow Chemical Company* с использованием металлоценовых катализаторов. Узкий состав и молекулярно-массовое распределение, характерные для этого сополимера, позволяют в некоторой степени улучшать реологические характеристики композитов. Последнее позволяет повышать скорость смешения и расширять параметры процесса компаундирования с ПП по сравнению со случаями использования СКЭП и СКЭПД [93].

В табл. 14.3 представлено влияние введения малеинизированного СЭБС на величину предела прочности при растяжении, жесткости, относительного удлинения при разрыве, а также динамического модуля упругости нанокompозита на основе ПП и МАВМТ (содержание наполнителя 4%) [42]. Очевидно, что указанный нанокompозит обладает высокими значениями предела прочности при растяжении и жесткости, а также динамического модуля упругости. Кроме того, ученые определили, что пластичность при растяжении данного композита, а именно величина относительного удлинения при разрыве, за счет введения 4% МАВМТ уменьшается примерно на 90,3% по сравнению с исходным ПП. При введении в нанокompозит на основе ПП и МАВМТ (содержание наполнителя 4%) 5% малеинизированного СЭБС величина относительного удлинения при разрыве увеличивается с 12,8 до 88,4%. Пластичность при растяжении может дополнительно улучшаться за счет увеличения содержания эластомера в материале, однако в этом случае наблюдается существенное уменьшение значений предела прочности при растяжении и жесткости

композита. С практической точки зрения полимерные наноккомпозиты на основе силикатов должны обладать высокими значениями предела прочности при растяжении и повышенной пластичностью. Именно поэтому для наноккомпозитов на основе ПП и МАВМТ необходимо подобрать оптимальное соотношение значений предела прочности при растяжении и пластичности за счет регулирования содержания эластомера в материале.

Таблица 14.3. Механические свойства при растяжении ПП и наноккомпозитов на основе ПП и МАВМТ (содержание наполнителя 4%), модифицированных эластомером МАСЭБС (заимствовано из литературы [42])

Образец	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Динамический модуль упругости ¹ , ГПа
Исходный ПП	28,1	0,844	132	1,08
Наноккомпозит ПП/МАВМТ (4%)	36,3	1,208	12,8	3,02
Наноккомпозит (95% ПП и 5% МАСЭБС)/МАВМТ (4%)	32,5	0,794	88,4	1,62
Наноккомпозит (95% ПП и 10% МАСЭБС)/МАВМТ (4%)	29,9	0,723	127	1,53
Наноккомпозит (95% ПП и 15% МАСЭБС)/МАВМТ (4%)	28,1	0,682	168	1,42
Наноккомпозит (95% ПП и 20% СЭБС-пр-МА)/МАВМТ (4%)	26,6	0,618	231	1,18

¹ Значение определено в результате исследования образца методом динамического механического анализа при температуре 25 °С

На рис. 14.26 представлена кривая, которая описывает, каким образом можно существенно улучшить величину ударной вязкости по Изоду наноккомпозита на основе ПП и МАВМТ (содержание наполнителя 4%) за счет введения в материал модификатора ударной вязкости. За счет введения модификатора МАСЭБС можно преобразовать жесткий композит ПП/МАВМТ (4%) в более прочный и стойкий к хрупкому разрушению наноккомпозит. Аналогичные результаты (рис. 14.27, *а–в*) были получены и другими учеными, которые доказали, что при введении малеинизированного модификатора повышаются значения модуля упругости Юнга, предела прочности при растяжении и ударной вязкости, характерные для наноккомпозитов на основе ПП и ММТ с содержанием наполнителя 2 или 4%. Для сравнения, на рис. 14.28, *а–в* представлены кривые, описывающие изменение значений модуля упругости Юнга, предела прочности при растяжении и ударной вязкости ПП при введении в него различного количества МАСЭБС.

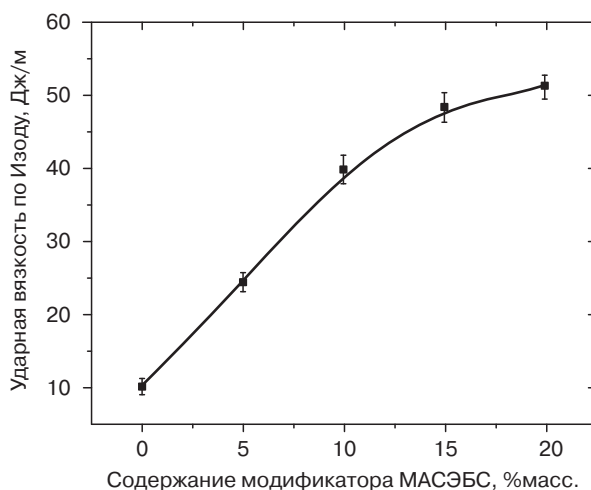


Рис. 14.26. Изменение величины ударной вязкости по Изоду нанокмпозитов на основе ПП и МАВМТ (содержание наполнителя 4%), содержащих различное количество модификатора МАСЭБС (заимствовано из литературы [42])

Совсем недавно Пол и его сотрудники тщательно изучили и проанализировали соотношение структуры и свойств нанокмпозитов на основе полиолефиновых термоэластопластов [71]. На основании результатов, полученных методами ПЭМ и атомно-силовой микроскопии (АСМ), ученые сделали вывод о том, что размер частиц эластомера (ПОЭ) и величина характеристического отношения глины при увеличении ее содержания в материале обычно уменьшаются. Кривые, описывающие влияние добавления органоглины и эластомера на пластичность при растяжении и величину ударной вязкости, представлены на рис. 14.29 и 14.30 соответственно. Ученые доказали, что величина относительного удлинения при пределе текучести нанокмпозита, содержащего 10 %масс. эластомера, при введении 1% ММТ снижается очень существенно, однако при дальнейшем увеличении содержания наполнителя снижается незначительно. Кроме того, было доказано, что величина относительного удлинения при пределе текучести нанокмпозитов, содержащих 20 и 30 %масс. эластомера, при введении 1% ММТ также снижается очень существенно. Однако при дальнейшем увеличении содержания ММТ в подобных нанокмпозитах величина указанного параметра повышается. Проанализировав рис. 14.30, а, можно сделать вывод о том, что за счет введения ММТ в материал можно снизить величину ударной вязкости нанокмпозитов, содержащих не более 10 %масс. эластомера. Если содержание эластомера в композите достигает 20 %масс., то при увеличении содержания ММТ в материале в некоторой степени увеличиваются значения его ударной вязкости. Таким образом, нанокмпозиты, содержащие до 20 %масс. эластомера, являются хрупкими материалами (рис. 14.31). В случае нанокмпозитов, содержащих большее количество эластомера (т. е. 30 и 40 %масс.), механизм разрушения материалов изменяется на хрупко-пластичный при содержании ММТ выше определенного предела (рис. 14.30, б). Другими словами, нанокмпозиты, содержащие большее количество эластомера и ММТ, обладают повышенной стойкостью к разрушению.

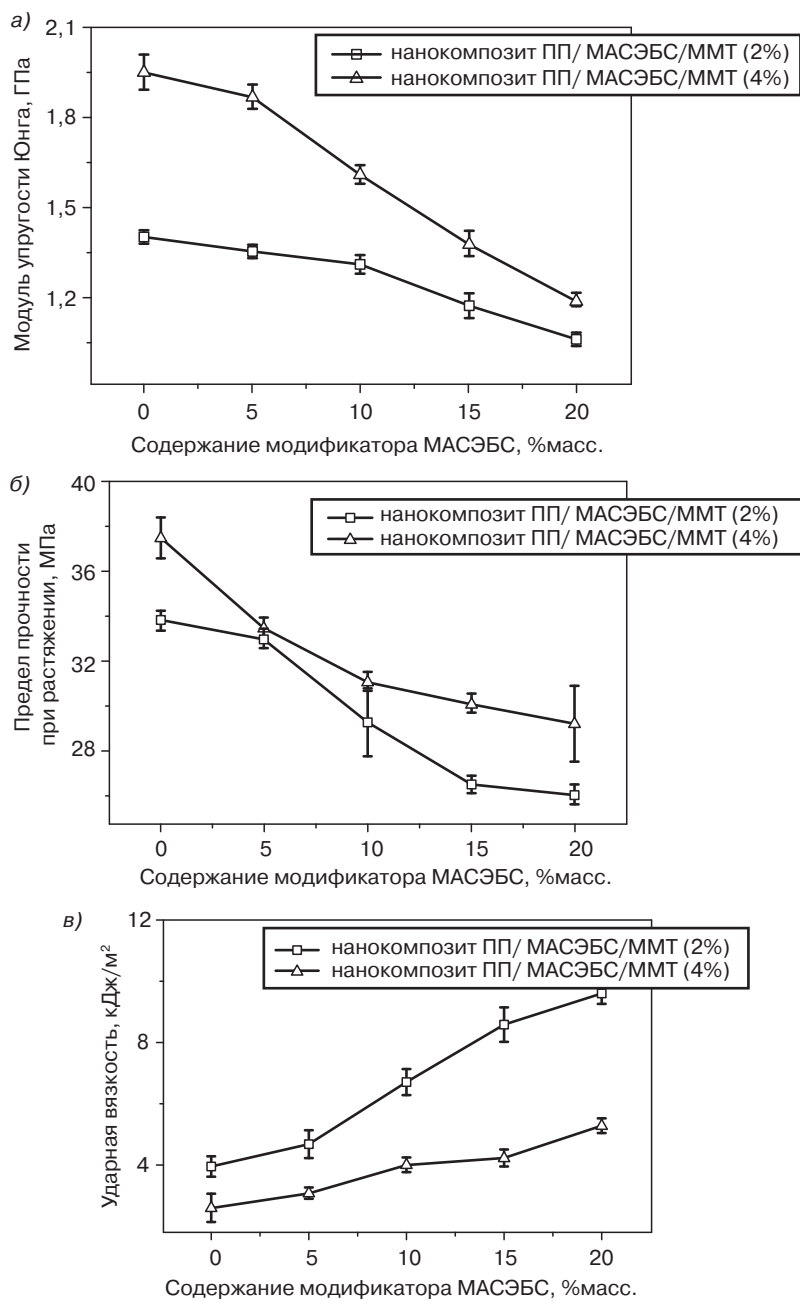


Рис. 14.27. Изменение значений модуля упругости Юнга (а), предела прочности при растяжении (б) и ударной вязкости по Изоду (в) наноккомпозитов на основе ПП и ММТ, содержащих 2 или 4% наполнителя и различное количество модификатора МАСЭБС (заимствовано из литературы [46])

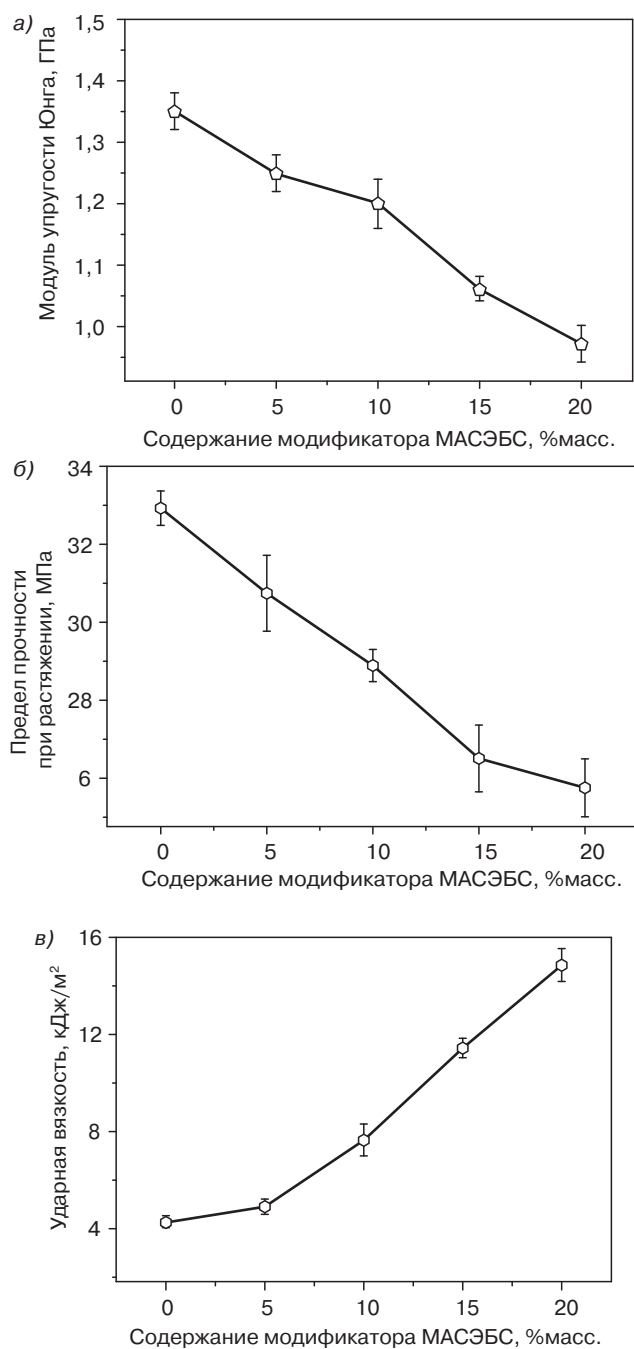


Рис. 14.28. Изменение значений модуля упругости Юнга (а), предела прочности при растяжении (б) и ударной вязкости по Изоду (в) смесей на основе ПП, в которых содержится различное количество модификатора МАСЭБС

Подобное изменение характеристик материала объясняется уменьшением размеров частиц эластомера, а также увеличением содержания в нем ММТ. В результате введения ММТ увеличивается вязкость расплава полимерного композита, что препятствует слипанию частиц эластомера при проведении процесса переработки материала в расплаве. На поверхности подвергнутых внешнему воздействию образцов композитов с большим количеством эластомера и ММТ могут наблюдаться белые полосы (рис. 14.31).

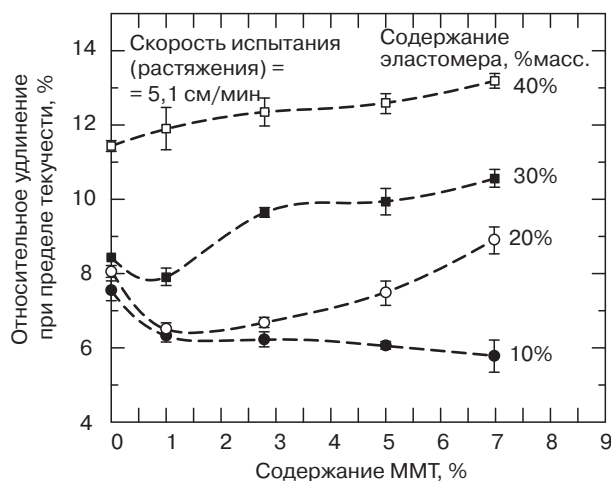


Рис. 14.29. Влияние содержания ММТ и эластомера на величину относительного удлинения при пределе текучести наноккомпозитов на основе полиолефиновых термоэластопластов (заимствовано из литературы [71])

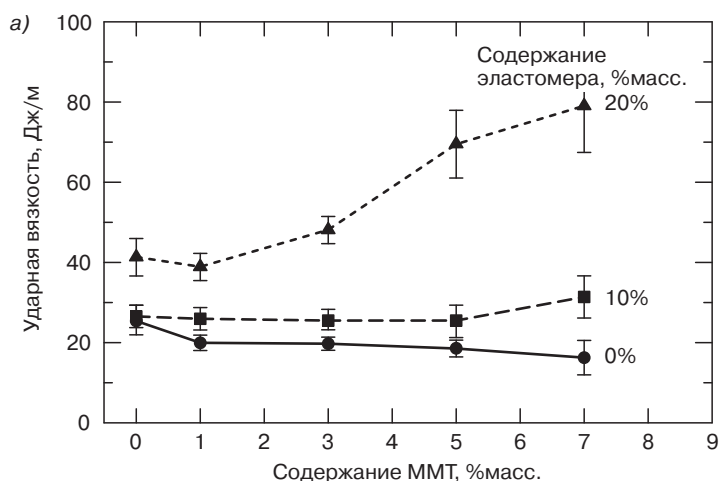


Рис. 14.30. Влияние содержания ММТ и эластомера на величину ударной вязкости по Изоду (образцы с надрезом) наноккомпозитов на основе ПП: наноккомпозиты, содержащие 0, 10 и 20 %масс. эластомера (а)

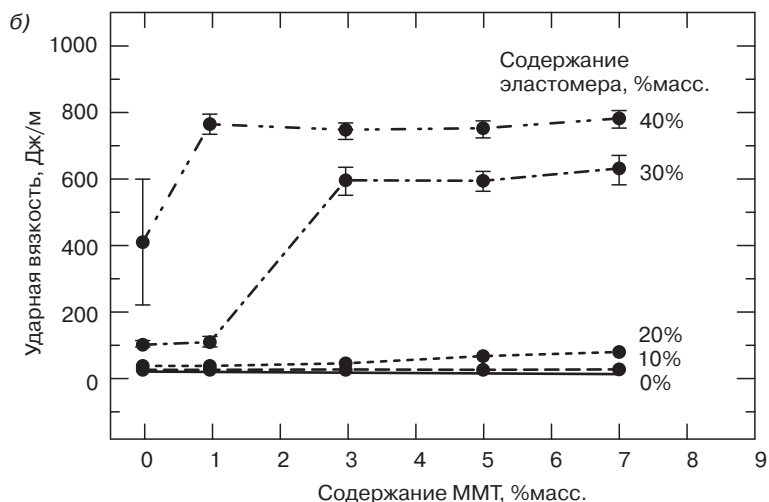


Рис. 14.30, окончание. Влияние содержания ММТ и эластомера на величину ударной вязкости по Изоду (образцы с надрезом) наноккомпозитов на основе ПП: наноккомпозиты, содержащие 30 и 40 %масс. эластомера (б) (заимствовано из литературы [71])

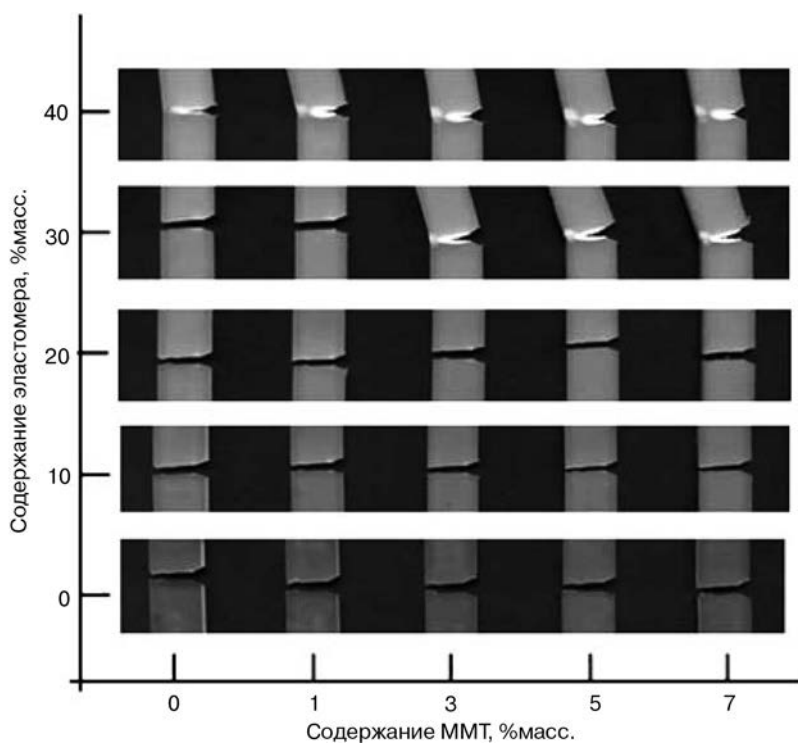


Рис. 14.31. Снимки образцов наноккомпозитов на основе ПП, содержащих различное количество ММТ и эластомера, подвергнутых испытаниям на ударную вязкость по Изоду (образцы с надрезом) (заимствовано из литературы [71])

14.4. Запатентованные процессы

Сфера производства полимерных наноккомпозитов на основе глины в последние годы развивается ускоренными темпами. Это объясняется тем, что подобные материалы потенциально могут использоваться при изготовлении широкой номенклатуры изделий, в том числе изделий технического назначения [1–3]. Эксперты полагают, что в будущем полимерные наноккомпозиты на основе глины будут широко использоваться в строительстве, при производстве электроники, в пищевой промышленности, а также при изготовлении изделий медицинского назначения, поскольку в указанных сферах необходимо получать изделия, которые обладают повышенными механическими и физическими характеристиками. За последние несколько лет значительный прогресс был достигнут в коммерциализации, исследованиях, переработке и испытаниях наноккомпозитов [94–102]. Ученые нескольких химических компаний разработали новые технологические процессы, что в будущем позволит в еще большей степени внедрить на практике процессы производства подобных материалов (табл. 14.4). В ряде патентов описываются новые методы получения полимерных наноккомпозитов, при которых используются процессы интеркаляции с одновременной полимеризацией, а также компаундирования в расплаве. В патенте США 5514734 описываются особенности процесса интеркаляции с одновременной полимеризацией, в частности вопросы распределения слоистых силикатов в полимерной матрице, в качестве которой может использоваться сложный полиэфир (полиэстер), полиолефин или полиамид. При предложенном учеными процессе к частичкам глины присоединяются остатки органосилов, органотитанатов или органоцирконатов, в результате чего каждая частичка наполнителя присоединяет к себе один или несколько остатков, которые могут одновременно связываться и с полимерной матрицей [95]. Процесс получения наноккомпозитов включает в себя две основные стадии, которые могут осуществляться как последовательно, так и одновременно. На первой стадии наблюдается формирование набухающих слоев силикатов, что происходит в результате проникновения в промежутки между слоями наполнителя органосилов, органотитанатов или органоцирконатов. На второй стадии происходит полимеризация форполимера в присутствии слоистого силиката, обработанного указанными металлоорганическими соединениями. При другом процессе, запатентованном компанией *Dow Chemical Company*, для получения наноккомпозита не нужно проводить реакцию ионного обмена в частичках нанонаполнителя, а также вводить полярные группировки в молекулярные цепочки полиолефинов. Подобный метод включает несколько стадий: *a* — распределение глины смектитного типа в воде для набухания наполнителя; *b* — удаление воды из набухшей глины методом сублимационной сушки с получением органоглины; *c* — обработку органоглины алкилалюмоксаном, и последующее добавление катализатора. В результате образуется комплексное соединение, которое повышает скорость полимеризации олефинов и увеличивает степень распределения слоев наполнителя в полимерной матрице. Кроме того, следует отметить, что ученые успешно осуществили модифицирование различных типов глин алкоксисиланами, содержащими реакционноспособную группу $\equiv\text{Si}-\text{OR}$ [103, 104].

Метод получения наноккомпозитов на основе полиолефиновых термоэластопластов компаундированием компонентов в расплаве описывается в Европейском Патенте

1268656 B1, в котором раскрываются особенности смешения в расплаве малеинизированного ПП со средневесовой молекулярной массой 150 000, ПП со средневесовой молекулярной массой 150 000, термоэластопласта (материал *AFFINITY* 8180 компании *Dow*), а также слоистого ММТ, модифицированного ониевыми катионами. Описанный в патенте процесс смешения осуществляется в смесителе для полимеров *Banbury* периодического действия при скорости вращения 100 об./мин., температуре 150 °С в течение 10 мин. Полученные с помощью этого метода наноккомпозиты на основе полиолефиновых термоэластопластов могут использоваться при производстве таких изделий, как детали механических транспортных средств, компоненты бытовой техники и приборов, счетных машин, а также изделия строительного назначения [100]. Как было упомянуто ранее, компании *General Motors*, *Basell* и *Southern Clay Products* провели ряд совместных исследований и разработали наноккомпозит на основе полиолефинового термоэластопласта, который используется при изготовлении порогов минивэнов *GMC Safari* и *Chevrolet Astro* 2002 года выпуска [74, 75]. В Патенте США 6060549 (компания *Exxon*) описывается метод получения полимерных наноккомпозитов, модифицированных эластомерами, в которых в качестве матрицы используются не полиолефины, а другие полимеры. В качестве полимеров могут использоваться ПА, ПК, ПФЭ, ПФС, ПЭЭК и другие. В качестве эластомеров в работе использовались функционализированные, бромированные сополимеры изомоноолефинов C_4-C_7 , такие как сополимеры изобутилена и *para*-алкилстирола [97].

Таблица 14.4. Запатентованные процессы получения полимерных наноккомпозитов

Номер патента и год его издания	Тип наноккомпозитов	Метод получения	Авторы изобретения	Правопреемник, компания
Патент США 5514734 (1996)	ПА или ПП	Метод интеркаляции с одновременной полимеризацией	М. Максфилд, Б.Р. Кристиани, В.Р. Састри	<i>Allied Signal</i>
Патент США 5910523 (1999)	ПЭ или ПП	Метод компаундирования в расплаве	С.Д. Хадсон	—
Патент США 6060549 (2000)	ПА, ПК, ПФЭ, ПФС или ПЭЭК (термоэластопласт)	Метод компаундирования в расплаве	Д. Ли, Д.Г. Пайффер, К.У. Эльспасс, Х.К. Ван	<i>Exxon</i>
Патент США 6465543 B1 (2002)	ПЭ или ПП	Метод интеркаляции с одновременной полимеризацией	М. Александре и его сотрудники	<i>Dow</i>
Патент США 6451897 B1 (2002)	ПП или полиолефиновый термоэластопласт	Метод интеркаляции с одновременной полимеризацией	С.Г. Ньеге	<i>Basell</i>
Патент США 6864308 B1 (2005)	ЛПЭНП или ПП	Метод компаундирования в расплаве	Дж.С. Розенталь, М.Д. Волкович	<i>Basell</i>
Европейский патент EP1268656 B1 (2005)	ПП или полиолефиновый термоэластопласт	Метод компаундирования в расплаве	К.Дж. Чоу, Е.И. Гарсиа-Майтин, Л. Шильхаб, Р.Ф. Фибигер	<i>Dow</i>

Как было упомянуто ранее, в наноккомпозиты на основе полиолефинов в качестве компатибилизатора часто вводится МАПП, что позволяет повысить степень распределения органоглины в полимерной матрице. Для достижения высокой степени интеркаляции необходимо, чтобы соотношение содержания МАПП и органоглины в композите составляло, как минимум, 5:3. Если соотношение содержания компонентов будет составлять 10:3, то в материале будут происходить процессы эксфолиирования. Привитые сополимеры и органоглина характеризуются относительно высокой стоимостью. Совсем недавно Розенталь и Волкович доказали, что для повышения степени интеркаляции молекулярных цепочек ПП в промежутки между слоями органоглины (материал *Cloisite 20A*) при смешении компонентов в расплаве могут использоваться твердые интеркалирующие агенты, такие как гидроксилсодержащие сложные эфиры карбоновых кислот (*a*), амиды (*b*), гидроксилсодержащие амиды (*в*), а также окисленные полиолефины (*г*). Соотношение содержания интеркалирующего агента и глины должно составлять, как минимум, 1:3 (по отношению к сухому остатку глины) [101]. В работе был использован интеркаляционный агент *Adawax 280*, который представляет собой этилен бис-стеарамид (ЭБС), который реализуется в коммерческих масштабах компанией *Rohm&Haas*. В результате измерения механических характеристик материалов было выявлено, что наноккомпозиты на основе ПП, полученные методом компаундирования в расплаве, содержащие небольшое количество ЭБС, обладают более высокими значениями модуля упругости при изгибе и ударной вязкости по сравнению с наноккомпозитами, в которых в качестве компатибилизатора использовался МАПП. При одновременном введении в наноккомпозиты ЭБС и МАПП не наблюдается синергетического влияния на величину модуля упругости при изгибе указанных модификаторов. Кроме того, ЭБС не оказывает отрицательного влияния на значение предела текучести и температуры тепловой деформации наноккомпозитов на основе ПП.

14.5. Удельная работа разрушения (УРР)

Полимерные композиты являются очень важными конструкционными материалами, нашедшими широкое применение в различных отраслях промышленности. Разрушение полимерных композитов очень часто происходит в результате воздействия на материал ударной нагрузки (высокая скорость деформирования). Характер поведения полимеров в значительной степени определяется скоростью деформирования материала — при низкой скорости нагружения материалы пластичные, а при высокой скорости нагружения (ударная нагрузка) — хрупкие. Особенно важным является правильное понимание механизмов разрушения композитов, поскольку эти механизмы непосредственно влияют на срок эксплуатации материалов в условиях динамической деформации. Обычно для определения особенностей разрушения полимерных композитов на практике проводятся испытания на ударную вязкость по Изоду и по Шарпи, относительно простые, быстрые и дешевые. При них определяется величина энергии (работы), необходимой для разрушения образцов с надрезом, при этом надрез на образце должен быть определенной формы и размеров. Результаты испытаний

позволяют охарактеризовать величину энергии, которая может поглощаться образцом материала с надрезом. Таким образом, получаемые в результате испытаний значения не являются достоверными показателями, характеризующими сопротивление нанокompозита разрушению.

В связи с этим многие ученые предполагают, что механизм разрушения намного лучше характеризует сопротивление разрушению образцов нанокompозитов с надрезом. При подобном подходе предполагается, что разрушение образцов материалов происходит в результате возникновения и распространения в нем трещин. Линейно-упругая механика разрушения используется для характеристики материалов, в которых проявляется только упругая деформация, или материалов, в которых процессы течения происходят в небольшой области вблизи вершины трещины. Важными параметрами линейно-упругой механики разрушения являются критический коэффициент интенсивности напряжений ($K_{кр}$) и критическая скорость высвобождения энергии деформации ($G_{кр}$). Разрушение образца материала происходит в том случае, если местная скорость высвобождения энергии превышает критическую величину скорости. В случае пластичных материалов, в которых зона пластической деформации вблизи вершины трещины имеет большие размеры, нельзя судить о возможности разрушения материалов на основании значений $K_{кр}$. В этом случае необходимо использовать параметры нелинейно-упругой механики разрушения. Концепция J -интеграла, разработанная Райсом [105], а также концепция удельной работы разрушения (УРР), предложенная Бробергом [106], может использоваться для характеристики особенностей разрушения пластичных материалов. Критические значения J -интеграла ($J_{кр}$) обычно определяются за счет построения кривой зависимости J - Δa , где Δa — длина распространяющейся трещины. Значение $J_{кр}$ определяется по точке пересечения кривой J - R и прямой линией ($J = 2\sigma_t \Delta a$, где σ_t — предел текучести). Процесс определения значений $J_{кр}$, характерных для пластичных материалов, является довольно трудоемким.

В последние десятилетия концепция УРР приобрела широкое распространение в сообществе специалистов, занимающихся вопросами полимерных материалов, тем самым заменив концепцию анализа с использованием J -интегралов. Объясняется это тем, что концепция удельной работы разрушения намного менее трудоемкая [107–113]. Бруберг предположил, что неупругая область вблизи вершины трещины может быть разделена на две зоны: внутреннюю зону, в которой происходит процесс разрушения, и внешнюю зону, в которой происходит пластическая деформация материала. Соответственно, величину общей работы разрушения (W_p) также можно разделить на две составляющие: работа, необходимая для разрушения материала во внутренней зоне ($W_{внутр}$), а также работа, совершаемая за счет различных механизмов деформирования в зоне пластической деформации ($W_{внеш}$). Первая составляющая зачастую называется удельной работой разрушения, а вторая — второй-степенной работой разрушения.

Для экспериментального определения параметров УРР обычно используется два вида образцов: обычный образец с двумя кромками и надрезом, использующийся при испытаниях на растяжение, а также образец с одной кромкой, использующийся при определении ударной вязкости (рис. 14.32, а и б). Учитывая это, величину W_p можно записать следующим образом:

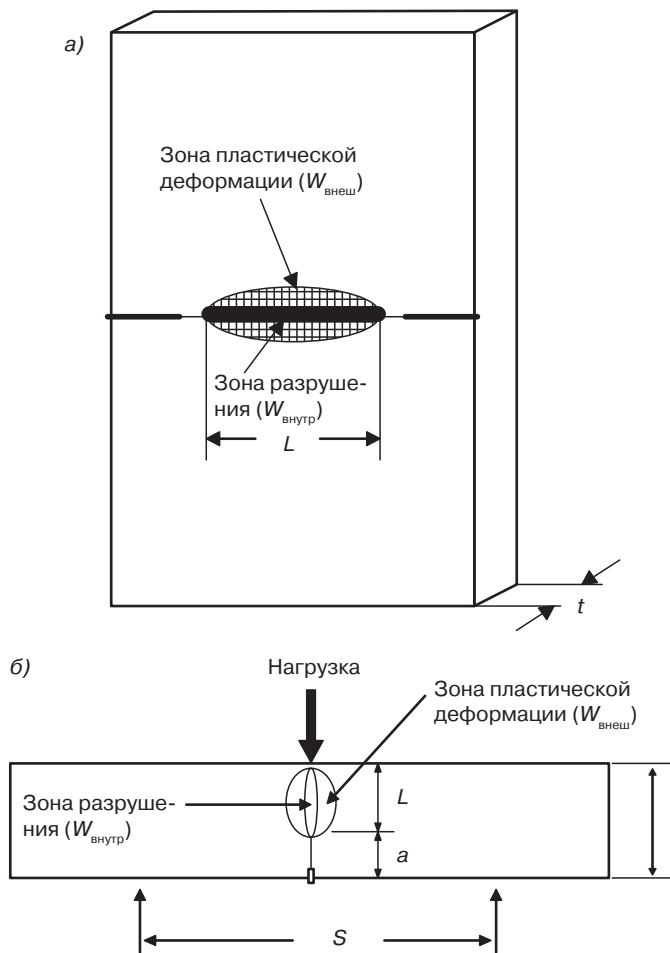


Рис. 14.32. Форма и размеры образцов: образец с двумя кромками и надрезом (а) и образец с одной кромкой (б)

$$W_p = W_{\text{внутр}} + W_{\text{внеш}}; \quad (14.2)$$

$$W_p = w_{\text{внутр}} L t + \beta w_{\text{внеш}} L^2 t; \quad (14.3)$$

$$w_p = \frac{W_p}{L t} = w_{\text{внутр}} + \beta w_{\text{внеш}} L, \quad (14.4)$$

где w_p — общая удельная работа разрушения; $w_{\text{внутр}}$ и $w_{\text{внеш}}$ — удельная величина работы в зоне разрушения и в зоне пластической деформации; L — длина связи (перемычки); t — толщина образца; β — коэффициент формы зоны пластической деформации.

Одно из важных условий для выполнения концепции УРР состоит в том, что трещина может распространяться в материале только после полного разрушения связей,

а размер зоны пластической деформации должен равняться, как минимум, квадрату длины связи. Предел применимости значений L при условиях плоского напряженного состояния определяется следующим образом:

$$(3 - 5)t \leq L \leq \min(B/3, 2r_{\text{пл}}), \quad (14.5)$$

где B — ширина образца; $2r_{\text{пл}}$ — размер зоны пластической деформации.

Очевидно, что концепция УРР представляет собой простой метод, при котором осуществляется испытание образцов с различной длиной связи, определение зависимости размеров областей под действием различной нагрузки (W_p), изображение кривой зависимости w_p от L , а также оценка наиболее точной линии регрессии. Подобный подход в недавнем прошлом был включен в протокол испытаний Европейского Общества Конструкционной Прочности (ЕОКП), в котором описывается процедура определения удельной работы разрушения при квазистатических условиях нагружения [114].

На рис. 14.33, *a–г* представлены кривые зависимости растягивающей нагрузки от перемещения для образцов исходного гомополимерного ПП, смеси ПП/МАСЭБС (5%), а также наноккомпозитов ПП/МАСЭБС (5%)/ММТ (2%) и ПП/МАСЭБС (5%)/ММТ (4%) с различной длиной связи. Анализируя рис. 14.33, *a*, можно сделать вывод о том, что исходный ПП при используемых параметрах испытаний разрушается по хрупкому механизму. В этом случае концепция УРР может использоваться для определения сопротивления чистого ПП к хрупкому разрушению. Однако, анализируя рис. 14.33, *б–г*, можно заметить, что при введении 5% компатибилизатора МАСЭБС в ПП и в наноккомпозиты на основе ПП и ММТ при растяжении образцов материалов в значительной степени наблюдаются процессы течения и утонения различных связей. Полученные результаты соответствуют протоколу ЕОКП [114], согласно которому перед тем как трещина начнет распространяться, должны быть полностью разорваны имеющиеся связи. В связи с этим кривые зависимости нагрузки от перемещения исследуемых образцов с различной длиной связи должны иметь одинаковую форму, т. е. должны быть подобными. Анализируя рис. 14.33, *б–г*, можно легко заметить, что кривые зависимости нагрузки от перемещения сохраняют свое геометрическое подобие. Кривые зависимости w_p от длины связи для образцов смеси ПП/МАСЭБС (5%) и наноккомпозитов ПП/МАСЭБС (5%)/ММТ (2%) и ПП/МАСЭБС (5%)/ММТ (4%) представлены на рис. 14.34, *a–в*. На рисунке представлена линейная зависимость, которая хорошо согласуется с данными о значениях w_p и L , полученными для этих образцов. В табл. 14.5 представлены основные результаты измерения УРР при растяжении образцов исходного ПП, смеси ПП/МАСЭБС, а также наноккомпозитов ПП/МАСЭБС/органомодифицированный ММТ. Очевидно, что сопротивление наноккомпозита хрупкому разрушению может быть улучшено за счет введения в материал эластомера, поскольку при увеличении содержания в материале МАСЭБС увеличиваются значения $w_{\text{внутр}}$ и $\beta w_{\text{внеш}}$, характерные для наноккомпозита.

На рис. 14.35 представлены снимки образцов исходного ПП, смесей ПП/МАСЭБС ($x\%$) и наноккомпозитов ПП/МАСЭБС ($x\%$)/органомодифицированный ММТ ($y\%$) после испытания на УРР при растяжении. На снимках отчетливо просматривается побеление материала под действием напряжений в зоне пластической деформации в образцах смесей ПП/МАСЭБС ($x\%$) и наноккомпозитов ПП/МАСЭБС ($x\%$)/

органомодифицированный ММТ ($y\%$), но не наблюдается в образцах исходного ПП. На рис. 14.36, *а* представлен микроснимок, полученный методом СЭМ, на котором представлена поверхность разрушения образца наноккомпозита ПП/МАСЭБС (5%)/органомодифицированный ММТ (4%) после испытания по измерению УРР. Течение ПП матрицы под действием напряжений сдвига, являющееся следствием кавитации частиц МАСЭБС, также наблюдается при испытании образцов материалов на УРР при растяжении. Подобное явление течения приводит к тому, что во внешней зоне пластической деформации в некоторой степени происходит процесс диссипации энергии. В результате течения под действием сдвиговых напряжений в матрице начинают образовываться фибриллы, которые легко просматриваются на снимках, полученных методом СЭМ, при большей кратности увеличения (рис. 14.36, *б*). Результаты измерений УРР и анализов методом СЭМ также подтверждают, что за счет кавитации эластомеров и последующего течения полимерной матрицы под действием напряжений сдвига в наноккомпозитах на основе ПП и ММТ, модифицированных малеинизированными эластомерами СЭБС, происходят процессы диссипации энергии.

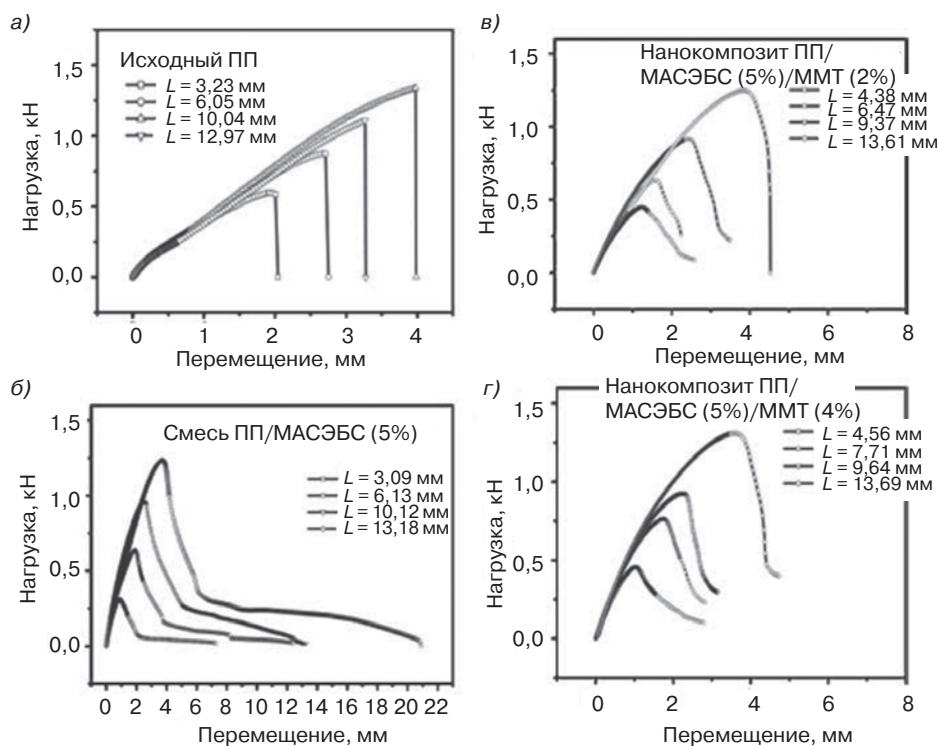


Рис. 14.33. Кривые зависимости нагрузки от перемещения, характерные для образцов исходного ПП (а), смеси ПП/МАСЭБС (5%) (б) и наноккомпозитов ПП/МАСЭБС (5%)/ММТ (2%) (в) ПП/МАСЭБС (5%)/ММТ (4%) (г), подвергнутых испытаниям на УРР при растяжении (заимствовано из литературы [46])

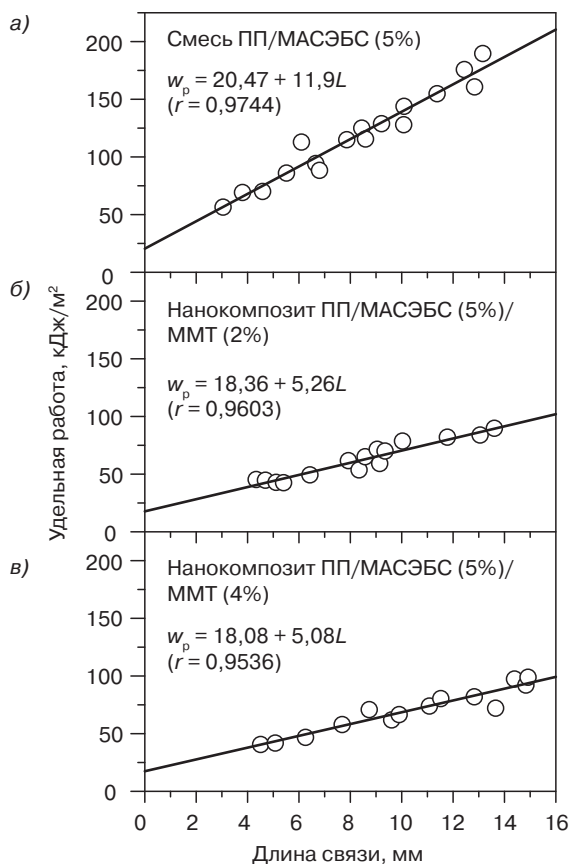


Рис. 14.34. Кривые зависимости w_p от L , характерные для образцов смеси ПП/МАСЭБС (5%) (а), наноккомпозитов ПП/МАСЭБС (5%)/органомодифицированный ММТ (2%) (б) ПП/МАСЭБС (5%)/органомодифицированный ММТ (4%) (в) (заимствовано из литературы [46])

Таблица 14.5. Удельная работа разрушения ($w_{\text{внутр}}$) и удельная работа пластической деформации ($\beta w_{\text{внеш}}$) для образцов гомополимерного ПП, смесей ПП/МАСЭБС, а также наноккомпозитов ПП/МАСЭБС/органомодифицированный ММТ, подвергнутых испытаниям на УРР при растяжении (заимствовано из литературы [46])

Образец	$w_{\text{внутр}}$, кДж/м ²	$\beta w_{\text{внеш}}$, МДж/м ³	Коэффициент корреляции
Исходный ПП	—	—	—
Смесь ПП/МАСЭБС (5%)	20,47	11,91	0,9744
Смесь ПП/МАСЭБС (10%)	22,35	15,96	0,9843
Смесь ПП/МАСЭБС (15%)	28,18	21,51	0,9846
Смесь ПП/МАСЭБС (20%)	28,47	25,54	0,9511
Наноккомпозит ПП/МАСЭБС (5%)/органомодифицированный ММТ (2%)	18,36	5,26	0,9603

Таблица 14.5, окончание

Образец	$w_{\text{внутр}},$ кДж/м ²	$\beta w_{\text{внеш}},$ МДж/м ³	Коэффициент корреляции
Наноккомпозит ПП/ МАСЭБС (10%)/органомодифицированный ММТ (2%)	21,23	11,61	0,9832
Наноккомпозит ПП/ МАСЭБС (15%)/органомодифицированный ММТ (2%)	21,90	16,84	0,9881
Наноккомпозит ПП/МАСЭБС (20%)/органомодифицированный ММТ (2%)	26,09	16,96	0,9847
Наноккомпозит ПП/МАСЭБС (5%)/органомодифицированный ММТ (4%)	18,08	5,08	0,9536
Наноккомпозит ПП/МАСЭБС (10%)/органомодифицированный ММТ (4%)	18,34	8,34	0,9923
Наноккомпозит ПП/ МАСЭБС (15%)/органомодифицированный ММТ (4%)	20,67	9,81	0,9745
Наноккомпозит ПП/МАСЭБС (20%)/органомодифицированный ММТ (4%)	23,77	14,78	0,9854

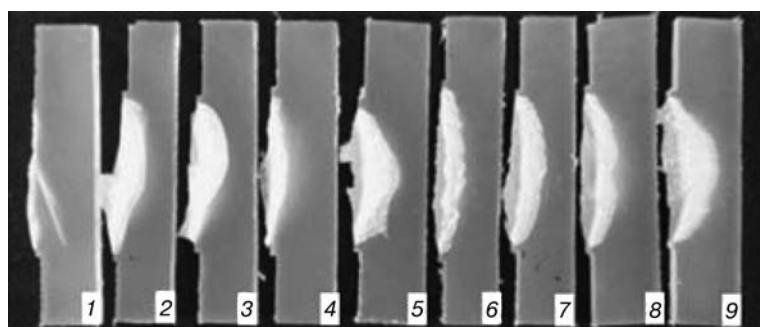


Рис. 14.35. Микроснимки, на которых просматривается побеление под действием напряжений образцов исходного ПП (1), смесей ПП/МАСЭБС (5%) (2), ПП/МАСЭБС (15%) (3), наноккомпозитов ПП/МАСЭБС (5%)/органомодифицированный ММТ (2%) (4), ПП/МАСЭБС (15%)/органомодифицированный ММТ (2%) (5), ПП/МАСЭБС (5%)/органомодифицированный ММТ (4%) (6), ПП/МАСЭБС (10%)/органомодифицированный ММТ (4%) (7), ПП/МАСЭБС (15%)/органомодифицированный ММТ (4%) (8) и ПП/МАСЭБС (20%)/органомодифицированный ММТ (4%) (9) после испытаний по определению УРР (заимствовано из литературы [46])

Концепция измерения УРР при растяжении очень хорошо зарекомендовала себя на практике. Май и его сотрудники расширили сферу применения этого метода, используя его при испытаниях на ударную вязкость (высокоскоростное воздействие ударной нагрузки) [115]. С тех пор концепция УРР была использована в огромном количестве научно-исследовательских работ при определении сопротивления разрушению полимерных смесей [116, 117], а также композитов, армированных короткими волокнами [111, 116–120]. На рис. 14.37, а–в представлены типичные кривые зависимости энергии разрушения под действием ударной нагрузки от длины связи, характерные для смеси ПП/МАСЭБС (15 %масс.), а также наноккомпозитов ПП/МАСЭБС

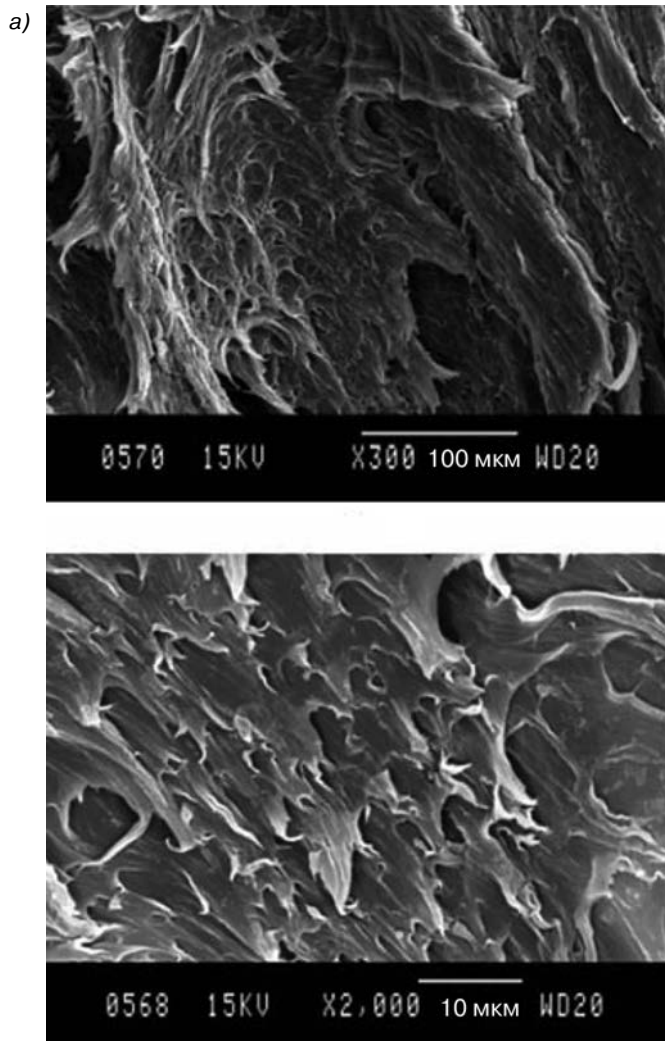


Рис. 14.36. Микроснимки, полученные методом СЭМ, на которых просматривается поверхность разрушения наноккомпозита ПП/МАСЭБС (5%)/органомодифицированный ММТ (4%) ($L = 9,07$ мм) после испытаний по определению УРР при растяжении (а), а также снимок, на котором представлена пластическая деформация полимерной матрицы при большем приближении (б) (заимствовано из литературы [46])

(15 %масс.)/органомодифицированный ММТ (2 %масс.) и ПП/МАСЭБС (15 %масс.)/органомодифицированный ММТ (4 %масс.), полученные в результате определения УРР при испытаниях образцов на ударную вязкость. Результаты получены в результате испытаний образцов с одной кромкой. Можно легко заметить, что на рисунке представлена линейная зависимость, которая хорошо согласуется с данными о значениях w_p и L , полученными для этих образцов.

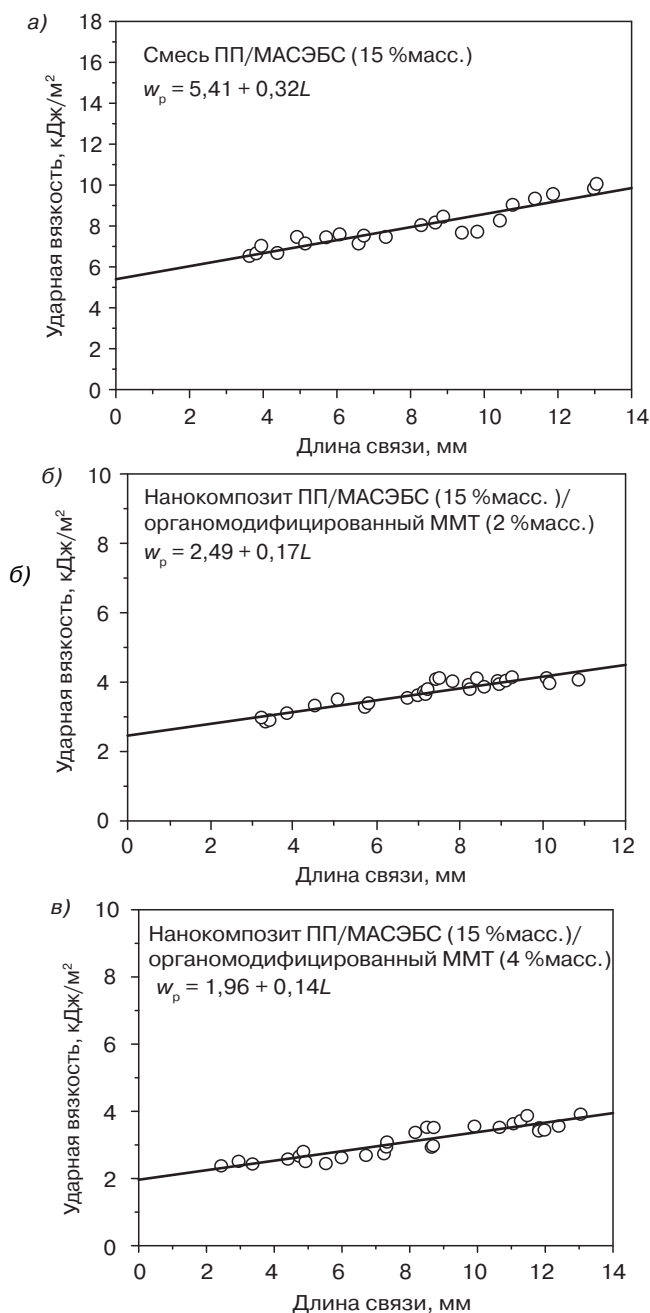


Рис. 14.37. Зависимость энергии разрушения под действием ударной нагрузки для смеси ПП/МАСЭБС (15 %масс.) (а), а также наноккомпозитов ПП/МАСЭБС (15 %масс.)/органомодифицированный ММТ (2 %масс.) (б) и ПП/МАСЭБС (15 %масс.)/органомодифицированный ММТ (4 %масс.) (в) при различной длине связи (заимствовано из литературы [91])

В табл. 14.6 представлены основные результаты измерения УРР при испытании на ударную вязкость и значения корреляционных коэффициентов, характерные для исходного ПП, смеси ПП/МАСЭБС, а также наноккомпозитов ПП/МАСЭБС/органомодифицированный ММТ. В соответствии с концепцией УРР, общая величина энергии разрушения исходного ПП полностью рассеивается во внутренней области вблизи поверхности разрушения, а во внешней зоне пластической деформации рассеяния энергии не происходит. Это указывает на то, что при воздействии ударной нагрузки образец исходного ПП разрушается по хрупкому механизму. В случае смесей ПП/МАСЭБС при увеличении содержания в материале эластомера увеличивается величина как удельной работы разрушения ($w_{\text{внутр}}$), так и работы пластической деформации ($\beta w_{\text{внеш}}$). Подразумевается, что эластомер значительно улучшает степень поглощения энергии распространения трещины при воздействии на материал ударной нагрузки, а следовательно, улучшает сопротивление смесей к разрушению. В результате кавитации эластомеров в материале возникают пластические напряжения, что приводит к значительной пластической деформации полимерной матрицы.

Аналогичные тенденции к увеличению значений $w_{\text{внутр}}$ и $\beta w_{\text{внеш}}$ наблюдаются и в случае наноккомпозитов на основе ПП. Кроме того, при введении в смеси ПП/МАСЭБС 2 %масс. органомодифицированного ММТ значения $w_{\text{внутр}}$, характерные для материала, в некоторой степени снижаются. Однако следует отметить, что при введении в смеси ПП/МАСЭБС 4 %масс. органомодифицированного ММТ значения $w_{\text{внутр}}$, характерные для материала, снижаются в значительно большей степени (по сравнению с двухкомпонентными смесями). Как было упомянуто ранее, в наноккомпозите ПП/МАСЭБС (15 %масс.)/органомодифицированный ММТ (4 %масс.) образуется β -фаза ПП. Широко известно, что сферолиты β -формы ПП улучшают пластичность материала при растяжении, а также ударную вязкость ПП. Однако предполагается, что сопротивление наноккомпозитов разрушению под действием ударной нагрузки улучшается за счет наличия в материале эластомера МАСЭБС, а не β -формы ПП, поскольку β -формы ПП в материале содержится минимальное количество.

Таблица 14.6. Удельная работа разрушения ($w_{\text{внутр}}$) и удельная работа пластической деформации ($\beta w_{\text{внеш}}$) при испытаниях на воздействие ударной нагрузки для образцов гомополимерного ПП, смесей ПП/МАСЭБС, а также наноккомпозитов ПП/МАСЭБС/органомодифицированный ММТ (скорость ударного воздействия — 1,8 м/с) (заимствовано из литературы [92])

Образец	$w_{\text{внутр}}$, кДж/м ²	$\beta w_{\text{внеш}}$, МДж/м ³	Коэффициент корреляции
Исходный ПП	1,32	—	—
Смесь ПП/МАСЭБС (5 %масс.)	2,22	0,08	0,917
Смесь ПП/МАСЭБС (10 %масс.)	2,67	0,25	0,979
Смесь ПП/МАСЭБС (15 %масс.)	5,41	0,32	0,937
Смесь ПП/МАСЭБС (20 %масс.)	9,50	0,42	0,910
Наноккомпозит ПП/МАСЭБС (5 %масс.)/ органомодифицированный ММТ (2 %масс.)	1,87	0,07	0,922
Наноккомпозит ПП/МАСЭБС (10 %масс.)/ органомодифицированный ММТ (2 %масс.)	2,46	0,13	0,914

Таблица 14.6, окончание

Образец	$w_{\text{внутр}}'$ кДж/м ²	$\beta w_{\text{внеш}}'$ МДж/м ³	Коэффициент корреляции
Наноккомпозит ПП/МАСЭБС (15 %масс.)/ органомодифицированный ММТ (2 %масс.)	2,49	0,17	0,921
Наноккомпозит ПП/МАСЭБС (20 %масс.)/ органомодифицированный ММТ (2 %масс.)	4,30	0,30	0,957
Наноккомпозит ПП/МАСЭБС (5 %масс.)/ органомодифицированный ММТ (4 %масс.)	1,27	0,07	0,917
Наноккомпозит ПП/МАСЭБС (10 %масс.)/ органомодифицированный ММТ (4 %масс.)	1,58	0,11	0,912
Наноккомпозит ПП/МАСЭБС (15 %масс.)/ органомодифицированный ММТ (4 %масс.)	1,96	0,14	0,919
Наноккомпозит ПП/МАСЭБС (20 %масс.)/ органомодифицированный ММТ (4 %масс.)	3,19	0,25	0,949

14.6. Выводы

В настоящей главе представлен обзор последних достижений в исследованиях структуры, механических характеристик, а также особенностей разрушения полиолефиновых наноккомпозитов, полученных методом компаундирования в расплаве и армированных небольшим количеством таких силикатов, как ММТ или ВМТ. Структура и механические характеристики подобных наноккомпозитов в значительной степени зависят от степени взаимодействия полиолефиновых цепочек и слоев силикатов. Гидрофильные силикаты обычно подвергаются предварительной обработке органическими ПАВ, например, ионами алкиламмония, в результате чего повышается совместимость наполнителя с полиолефиновой матрицей. Полиолефины характеризуются неполярной природой, а поэтому для облегчения проникновения (интеркаляции) молекулярных цепочек полиолефинов в промежутки между слоями органоглин в наноккомпозиты необходимо дополнительно вводить компатибилизаторы (добавки, улучшающие совместимость), содержащие функциональные группы МА (остатки малеиновой кислоты). Функциональные группы МА могут прививаться либо на полимерные молекулы полиолефиновой матрицы, либо на поверхности силикатов. В последнем случае функциональные группы МА выступают в качестве агента, в котором осуществляется набухание слоистого силиката, а также в качестве модифицирующей добавки, которая изменяет свойства полиолефиновой матрицы. В зависимости от того, каким образом слои органоглины будут распределены по объему полиолефиновой матрицы, выделяют два типа наноструктур: интеркаляционные и эксфолиированные. Для идентификации и анализа подобных структур могут использоваться методы рассеяния рентгеновского излучения и ПЭМ. Возможность образования эксфолиированных структур в наноккомпозитах на основе полиолефинов и глины в значительной степени зависит от молекулярной структуры используемой органоглины, от длины алкильных цепочек в амине, используемом при получении ионов алкиламмония, от количества

МА, используемого для модифицирования полиолефиновой матрицы, от температуры материального цилиндра экструдера, от скорости вращения шнека, а также некоторых других параметров и факторов.

Армирующее действие, обеспечиваемое введением органоглины, подтверждается результатами статических испытаний на растяжение, а также динамического механического анализа. В общем случае при увеличении содержания органоглины в материале жесткость и прочность при растяжении, а также величина динамического модуля упругости нанокompозитов на основе полиолефинов и глины значительно увеличиваются. Однако, с другой стороны, при увеличении содержания глины уменьшаются такие характеристики материалов, как пластичность при растяжении и ударная вязкость. Таким образом, нанокompозиты на основе полиолефинов и силикатов могут при определенных условиях разрушаться по хрупкому механизму. Соппротивление нанокompозитов на основе полиолефинов и глины хрупкому разрушению может быть в некоторой степени повышено за счет введения в материал модификаторов ударной вязкости. Однако следует понимать, что при этом происходит существенное уменьшение величины модуля упругости при растяжении нанокompозита. Оптимальный баланс между значениями жесткости при растяжении и ударной вязкости может достигаться за счет регулирования объемного содержания модификатора ударной вязкости в нанокompозите. Особенности разрушения нанокompозитов на основе полиолефинов и глины, модифицированных эластомерами, под действием растягивающей или ударной нагрузки, могут быть охарактеризованы за счет использования концепции УРР. Результаты измерений УРР и анализов методом СЭМ подтверждают, что за счет кавитации эластомеров и последующего течения полимерной матрицы под действием напряжений сдвига в нанокompозитах на основе ПП и ММТ, модифицированных малеинизированными (МА) эластомерами СЭБС, происходят процессы диссипации энергии под действием растягивающей или ударной нагрузки.

Перечень условных обозначений

B	Ширина образца
β	Коэффициент формы зоны пластической деформации
I_{β}	Интегрированная площадь под пиком дифракции (300) β -формы ПП
I_{110}, I_{040} и I_{130}	Значения интегрированной площади под пиками дифракции (110), (040) и (130) α -формы ПП, соответственно
K	Содержание β -формы ПП
L	Длина связи
$2r_{\text{пл}}$	Размер зоны пластической деформации
t	Толщина образца
$w_{\text{внутр}}$	Удельная работа разрушения
$w_{\text{внеш}}$	Удельная работа пластической деформации
W_p	Общая работа разрушения

Литература

1. R. Steward, *Plast. Eng.*, 60, 23 (2004).
2. C.H. Hong, Y.B. Lee, J.W. Bae, Y.Y. Jho, B.U. Nam, and T.W. Hwang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 98, 427 (2005).
3. J.C. Matayabas Jr. and S.R. Turner, Nanocomposite technology for enhancing the gas barrier of polyethylene terephthalate, in: *Polymer–Clay Nanocomposites*, T.J. Pinnavaia and G. W. Beall (eds.), Wiley, New York, 1999, Chapter 11.
4. S.W. Bailey, Structures of layer silicates, in: *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identifications*, Monograph No. 5, G.W. Brindley and G. Brown (eds.), Mineralogical Society, London, 1980, pp. 1–123.
5. B. Yalcin and M. Cakmak, *Polymer*, 45, 6623 (2004).
6. A. Ghosh and E.M. Woo, *Polymer*, 45, 4749 (2004).
7. J. Mering, Smectites, in: *Soil Components*, Vol. 2: Inorganic Components, J. E. Geiseking (ed.), Springer-Verlag, New York, 1975.
8. G. Brown, *The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*, Mineralogical Society, London, 1961.
9. D.M. More and R.C. Reynolds, *X-Ray Diffraction and Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1997.
10. M.M. Dudkina, A.V. Tenkovtsev, D. Pospiech, D. Jehnichen, L. Haubler, and A. Leuteritz, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 43, 2493 (2005).
11. Y.K. Kim, Y.S. Choi, K.H. Wang, and I.J. Chung, *Chem. Mater.*, 14, 4990 (2002).
12. M. Xu, Y.S. Choi, Y.K. Kim, K.H. Wang, and I.J. Chung, *Polymer*, 44, 6387 (2003).
13. R.A. Vaia, H. Ishii, and E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 5, 1694 (1993).
14. R.A. Vaia, K.D. Jandt, E.J. Kramer, and E.P. Giannelis, *Macromolecules*, 28, 8080 (1995).
15. L. Incarnato, P. Scarfato, L. Scatteia, and D. Acierno, *Polymer*, 45, 3487 (2004).
16. C. Wan, Y. Zhang, and Y.X. Zhang, *Polym. Test.*, 23, 299 (2004).
17. T.D. Fornes, D.L. Hunter, and D.R. Paul, *Macromolecules*, 37, 1793 (2004).
18. S. Hotta and D.R. Paul, *Polymer*, 45, 7639 (2004).
19. T.D. Fornes, P.J. Yoon, and D.R. Paul, *Polymer*, 45, 2321 (2004).
20. T.D. Fornes, P.J. Yoon, and D.R. Paul, *Polymer*, 44, 7545 (2003).
21. T.D. Fornes and D.R. Paul, *Polymer*, 44, 4993 (2003).
22. D. Fornes, P.J. Yoon, D.L. Hunter, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 43, 5915 (2002).
23. H.R. Dennis, D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, and D.R. Paul, *Polymer*, 42, 9513 (2001).
24. K. Masenelli-Varlot, E. Reynaud, G. Vigier, and J. Varlet, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 40, 272 (2002).
25. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *Macromolecules*, 30, 6333 (1997).
26. N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 87 (1998).
27. N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kato, and A. Usuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, 78, 1918 (2000).
28. P.H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa, and A. Usuki, *Polymer*, 42, 9633 (2001).
29. P. Maiti, P.H. Nam, M. Okamoto, N. Hasegawa, and A. Usuki, *Macromolecules*, 35, 2042 (2002).
30. P. Svoboda, C. Zeng, H. Wang, L.J. Lee, and D.L. Tomasko, *J. Appl. Polym. Sci.*, 85, 1562 (2002).
31. Y.Q. Zhang, J.J. Lee, H.J. Jang, and C.W. Nah, *Composites B*, 35, 133 (2004).
32. L. Szazdi, B. Pukanszky Jr., E. Fordes, and B. Pukanszky, *Polymer*, 46, 8001 (2005).
33. J.H. Lee, D. Jung, C.E. Hong, C.E. Hong, K.Y. Rhee, and S.G. Advani, *Compos. Sci. Technol.*, 65, 1996 (2005).

34. C.M. Koo, H.T. Ham, S.O. Kim, K.H. Wang, D.C. Kim, and W.C. Zin, *Macromolecules*, 35, 5116 (2002).
35. T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopolou, and J.S. Parent, *Polymer*, 43, 5483 (2002).
36. K.H. Wang, M.H. Choi, C.M. Koo, Y.S. Choi, and I.J. Chung, *Polymer*, 42, 9819 (2001).
37. K. Chrissopoulou, I. Altintzi, S.H. Anastasiadis, E.P. Giannelis, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, and N. Theophilou, *Polymer*, 46, 12440 (2005).
38. H. Zhai, W. Xu, H. Guo, Z. Zhou, S. Shen, and Q. Song, *Eur. Polym. J.*, 40, 2539 (2004).
39. J.A. Lee, M. Kontopoulou, and J.S. Parent, *Polymer*, 45, 6595 (2004).
40. N. Ristolainen, U. Vainio, S. Paavola, M. Torkkeli, R. Serimaa, and J. Seppala, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 43, 1892 (2005).
41. S.C. Tjong, Y.Z. Meng, and A.S. Hay, *Chem. Mater.*, 14, 44 (2002).
42. S.C. Tjong and Y.Z. Meng, *J. Polym. Sci B Polym. Phys.*, 41, 2332 (2003).
43. S.C. Tjong and Y.Z. Meng, *J. Polym. Sci B Polym. Phys.*, 41, 1476 (2003).
44. S.C. Tjong and Y.Z. Meng, *J. Appl. Polym. Sci.*, 86, 2330 (2002).
45. S.C. Tjong and S.P. Bao, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 43, 585 (2005).
46. S.C. Tjong, S.P. Bao, and G.D. Liang, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 43, 3112 (2005).
47. S.C. Tjong and S.P. Bao, *Compos. Sci. Technol.*, Forthcoming.
48. M.K. Akkapeddi, *Polym. Compos.*, 21, 576 (2000).
49. A. Dasari, Z.Z. Yu, and Y.W. Mai, *Polymer*, 46, 5986 (2005).
50. W.S. Chow, A. Abu Bakar, Z.A. Mohd Ishak, J. Karger-Kocsis, and U.S. Ishiaku, *Eur. Polym. J.*, 41, 687 (2005).
51. J.W. Lin, A. Hassan, A.R. Rahmat, and M.U. Wahit, *J. Appl. Polym. Sci.*, 99, 3441 (2006).
52. J.W. Lin, A. Hassan, A.R. Rahmat, and M.U. Wahit, *Polym. Int.*, 55, 204 (2006).
53. C.Y. Wan, Y. Zhang, Y.X. Zhang, X.Y. Qiao, and G.M. Teng, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 42, 286 (2004).
54. R.A. Vaia and E.P. Giannelis, *Macromolecules*, 30, 7990 (1997).
55. R.A. Vaia and E.P. Giannelis, *Macromolecules*, 30, 8000 (1997).
56. W. Lertwimolnun and B. Vergnes, *Polym. Eng. Sci.*, 46, 314 (2006).
57. M. Modesti, A. Lorenzetti, D. Bon, and S. Besco, *Polymer*, 46, 10237 (2005).
58. A.B. Morgan and J.W. Gilman, *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 1329 (2003).
59. D.F. Eckel, M.P. Balogh, P.D. Fasulo, and W.R. Rodgers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, 1110 (2004).
60. L.F. Drummy, H. Koerner, K. Farmer, A. Tan, B.L. Farmer, and R.A. Vaia, *J. Phys. Chem. B*, 109, 17868 (2005).
61. G. Lagally and A. Weiss, *Z. Naturforschung B*, 24, 1057 (1969).
62. G. Lagally, M. Fernandez Gonzalez, and A. Weiss, *Clay Miner.*, 11, 173 (1976).
63. G. Lagally, *Clays Clay Miner.*, 27, 1 (1979).
64. G. Lagally and R. Malberg, *Colloid Surf.*, 49, 11 (1990).
65. M.A. Osman, M. Ploetze, and P. Skrabal, *J. Phys. Chem. B*, 108, 2580 (2004).
66. <http://www.nanoclay.com/>.
67. F.C. Chiu, S.M. Lai, J.W. Chen, and P.H. Chu, *J. Polym. Sci B Polym. Phys.*, 42, 4139 (2004).
68. K.Y. Lee and L.A. Goettler, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1103 (2004).
69. S. Mehta, F.M. Mirabella, K. Rufener, and A. Bafna, *J. Appl. Polym. Sci.*, 92, 928 (2004).
70. P.D. Fasulo, W.R. Rodgers, and R.A. Ottaviani, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1036 (2004).
71. H.S. Lee, P.D. Fasulo, W.R. Rodgers, and D.R. Paul, *Polymer*, 46, 11673 (2005).
72. J.K. Mishra, K.J. Hwang, and C.S. Ha, *Polymer*, 46, 1995 (2005).
73. M. Maiti, A. Bandyopadhyay, and A.K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.*, 99, 1645 (2006).
74. <http://www.basell.com>.
75. *Plastics Add. Compound.*, 3, 8 (2001).

76. S.C. Tjong, J.S. Shen, and R.K.Y. Li, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 100 (1996).
77. S.C. Tjong, J.S. Shen, and R.K.Y. Li, *Polymer*, 37, 2309 (1996).
78. D.M. Lincoln, R.A. Vaia, Z. Wang, and B.S. Hsiao, *Polymer*, 42, 1621 (2001).
79. X. Liu and Q. Wu, *Polymer*, 43, 1933 (2002).
80. F.J. Torre, M.M. Cortazar, M.A. Gomez, G. Ellis, and C. Marco, *Polymer*, 44, 5209 (2003).
81. J. Karger-Kocsis, Microstructural aspects of fracture in polypropylene and its filled, chopped fiber and fiber mat reinforced composites, in: *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Vol. 3, J. Karger-Kocsis (ed.), Chapman Hall, London, 1995, pp. 142–201.
82. S. Avlar and Y. Qiao, *Composites A*, 36, 624 (2005).
83. K. Wang, L. Chen, J. Wu, M.L. Toh, C. He, and A.F. Yee, *Macromolecules*, 38, 788 (2005).
84. K.M. Varlot, E. Reynaud, G. Vigier, and J. Varlet, *J. Polym. Sci B Polym. Phys.*, 40, 272 (2002).
85. K.H. Wang, M.H. Choi, C.M. Koo, M. Xu, I.J. Chung, M.C. Jang, S.W. Choi, and H.H. Song, *J. Polym. Sci B Polym. Phys.*, 40, 1454 (2002).
86. P. Reichert, H. Nitz, S. Klinke, R. Brandsch, R. Thomann, and R. Mulhaupt, *Macromol. Mater. Eng.*, 275, 8 (2000).
87. C.B. Bucknall, *Toughened Plastics*, Applied Science, London, 1977.
88. A.J. Kinloch and R.J. Young, *Fracture Behavior of Polymers*, Applied Science, London, 1983.
89. S.A. Xu and S.C. Tjong, *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, 2024 (2000).
90. G.X. Wei and H.J. Sue, *Polym. Eng. Sci.*, 40, 1979 (2000).
91. S.P. Bao and S.C. Tjong, *Composites A*. Forthcoming.
92. Y. Li, G.X. Sue, and H.J. Sue, *J. Mater. Sci.*, 37, 2447 (2002).
93. A.L. Da Silva, M.C. Rocha, F.M. Coutinho, R. Bretas, and C. Scuracchio, *J. Appl. Polym. Sci.*, 75, 692 (2000).
94. G.W. Beall, S. Tsipsursky, A. Sorokin, and A. Goldman, Intercalates and exfoliates formed with oligomers and polymers and composite materials containing same, US Patent 5,552,469 (1996).
95. M. Maxfield, B.R. Christiani, and V.R. Sastri, Polymer nanocomposites comprising a polymer and an exfoliated particulate material derivatized with organo silanes, organo titanates, and organo zirconates dispersed therein and process of preparing Same, US Patent 5,514,734 (1996).
96. S.D. Hudson, Polyolefin nanocomposites, US Patent 5,910,523 (1999).
97. D. Li, D.G. Peiffer, C.W. Elspass, and H.C. Wang, Rubber toughened thermoplastic resin nanocomposites, US Patent 6,060,549 (2000).
98. M. Alexandre, P.G. Dubois, R.J.E. Jerome, M. Garcia-Marti, T. Sun, J.M. Garces, D.M. Millar, and A. Kuperman, Polyolefin nanocomposites, US Patent 6,465,543 B1 (2002).
99. S.G. Niyogi, Nanocomposites made from polypropylene graft copolymers, US Patent 6,451,897 B1 (2002).
100. C.J. Chou, E.I. Garcia-Meitin, L. Schilhab, and R.F. Fibiger, Thermoplastic olefin nanocomposite based on polypropylene and process for production thereof, Eur. Patent EP1268656 B1 (2005).
101. J.S. Rosenthal and M.D. Wolkowicz, Method for making polyolefin nanocomposites, US Patent 6,864,308 B2 (2005).
102. D.B. Redd and R.A. Ottaviani, Nanocomposite color concentrate pellets, WO 2005/087851 A1.
103. V. Antochshuk and M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, 12, 2496 (2000).
104. L. Mercier and T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 12, 188 (2000).
105. J.R. Rice, *J. Appl. Mech.*, 35, 379 (1968).
106. K.B. Broberg, *Int. J. Fract.*, 4, 11 (1968).
107. W.Y.F. Chan and J.G. Williams, *Polymer*, 35, 1666 (1994).
108. D.E. Mouzakis, F. Stricker, R. Mulhaupt, and J. Karger-Kocsis, *J. Mater. Sci.*, 33, 2552 (1998).
109. S.C. Wong and Y.W. Mai, *Polym. Eng. Sci.*, 39, 356 (1999).
110. S. Hashemi, *Polym. Eng. Sci.*, 40, 798 (2000).

111. S.C. Tjong, S.A. Xu, and Y.W. Mai, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **40**, 1881(2002).
112. S.C. Tjong, S.A. Xu, R.K.Y. Li, and Y.W. Mai, *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 831 (2002).
113. S.C. Tjong, S.A. Xu, R.K.Y. Li, and Y.W. Mai, *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 2017 (2002).
114. E. Clutton, *Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites*
A. Pavan and J.G. Williams (eds.), ESIS 28, Elsevier Science, Oxford, 2001, pp. 177–195.
115. J.S. Wu, Y.W. Mai, and B. Cotterell, *J. Mater. Sci.*, **28**, 3373 (1993).
116. L. Fasce, C. Bernal, P. Frontini, and Y.W. Mai, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 1 (2001).
117. K.C. Chiou, F.C. Chang, and Y.W. Mai, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 1007 (2001).
118. S.C. Tjong, S.A. Xu, and Y.W. Mai, *Mater. Sci. Eng. A*, **347**, 338 (2003).
119. E.C.Y. Ching, R.K.Y. Li, S.C. Tjong, and Y.W. Mai, *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 558 (2003).
120. S.C. Tjong, S.A. Xu, and Y.W. Mai, *Polym. Compos.*, **24**, 437 (2003).

Часть IV

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Глава 15. НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ГЛИНИСТЫХ ЧАСТИЦ: ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Анна К. Балац (*Кафедра химической и нефтехимической технологии, Университет Питтсбурга, Пенсильвания, США*), Джозеф Бицерано (*Bicerano & Associates Consulting, Inc., Мидленд, Мичиган, США*), Валерий В. Гинзбург (*The Dow Chemical Company, Мидленд, Мичиган, США*)

15.1. Введение

Полиолефиновые наноккомпозиты на основе глины (ПКГ) представляют собой новый интересный класс материалов, которые потенциально могут использоваться во многих сферах, таких как автомобилестроение, производство шин и резинотехнических изделий, упаковки и т. д. [1–25]. Глинистые нанонаполнители, вводимые в состав подобных материалов, обладают некоторыми особенностями структуры и геометрии частиц (рис. 15.1). Так, например, в полимерных наноккомпозитах частицы подобных нанонаполнителей характеризуются чрезвычайно большой величиной отношения площади поверхности к объему, чего нельзя сказать о частицах традиционных наполнителей (стеклянные волокна, технический углерод и т. д.), которые также могут использоваться при получении полимерных композитов. Подобные особенности нанонаполнителей позволяют существенно изменять свойства наноккомпозитов (по сравнению с исходным полимером) даже при относительно небольшом содержании наполнителя в материале. Так, например, за счет введения всего 2 % масс. глины ученым удалось увеличить значение модуля упругости Юнга наноккомпозита на основе ПА-6 и глины по сравнению с исходным полимером почти в два раза [1–3]. Аналогичный эффект «повышения жесткости» наблюдался также и для наноккомпозитов на основе других полимерных материалов — полипропилена (ПП) [4–11], полиэтилена (ПЭ) [11–13], полиуретана (ПУ) [14, 15] и эпоксидных смол [16, 17]. Кроме того, ученым удалось доказать, что за счет введения в полимер глины можно существенно улучшить и другие свойства материала, такие как газопроницаемость, огнестойкость и т. д. [18–25].

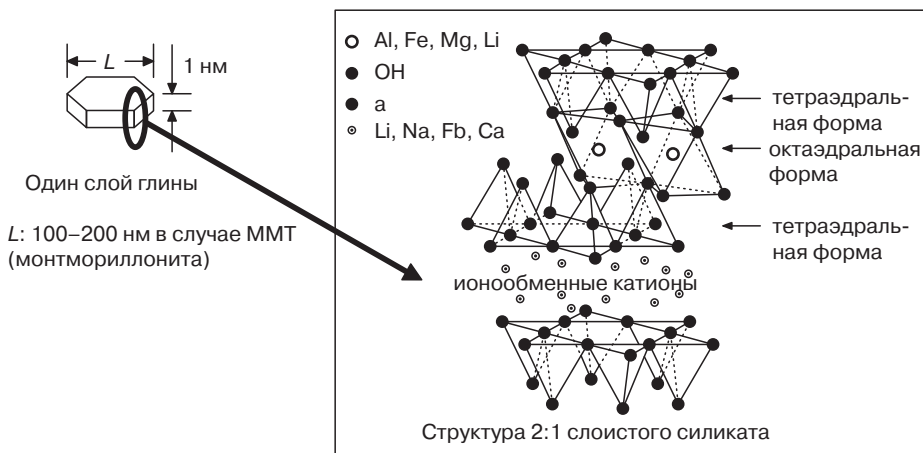


Рис. 15.1. Схематическое изображение формы и размеров слоев глины (слева) и химической структуры слоистого силиката (справа) (заимствовано из литературы [25])

Несмотря на то что начало использования подобных композитов казалось многообещающим (так, например, компании *Toyota* и *GM* начали использовать наноккомпозиты на основе ПП и глины при производстве деталей автомобилей [26]), пока наноккомпозиты не нашли очень широкого применения в различных отраслях промышленности. При использовании в качестве полимерной матрицы полиолефинов задача получения ПКГ становится довольно сложной. Довольно часто при введении в материал глины не удается существенно повысить значения модуля упругости композита, но при этом сопротивление разрушению и величина относительного удлинения при разрыве этого материала по сравнению с исходным полимером снижается довольно значительно. Чаще всего подобные изменения объясняются невысокой степенью распределения (распределение на макроуровне) и/или недостаточностью степени расслоения (распределение на микроуровне) пластов глины в полимерной матрице. Поверхность частиц глины характеризуется повышенной гидрофильностью, а молекулярные цепочки полиолефинов — повышенной гидрофобностью, а поэтому с термодинамической точки зрения (по величине энтальпийного эффекта) слои глины в таких системах будут стремиться связываться друг с другом. Кроме того, в результате проникновения цепочек полимеров в промежутки между слоями наполнителя уменьшается их подвижность, следовательно, снижается величина энтропии системы, что также не способствует протеканию процесса. В результате частички немодифицированной глины при смешении этого наполнителя с полиолефинами в расплаве в основном остаются в первоначальном состоянии, т. е. не расслаиваются на отдельные слои. Даже в том случае, если скопления слоев будут разделены на отдельные пласти под действием сдвиговых напряжений в смесителе или экструдере, то после снятия сдвиговой нагрузки пласти все равно будут снова образовывать скопления, поскольку с термодинамической точки зрения подобный процесс является более предпочтительным. Таким образом, для решения этой проблемы необходимо проводить довольно затратный процесс модифицирования слоев глины органическими веществами, в результате чего к поверхностям наполнителя присоединяются небольшие углеводородные заместители

(цепочки). Однако даже после подобной обработки процесс смешения слоев наполнителя и полимерной матрицы все равно с термодинамической точки зрения остается нецелесообразным, что будет более подробно описано ниже.

Так почему же так важно обеспечить высокую степень распределения и эксфолиирования наполнителя в полимерной матрице? Наиболее простой ответ на этот вопрос состоит в том, что при слипании слоев глины характеристики наполнителя начинают напоминать характеристики более традиционных микронаполнителей. Существенно уменьшается отношение площади поверхности частиц к их объему, а также эффективная анизотропия формы, а поэтому наполнители не могут значительно улучшать характеристики материалов (такие как модуль упругости или коэффициент газопроницаемости). Однако следует отметить, что скопления слоев глины могут выступать в полимерной матрице в качестве концентраторов напряжений, в результате чего повышается хрупкость композиционного материала по сравнению с исходным полимером (хотя последнее утверждение справедливо не для всех случаев). В последние годы ученые очень тщательно исследовали влияние незавершенности процесса расслоения на свойства материалов. Результаты подобных исследований будут подробнее обсуждаться в настоящей главе чуть ниже.

В связи со всем вышесказанным возникает вопрос: Какие задачи и проблемы необходимо решить, чтобы получить на основе полиолефинов и глины качественный наноккомпозит для определенной сферы применения? По мнению авторов главы, существует три основных вопроса:

- химизм — определение подходящего поверхностно-активного вещества или органического модификатора, с помощью которого можно обеспечить более высокую термодинамическую совместимость глины с полимерной матрицей;
- параметры переработки — необходимо подобрать такой процесс, при котором одновременно с формированием изделий будет обеспечиваться и эффективное эксфолиирование и распределение слоев глины в полимерной матрице (большая величина сдвиговых напряжений, использование процессов с применением растворителей и т. д.);
- зависимость свойств материалов от морфологии наноккомпозитов (объемное содержание глины, степень эксфолиирования и распределения), что зачастую позволяет добиваться необходимой степени увеличения свойств композиционных материалов (увеличение модуля упругости или уменьшение коэффициента газопроницаемости).

Теоретические исследования и моделирование играют очень важную роль в решении указанных проблем и вопросов как для систем на основе полиолефинов, так и для многих других систем. Некоторые подходы к моделированию, описанные в настоящей главе, обсуждались в более ранних работах авторов главы [27, 28]; в настоящей главе авторы попытались более детально описать указанные подходы, если они требуют каких-либо пояснений. Идеализированная блок-схема различных моделей, рассматриваемых в настоящей главе, представлена на рис. 15.2. Тем не менее, следует отметить, что пока не все теоретические вопросы изучены и рассмотрены должным образом, а поэтому чтобы при помощи моделирования можно было действительно прогнозировать характеристики материалов, необходимо провести еще целый ряд научно-исследовательских работ. Чуть ниже в настоящей главе более подробно описываются различные модели и способы их применения.

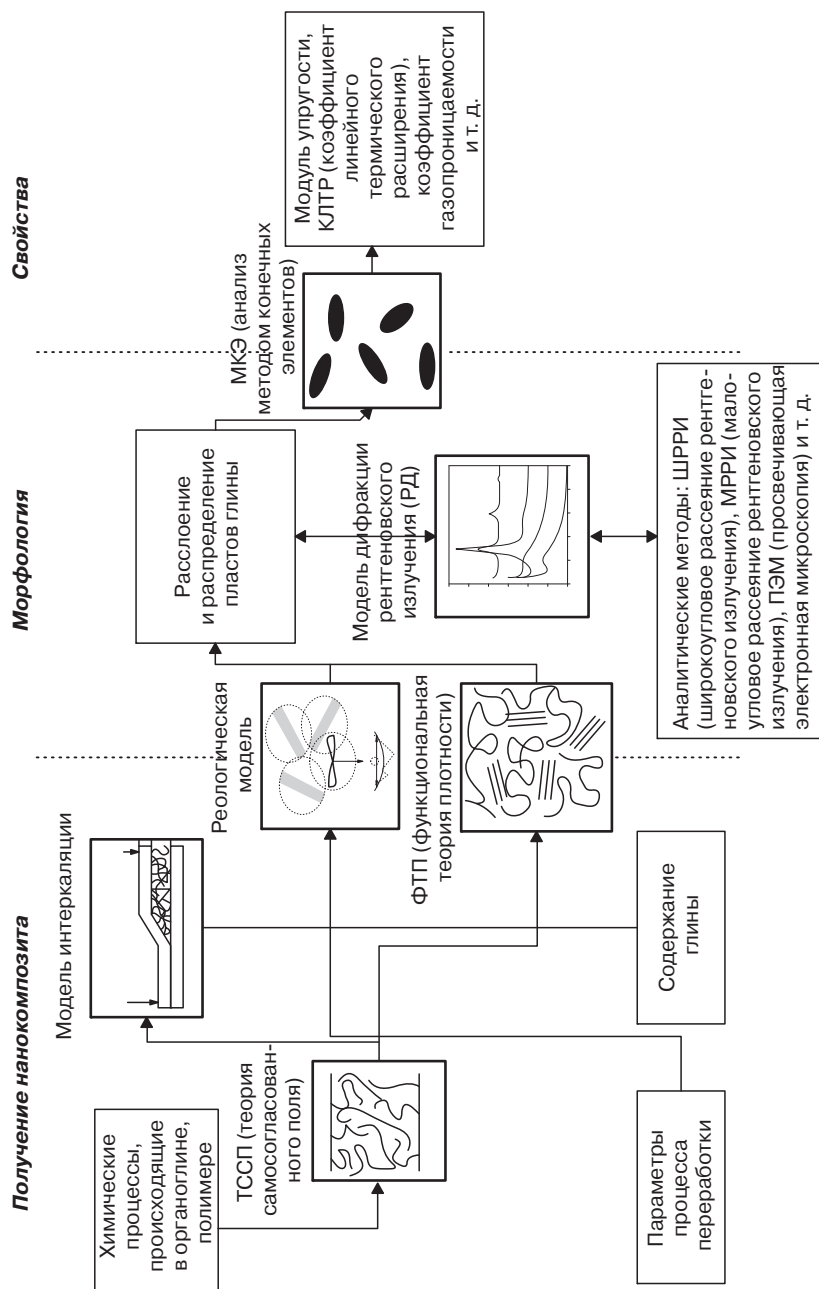


Рис. 15.2. Соотношения между различными моделями, описанными в настоящей обзорной главе. Прямоугольники с изображением жирными черными границами соответствуют различным моделям; прямоугольники с тонкими границами используются для описания различных исходных данных (условия экспериментов) и результатов исследований (определяемая морфология или свойства)

15.2. Морфология, термодинамические свойства и фазовые превращения наноккомпозитов

Для более четкого понимания свойств полимерных наноккомпозитов на основе глины очень важно определиться с равновесным фазовым состоянием смеси этих материалов. Сможет ли равномерно распределиться наполнитель в указанной системе, зависит не только от параметров процесса переработки, но в значительной степени и от термодинамических факторов. Даже если полностью разделенные и изолированные пласты глины будут смешиваться с полимерами, то эти пласты с большой величиной характеристического отношения (соотношением геометрических размеров частиц) могут либо образовывать упорядоченную кристаллическую структуру, либо выделяться из полимерной матрицы в виде отдельной фазы. Задача описания стабильности и морфологии смесей полимеров и глины подразумевает решение двух вопросов: 1) определение степени взаимодействия между слоями глины, между которыми размещаются молекулярные цепочки полимеров; 2) расчет фазовых диаграмм, описывающих зависимость фазового состояния смесового материала от его состава (после определения степени взаимодействия). В действительности при решении указанной проблемы осуществляется анализ системы на двух различных размерных уровнях. Для получения информации относительно степени взаимодействия на наноуровне таких компонентов, как органические модификаторы, основные слои силикатов, а также цепочки полимеров, пласты наполнителей можно рассматривать как бесконечные плоские поверхности. Для более детального изучения всей системы на макроуровне дискообразные частицы глины можно рассматривать как жесткие частицы, распределенные в несжимающейся жидкости и взаимодействующие через удаленный объем и эффективные потенциалы дальнедействующих сил. При решении первой проблемы приходится анализировать свойства полимеров, распределенных между поверхностями пластов глины, в то время как при решении второй проблемы исследуется термодинамика анизотропных коллоидных частиц в расплаве или растворе. Для обеспечения более точного описания равновесного состояния смесей полимеров и глины авторам главы приходится решать обе эти проблемы.

15.2.1. Морфология эксфолированных, интеркаляционных и несмешивающихся наноккомпозитов

Традиционно наноккомпозиты на основе полимеров и глины по характеру морфологии разделяются на три основные группы: эксфолиированные, интеркаляционные и несмешивающиеся (рис. 15.3). Эксфолиированная морфология представляет собой структуру, в которой отдельные пласты глины очень хорошо распределяются во всем объеме полимерной матрицы. При несмешивающейся морфологии в полимерной матрице распределяются крупные скопления (агрегаты) пластов глины, в результате чего материал становится похожим на традиционный композит, в котором частицы наполнителя имеют микронные размеры. И наконец, интеркаляционная морфология соответствует промежуточной ситуации, когда слои глины входят в состав скоплений, а молекулы полимеров проникают в промежутки между соседними слоями наполнителя.

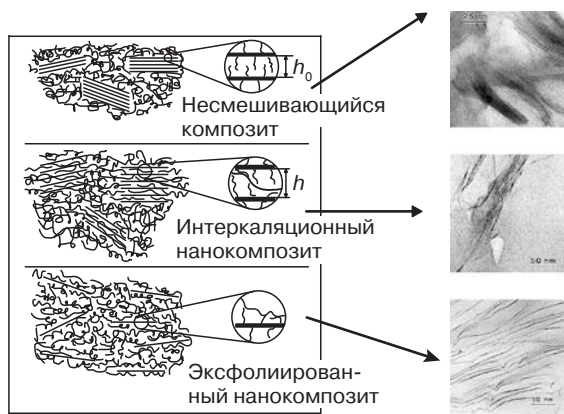


Рис. 15.3. Схематическое изображение (слева), а также микрофотографии, полученные методом ПЭМ (справа) несмешивающихся, интеркаляционных и эксфолиированных наноккомпозитов на основе полимера и глины. На микроснимках показаны: сверху — наноккомпозит на основе эпоксидной смолы и органофункционализированного ММТ (10 %масс. глины); в центре — наноккомпозит на основе ПС и органофункционализированного ММТ (5 %масс. глины); снизу — наноккомпозит на основе ПС и органофункционализированного ММТ (3 %масс. глины) (заимствовано из литературы [64] (схемы) и [52] (микроснимки) соответственно)

Качественное (если не удастся описать количественно) описание движущих сил процесса эксфолиирования осуществляется за счет анализа термодинамических характеристик полимеров, проникающих в промежутки между двумя параллельными пластинами глины. При проникновении полимерной матрицы в промежутки между слоями наполнителя общая величина энтропии системы существенно снижается, что объясняется ограничением подвижности молекул; подобное снижение энтропии должно компенсироваться некоторым увеличением энтальпии системы, которое может произойти при протекании процессов интеркаляции (проникновения) или эксфолиирования (расслоения). Таким образом, основными задачами моделирования являются: 1 — разработка формальной системы прогнозирования величины свободной энергии полимеров, молекулы которых находятся в промежутках между слоями наполнителя; 2 — использование подобного формального способа для разработки методов, увеличивающих вероятность протекания процессов эксфолиирования и интеркаляции.

Таким образом, формальный способ подразумевает вычисление величины свободной энергии полимеров в промежутках между слоями наполнителя F в зависимости от расстояния между слоями глины (толщина прослойки) h . В своих первых работах Вайа и Гианнелис [29, 30] использовали простейшую решеточную модель среднего поля для прогнозирования зависимости $F(h)$ для смеси гомополимерной матрицы и силикатов, модифицированных органическими соединениями. Балац и ее сотрудники [31–35] использовали численные и аналитические методы теорий самосогласованного поля (ТССП) в целях расчета подобных профилей свободной энергии $F(h)$ для целого ряда модельных систем. Как показано на рис. 15.4, монотонное увеличение кривой зависимости $F(h)$ соответствует несмешивающейся морфологии; монотонное уменьшение кривой зависимости $F(h)$ соответствует эксфолиированной морфологии;

а кривые зависимости $F(h)$, которые в какой-то точке достигают своего минимального значения при определенном конечном значении h . (Подобные предположения справедливы, строго говоря, только для случая наличия в материале небольшого количества глины; при более высоком содержании наполнителя в наноккомпозите между слоями глины могут происходить более интенсивные взаимодействия, которые зачастую могут значительно изменять морфологию материала.)

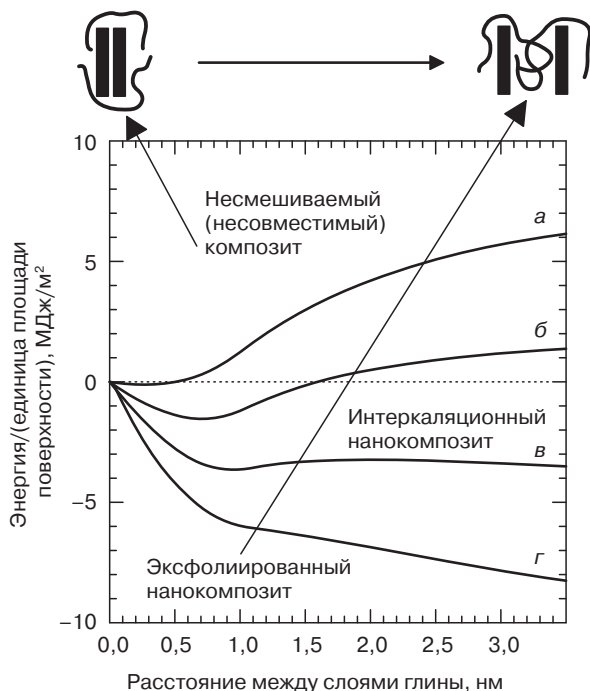


Рис. 15.4. Моделирование процессов интеркаляции и эксfolиирования глины за счет использования теории среднего поля при анализе полимеров, размещающихся в промежутках между соседними слоями наполнителя в скоплениях пластов (заимствовано из литературы [28] и [29])

Как было упомянуто ранее, при определении зависимостей $F(h)$ чаще всего используется теория самосогласованного поля, которая впервые была предложена Шейттенсеном и Флиром [36–38] при изучении особенностей полимеров, находящихся вблизи поверхностей и границ раздела фаз. В теории самосогласованного поля предполагается, что расплав полимера несжимающийся, а полимеры сами по себе рассматриваются как идеальные цепочки Маркова в кристаллической цепочке. Для преобразования многопараметрической задачи в однопараметрическую используется инструмент приближения к среднему полю, в результате чего величина свободной энергии выражается в виде распределения плотности сегментов для сегментов различного типа. Авторы главы предлагают читателю воспользоваться оригинальными статьями Шейттенсена и Флира [37, 38], а также Балац и ее сотрудников [31–35], в которых более подробно

описывается подобный метод, а также способ использования этого метода при исследованиях и анализе наноккомпозитов на основе полимеров и глины.

15.2.2. Обработка полимеров и глинистых частиц с целью получения слоистых композитов

Моделирование с использованием теории самосогласованного поля использовалось учеными для исследования свойств трех различных классов смесей на основе полимеров и глины. Во-первых, метод использовался для анализа систем на основе необработанных частиц глины, распределенных в расплавах нефункционализированных полимеров. Во-вторых, метод применялся для анализа смесей полимеров с предварительно обработанными частицами глины (в этом случае на пласти глины прививались остатки органических ПАВ). И наконец, в-третьих, метод использовался для исследования особенностей распределения частиц глины (как исходной, так и модифицированной органическими соединениями) в расплаве функционализированных макромолекул. В подобных системах многие (если не все) полимерные материалы, использующиеся в качестве матрицы, содержат функциональные группы, которые активно взаимодействуют с поверхностями пластов глины. Ниже представлены результаты моделирования для всех трех случаев.

15.2.2.1. Необработанная глина, нефункционализированный гомополимер

Подобная ситуация является наиболее простой из всех возможных, а также одной из наиболее вероятных, поскольку подобные композиты потенциально могут найти широкое применение на практике. В этом случае необходимо определить два важнейших параметра — степень полимеризации полимера P и параметр взаимодействия Флори–Хаггинса между полимером и поверхностью глины $\chi_{\text{гг}}$. Длина полимерной цепочки P определяет степень снижения энтропии при проникновении цепочек полимера в промежутки между слоями наполнителя (которая приводит к снижению подвижности молекул полимера); таким образом, при увеличении значения P процессы интеркаляции и/или эксфолиирования с термодинамической точки зрения существенно затрудняются. Следует отметить, что в настоящей главе не обсуждаются вопросы динамических ограничений, которые могут снижать скорость процесса интеркаляции при увеличении P выше определенного критического значения (длина молекул, при которой обеспечивается их переплетение). Эти вопросы более подробно рассматриваются в дополнительной литературе. Параметр Флори–Хаггинса $\chi_{\text{гг}}$ характеризует степень увеличения или уменьшения энтальпии системы при протекании процесса интеркаляции или эксфолиирования. В том случае, если $\chi_{\text{гг}} < 0$ (существует интенсивное взаимодействие между полимером и глиной), то в материале могут самопроизвольно протекать процессы эксфолиирования, но только если степень увеличения энтальпии системы будет полностью компенсировать степень снижения энтропии системы. Если же $\chi_{\text{гг}} > 0$, то кривая зависимости величины свободной энергии $F(h)$ будет иметь монотонно увеличивающийся характер, а поэтому процессы интеркаляции или эксфолиирования в подобных системах с термодинамической точки зрения будут затруднительны.

Балац и ее сотрудники [31] внесли очень важное пояснение в подобный термодинамический анализ. В том случае, если $\chi_{\text{гг}} < 0$, то более термодинамически стабильным

может быть эксфолиированное состояние системы, однако в результате взаимодействия различных мономеров, размещенных в каждой молекулярной цепочке, с соседними пластинами наполнителя может происходить дополнительная интеркаляция компонентов и их частичное притяжение друг к другу. Таким образом, процесс получения полностью эксфолиированной системы может осуществляться с довольно низкой скоростью. Подобное предположение было подтверждено результатами моделирования молекулярной динамики, которое было осуществлено Лорингом и его сотрудниками [39–41]. Более подробно вопросы динамики будут рассматриваться в разделе 15.3.

На основании представленной ранее информации можно сделать вывод о том, что получение эксфолиированной морфологии в наноккомпозитах на основе немодифицированной глины и нефункционализированного гомополимера является довольно сложной задачей. Если полимер по своей природе не будет обладать высокой полярностью, не будет в значительной степени взаимодействовать с поверхностью частиц глины, то единственной возможностью получения эксфолиированной структуры является проведение процесса интеркаляции с одновременной полимеризацией, однако и в этом случае достичь необходимого результата удастся отнюдь не во всех случаях (см., например, [4]). Получить эксфолиированную или хотя бы интеркаляционную структуру в подобных композитах при осуществлении процесса компаундирования в расплаве довольно трудно. Таким образом, для увеличения степени эксфолиирования рекомендуется осуществлять модифицирование глины, полимера или обоих этих компонентов.

15.2.2.2. Органомодифицированная глина в расплаве гомополимера

Для улучшения степени распределения частиц глины в полимерной матрице можно осуществить процесс модифицирования поверхности частиц глины органическими соединениями, при котором короткие или средние по длине цепочки органических соединений химически прививаются на поверхность частичек глины. Для получения более подробной информации относительно так называемого процесса обмена ионами авторы главы советуют воспользоваться дополнительной литературой [19, 25]. Прививаемые на поверхность частиц цепочки выполняют двойную функцию: 1) компенсируют снижение энтропии полимерной матрицы при увеличении расстояния между слоями наполнителя; 2) обеспечивают улучшение химической совместимости частиц наполнителя с полимерной матрицей, а также снижают степень уменьшения величины энтальпии. Вайа и Гианнелис в своей работе [30] написали: «Снижение энтропии, обусловленное уменьшением подвижности расплава полимера, не препятствует образованию композита, поскольку увеличение энтропии системы в результате разделения слоев наполнителя компенсирует снижение энтропии полимера при проникновении его в промежутки между слоями наполнителя, в результате чего общее изменение энтропии системы стремится к нулю. Таким образом, анализируя теоретические модели, можно сделать вывод о том, что результат формирования структуры композита при интеркаляции полимера в расплаве зависит от энергетических факторов, которые, в свою очередь, могут определяться по величине свободной энергии полимера и органоглины».

В целом ряде статей [31–33] Балац и ее сотрудники исследовали влияние различных факторов на особенности «морфологической карты» систем на основе полимеров

и органоглины. В первой работе ученые варьировали величину параметра взаимодействия между полимером и поверхностно-активным веществом $\chi_{\text{прив}}$, сохраняя при этом постоянной длину заместителей в поверхностно-активном веществе $N_{\text{прив}} = 25$ и плотность прививки $\rho_{\text{прив}} = 0,04$. На рис. 15.5 представлена зависимость $F(h)$ при различных значениях $\chi_{\text{прив}}$. Если $\chi_{\text{прив}} > 0$ (кривые (а) и (б)), то $F(h) > 0$, а следовательно, исследуемый композиционный материал будет несмешивающимся. Если $\chi_{\text{прив}} \approx 0$ (кривые (с) и (д)), то на кривых зависимости проявляются ярко выраженные точки локального минимума $F(h_{\text{мин}}) < 0$. Наличие подобных точек локального минимума указывает на то, что в смеси формируются «интеркаляционные» структуры [29]. В том случае, если $\chi_{\text{прив}} < 0$ (кривая (е)), то на кривых зависимости наблюдается глобальный минимум (предел, к которому стремится кривая в бесконечности). Подобные кривые характерны для эксфолированных структур [29], в которых пласти эффективно отделяются друг от друга и распределяются по всему объему расплава полимера. Таким образом, за счет анализа только термодинамических факторов уже можно говорить о том, что при увеличении степени взаимодействия между полимерами и поверхностно-активными веществами повышается вероятность образования более стабильных композитов, а также увеличивается вероятность образования в материале эксфолированных структур.

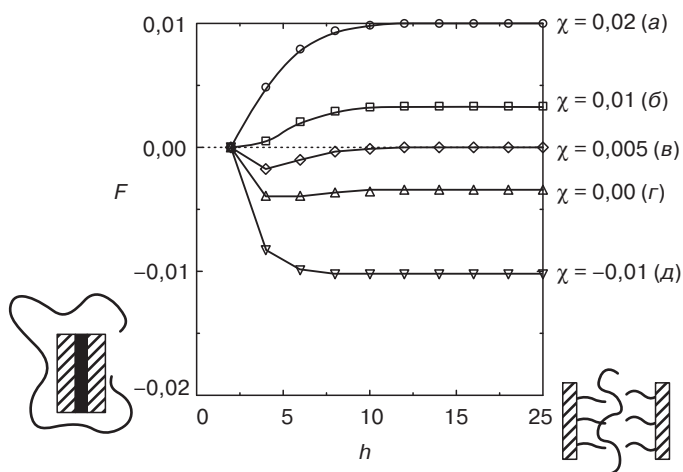


Рис. 15.5. Расчеты кривых зависимости свободной энергии с использованием теории самосогласованного поля для некоторых модельных систем на основе полимеров и органоглины с различными значениями параметра взаимодействия полимера и поверхностно-активного вещества (параметр Флори, χ) (заимствовано из литературы [31]). Пояснения в тексте

При увеличении длины цепочки полимеров (P) повышается степень несоответствия длины свободных и привитых цепочек, в результате чего значения $F(h)$ увеличиваются по сравнению с теми значениями, которые указаны на рис. 15.5. Таким образом, за счет увеличения P увеличивается вероятность протекания процесса разделения фаз, а поэтому для обеспечения совместимости (смешиваемости) компонентов подобной системы параметр взаимодействия $\chi_{\text{прив}}$ должен иметь более высокое значение. Один

из способов выравнивания длины свободных и привитых цепочек состоит в увеличении длины заместителей в поверхностно-активном веществе. На рис. 15.6 представлены кривые изменения величины свободной энергии при различной длине цепочек заместителей в поверхностно-активных веществах ($N_{\text{прив}} = 25, 50$ и 100) и значениях параметра взаимодействия $\chi_{\text{шп}} = 0, 0,01$ и $0,02$. Плотность прививки в указанных системах составляла во всех случаях $\rho_{\text{прив}} = 0,04$. В случае $\chi_{\text{шп}} = 0$ увеличение длины прививаемых цепочек изменяет структуру полимерных наноккомпозитов с интеркаляционной на эксфолиированную. Следует также отметить, что при $\chi = 0,01$ увеличение значения $N_{\text{прив}}$ приводит к тому, что в несмешивающейся системе образуется термодинамически стабильная интеркаляционная структура.

Взаимодействие между короткими цепочками заместителей в поверхностно-активных веществах и длинными макромолекулами полимеров характеризуется наличием резкой, тонкой границы раздела фаз и невысокой степенью взаимного переплетения (проникновения) различных цепочек [31]. Для сравнения, если молекулы полимера и поверхностно-активного вещества будут иметь приблизительно одинаковую длину ($N_{\text{прив}} = P = 100$), то в результате взаимодействия между частичками ширина границы раздела фаз («межфазная граница») увеличится, что предоставит полимерным цепочкам большую степень конформационной свободы. Поэтому с точки зрения величины энтропии подобные системы более предпочтительны. В результате значения $F(h)$ при увеличении длины заместителей в поверхностно-активных веществах в некоторой степени увеличиваются. Таким образом, как минимум в определенном диапазоне значений интенсивности взаимодействия полимеров и поверхностно-активных веществ есть возможность регулирования степени смещения и характеристик морфологии композитов за счет увеличения длины цепочек заместителей в поверхностно-активных веществах. Подобные выводы согласуются с результатами недавних экспериментов, в которых ученые получали наноккомпозиты на основе органоимодифицированной глины и блок-сополимеров стирола и бутадиена (полистирол-полибутадиен) [42]. Исследователям удалось определить, что при увеличении длины алкильных цепочек, входящих в состав глины, увеличивается интенсивность проникновения молекул сополимера в промежутки между слоями наполнителя, в то время как при использовании глины с меньшей длиной алкильных заместителей подобной интеркаляции и вовсе не происходит. Кроме того, ученые отметили, что при увеличении длины цепочек алкильных заместителей увеличивается совместимость глины с блоками полистирола (входящими в состав блок-сополимера), а также повышается величина эффективной прочности материала.

Балац и ее сотрудники [31] изучили изменение характеристик системы при увеличении значений $\rho_{\text{прив}}$ (при сохранении на постоянном уровне значений $N_{\text{прив}}$). Ученым удалось доказать, что зависимость морфологии от величины $\rho_{\text{прив}}$ не является монотонной и тривиальной. При низких значениях $\rho_{\text{прив}}$ увеличение плотности прививки остатков поверхностно-активных веществ стимулирует протекание процессов интеркаляции и эксфолиирования. Однако при дальнейшем уплотнении системы (увеличении плотности привитых цепочек) свободные цепочки теряют возможность проникать в промежутки между слоями наполнителя и смешиваются с привитыми цепочками. При высоких значениях $\rho_{\text{прив}}$ для обеспечения достаточной степени проникновения цепочек полимера в промежутки между слоями наполнителя параметр

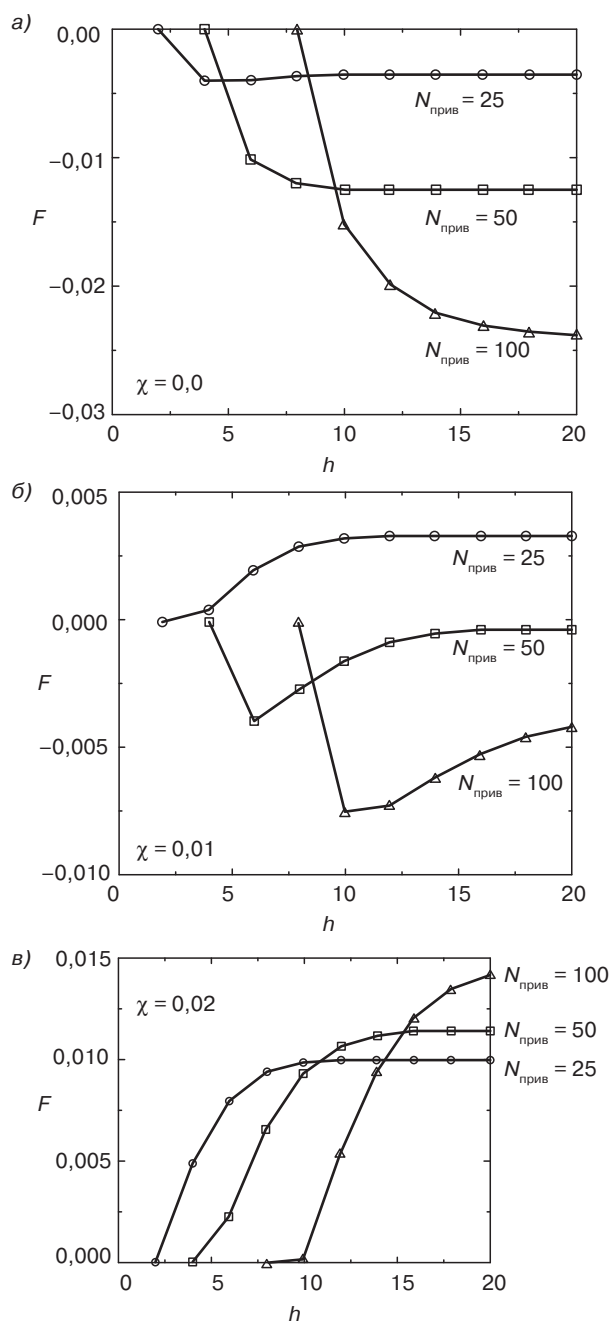


Рис. 15.6. Расчеты кривых зависимости свободной энергии с использованием теории самосогласованного поля для некоторых модельных систем на основе полимеров и органоглины с различной длиной цепочек заместителей в поверхностно-активных веществах $N_{\text{прив}}$ (заимствовано из литературы [31]). Пояснения в тексте

взаимодействия $\chi_{\text{ш}}$ должен иметь большее по модулю отрицательное значение. В результате сравнений было выявлено, что выбранная учеными степень прививки является оптимальной для образования качественных композитов на основе полимеров и глины. Подобные выводы качественно доказываются результатами недавних экспериментов Гальвина и его сотрудников [43], которые тщательно изучили системы на основе органоглины и полимеров, полученные методом компаундирования в расплаве.

15.2.2.3. Функционализированные полимеры

Еще одним способом улучшения совместимости полимерной матрицы и глины является модифицирование полимера за счет введения в состав его молекул «связующих частиц», которые характеризуются повышенным сродством с поверхностью глины. Типичным примером является малеинизированный ПП или ПЭ; малеинизированные цепочки могут намного легче взаимодействовать с поверхностями частичек глины. В подобных системах увеличение энтальпии в результате проникновения полимера в промежутки между слоями наполнителя может полностью компенсировать уменьшение энтропии, которое наблюдается за счет ограничения подвижности цепочек.

Какое количество «связующих остатков» должно присутствовать в цепочке полимера? Интуитивно можно предположить, что если в молекуле будет содержаться больше одного подобного остатка, то это может повысить вероятность протекания процесса интеркаляции, поскольку тогда определяющим фактором становится изменение энтальпии. Однако при увеличении количества подобных остатков повышается также вероятность протекания процесса «соединяющей интеркаляции». Действительно, за счет использования численных и аналитических методов теории самосогласованного поля Жулина и ее сотрудники [32] доказали, что при введении в состав каждой полимерной цепочки не одной, а двух цепочек с концевыми функциональными группами, зачастую повышается вероятность образования интеркаляционных, а не эксфолированных структур.

В последующем комплексном исследовании, проведенном Кузнецовым и Балац [34, 35], было доказано, что при особенно жестких условиях цепочки с концевыми функциональными группами могут стимулировать образование и эксфолированной структуры. Так, в частности, необходимо обеспечить намного более интенсивное взаимодействие между связующими остатками и поверхностями частиц глины, а также существенно увеличить объемную долю функционализированных цепочек в расплаве полимера. Однако ученые отметили, что даже в этом случае результаты моделирования указывают, что в материале могут присутствовать метастабильные интеркаляционные структуры, наличие которых может существенно снижать скорость образование эксфолированных структур. Если на каждой полимерной цепочке будет содержаться еще большее количество связующих остатков (больше двух), то вероятность образования интеркаляционных, а не эксфолированных, структур, увеличивается еще в большей степени. Таким образом, оптимальный вариант наблюдается в том случае, если каждая цепочка полимера содержит одну функциональную группу, при этом предпочтительно, чтобы функциональные группы располагались на концах макромолекул. Подобная ситуация была проанализирована Гинзбургом и Балац [44]. Исследованная учеными модельная система содержала органоглину, матрицу на основе гомополимера, длина цепочек которого составляла $P = 300$, а также функционализированный гомополимер

(с терминальными или концевыми группами), длина цепочек которого составляла $N = 100$. Цепочки с концевыми функциональными группами составляли небольшую часть (5 или 5 %об.) от общей массы полимера, присутствующего в системе. С помощью численных методов теории самосогласованного поля исследователи доказали зависимость степени стабильности морфологии от величины энергии адсорбции связующих остатков на поверхности частиц глины (ϵ). Для конкретного исследованного случая было доказано, что переход композита из несмешивающегося состояния в эксфолиированную морфологию происходит при условии $\epsilon \approx 4k_B T$. В этом случае увеличивается интенсивность адсорбции (поглощения) связующих остатков и увеличивается количество цепочек, которые могут адсорбироваться на поверхности частичек глины, что интенсифицирует процесс разделения (эксфолиирования) слоев наполнителя.

15.2.3. Моделирование макроскопического фазового поведения смесей полимеров и глинистых частиц

В описанных ранее работах исследователи, за счет изучения кривых зависимости величины свободной энергии полимеров, ограниченных двумя пластинами наполнителя, определили условия, при которых осуществляется эксфолиирование глины. Однако для определения равновесной морфологии заданной системы важно проанализировать и изучить другие факторы, такие как объемная доля глины в материале и геометрические характеристики пластов наполнителя, такие как характеристическое отношение $A_f = D/H$, где D — диаметр пласта, а H — его толщина. Для подобных расчетов следует использовать макроскопические модели, а не теорию самосогласованного поля. Идеи, лежащие в основе подобных моделей, разработаны в теории анизотропных коллоидных частиц, распределенных в растворах или расплавах полимеров.

Первая модель, в которой рассматривается взаимоотношение между морфологией наноккомпозита и такими параметрами, как геометрия пластов глины, содержание наполнителя в наноккомпозите, длина полимерных молекулярных цепочек, а также степень взаимодействия глины и полимера, была предложена Лятской и Балац [45]. В модели рассматривается возможность ориентационного упорядочения расположения пластов наполнителя в массе полимера. Как и в теории среднего поля, используя модель, напоминающую модель Онсагера [46], ученым удалось рассчитать величину свободной энергии и химического потенциала изотропных (в которых не наблюдается ориентационной упорядоченности) и нематических (характеризующихся наличием ориентационной упорядоченности) фаз, а также зафиксировать наличие областей, в которых одновременно существует две фазы. С помощью предложенной модели удалось довольно корректно спрогнозировать, что если параметр взаимодействия полимера и глины $\chi_{\text{нг}}$ Флори–Хаггинса имеет положительное значение, то может наблюдаться существенное расширение областей, в которых одновременно существует две фазы. Таким образом, при каком-то конечном значении содержания наполнителя система может представлять собой смесь агрегатов (скоплений), обогащенных слоями глины, и полимера, в котором практически не содержится глины. Кроме того, ученые доказали, что при увеличении диаметра частичек глины в области вблизи $\chi_{\text{нг}} = 0$ наблюдается все более и более резкий переход к несовместимости компонентов, а следовательно, при любом положительном значении $\chi_{\text{нг}}$ «растворимость» глины в полимере существенно снижается.

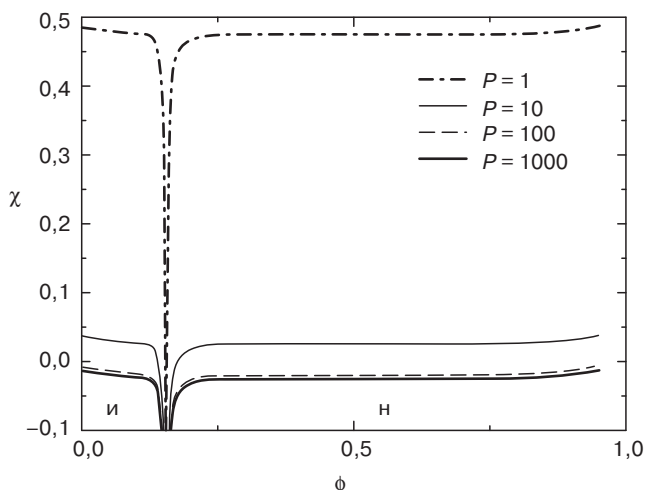


Рис. 15.7. Фазовая диаграмма смеси полимера и пластов глины, полученная за счет использования модели, напоминающей модель Онсагера. На графике ϕ — объемная доля пластов наполнителя, а χ — параметр взаимодействия пластов глины и полимера (параметр Флори). Фазы: и — изотропная, в которой не наблюдается ориентационной упорядоченности; н — нематическая, характеризующаяся наличием ориентационной упорядоченности. Различные кривые совместного существования фаз соответствуют различной длине молекулярных цепочек полимеров: от $P = 1$ (мономер или растворитель) до $P = 1000$ (сверхвысокомолекулярный полимер). Области выше кривых совместного существования фаз соответствуют композитам, в которых имеется две фазы (несмешивающиеся композиты) (заимствовано из литературы [45])

Следующая стадия моделирования макроскопических особенностей фаз в системах на основе полимеров и глины была осуществлена Гинзбургом и Балац [44, 47, 48], которые разработали новый формальный способ моделирования на основе функциональной теории плотности (ФТП). Ученые в своей работе использовали предложенную Сомоза и Таразона [49, 50] функциональную теорию плотности, которая применяется для описания различных мезофазных структур анизотропных твердых тел (рис. 15.8). В концепции Сомоза–Таразона величина свободной энергии системы на основе твердых эллипсоидов вращения описывалась зависимостью от характера распределения отдельных частиц $\rho(r, n)$, который зависит от пространственной и ориентационной упорядоченности пластов. К величине свободной энергии, определяющейся лишь геометрическими параметрами системы, был добавлен дополнительный компонент, который определял степень взаимодействия (притяжения или отталкивания) между пластинами наполнителя, в пространство между которыми были помещены цепочки полимера. Подобный поправочный компонент был определен за счет интегрирования зависимостей величины свободной энергии $F(h)$, рассчитанных в результате использования теории самосогласованного поля, относительно всей площади поверхности этих частиц (аналогично широко известному приближению Держагуина [51], которое было предложено в теории коллоидных систем). Как показано на рис. 15.9, подобная двумерная модель позволяет прогнозировать морфологию материала непосредственно по его составу. Так, в частности, с помощью этой модели можно спрогнозировать,

что в присутствии небольшого количества функционализированных цепочек с концевыми группами (например, введением нескольких процентов малеинизированного ПП в расплав ПП) может происходить образование более выгодных ориентированных и эксфолиированных структур, при условии, конечно, правильного регулирования степени адгезии связующих остатков к поверхности частиц глины. Подобные результаты качественно согласуются с различными результатами экспериментальных исследований [12, 13], хотя проведение количественного сравнения с помощью используемого подхода в некоторой степени усложняется.

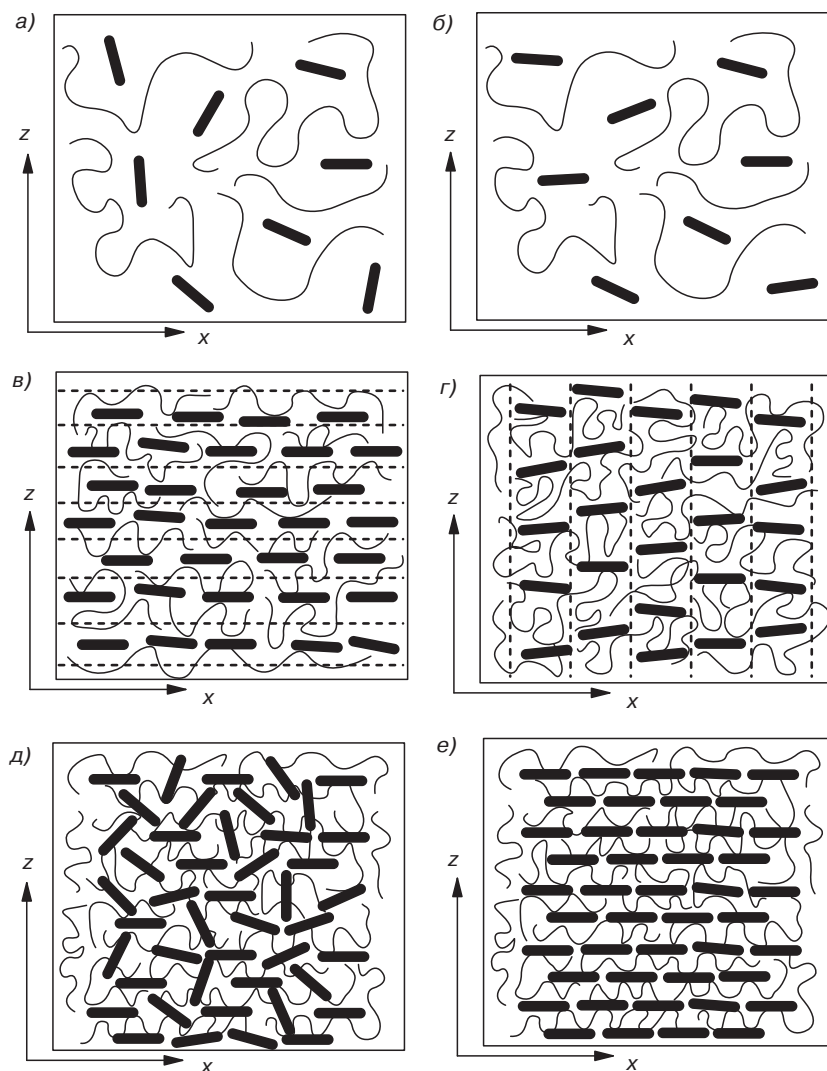


Рис. 15.8. Мезофазы сплюснутых (пластинчатых) одноосных частиц, распределенных в полимере: а — изотропная; б — нематическая; в — слоистая смектитная; г — колончатая; д — изотропная гелеобразная; е — кристаллическая (заимствовано из литературы [48])

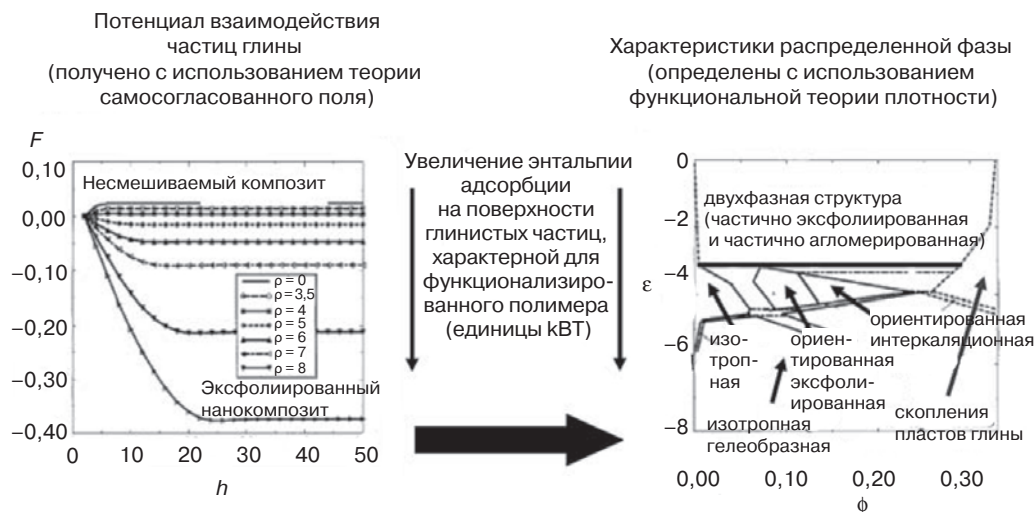


Рис. 15.9. Пример многомерных вычислений с использованием теории самосогласованного поля и функциональной теории плотности с целью прогнозирования термодинамических характеристик наноккомпозитов на основе полимеров и глины. Полимерная матрица состоит из гомополимера с длиной цепи $P = 300$ и содержит небольшое количество ($\phi = 0,05$) функционализированных цепочек (с концевыми группами) длиной $N = 100$. Энергия адгезии между связующими остатками и поверхностью глины ϵ изменяется от 0 (отсутствие адгезии) до $-10k_B T$ (очень сильная адгезия). Пласты глины моделированы в виде сплюснутых (сжатых) эллипсоидов с размерами $D = 30$ нм и $H = 1$ нм. Органические модификаторы (поверхностно-активные вещества) имеют длину молекул $N_{\text{прив}} = 5$; плотность прививки составляет $\rho_{\text{прив}} = 0,2$ цепочки/нм². Все мономеры с химической точки зрения являются идентичными ($\chi = 0$). Пояснения к рисунку — в тексте (заимствовано из литературы [28])

Важно понимать основные ограничения и приближения, которые используются в подобной модели. В неявной форме предполагается, что гибридная фаза, содержащая полимер и неорганический материал, термодинамически стабильная; пласты глины могут рассматриваться как жесткие, твердые компоненты, в которых гибкость не проявляется (или проявляется в малой степени). Оба предположения достаточно хорошо описывают ситуацию введения в полимеры небольших по величине глинистых частиц (лапонит), но становятся не совсем корректными для более громоздких глинистых частиц (ММТ и фторсодержащая слюда). При увеличении диаметра частиц глины повышается вероятность образования неравновесных структур. Таким образом, окончательная морфология композиционного материала в значительной степени зависит от «предыстории» образца и параметров его получения. Как будет описано далее (раздел 15.3), очень большое влияние на окончательную морфологию наноккомпозитов оказывают реологические характеристики расплава полимера (особенно на стадии затвердевания).

15.2.4. Интерпретация морфологии композитов по результатам анализа рассеивания рентгеновского излучения

Как было упомянуто ранее, большинство систем на основе наноккомпозитов характеризуются наличием лишь частично эксфолиированной структуры даже в том случае, если процесс образования такой структуры выгоден с термодинамической точки зрения. Степень эксфолиирования и среднее количество слоев наполнителя в типичном «агломерате» в значительной степени определяются «предысторией» образца и параметрами процесса его получения. Таким образом, очень важно иметь возможность экспериментально определять указанные параметры.

Целому ряду ученых удалось доказать [23, 52–55], что определить степень эксфолиирования в наноккомпозите невозможно с помощью какого-либо одного аналитического метода. Обычно для получения более подробной информации об определенном образце материала ученые используют одновременно несколько методов, таких как просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и широкоугловое и малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (ШРРИ и МРРИ). С помощью метода ПЭМ можно лишь качественно описать характер распределения пластов глины в определенной микроскопической области, которая может рассматриваться как репрезентативный элемент всего образца. Методы ШРРИ и МРРИ позволяют получить усредненную для всего объема образца информацию относительно среднечисловой плотности частиц, которые способны рассеивать излучения, а также об их форме. Если предположить, что пласты глины являются основными частицами, которые могут рассеивать рентгеновское излучение, а также то, что слои наполнителя равномерно распределяются по всему объему образца, то на основании полученной методами ШРРИ и МРРИ информации относительно характеристик слоев глины (количество слоев в агломератах) можно разработать соответствующие теоретические модели. Подобная модель была разработана Вайа и его сотрудниками [53–55]. В предложенной модели интенсивность рассеяния излучения $I(q)$ определялась в виде зависимости от вектора рассеяния $q = |q| = (4\pi/\lambda)\sin(\Theta)$:

$$I(q) = KP(q)S'(q), \quad (15.1)$$

где K — «нормализованная константа» (зависит от содержания глины и характеристик анализирующего устройства); $P(q)$ — коэффициент формы отдельной частицы; $S'(q)$ — функция интерференции.

На основании теории рассеяния тонкого пласта Вайа и Лю [53] предложили для указанных зависимостей следующие выражения:

$$P(q) = \int_0^{\pi/2} (\Delta\rho)^2 \left[\frac{\sin(qH\cos\beta)}{qH\cos\beta} \right]^2 \left[\frac{2J_1(qR\sin\beta)}{qR\sin\beta} \right]^2 \sin\beta d\beta; \quad (15.2, a)$$

$$S'(q) = f + (1-f)S(q); \quad (15.2, б)$$

$$S(q) = \frac{1}{\langle N \rangle} \left[\langle N \rangle + 2 \sum_{N=N_1}^{N=N_2} \sum_{n=1}^{n=N-1} p(N)(N-n) \exp\left\{ -\frac{q^2 \alpha^2 n}{4} \right\} \cos(qDn) \right] \quad (15.2, в)$$

В уравнениях (15.2, а)–(15.2, в) имеется два типа параметров — параметры, известные заранее (контраст рассеяния $\Delta\rho$, толщина слоев глины H , а также радиус пластов R), а также параметры, которые описывают морфологию смеси (доля отдельных пластов f , среднее количество слоев в агломерате $\langle N \rangle$, а также степень разупорядоченности расположения слоев в пределах агломерата α). Распределение плотности вероятностей для кривой среднего количества частиц в агломерате $p(N)$ может иметь гауссовскую, бимодальную или какую-либо другую форму. В зависимости от формы кривой получаемые результаты могут в некоторой степени изменяться, но незначительно. Вайа и Лю использовали подобную модель для оценки морфологии дисперсии материала *Cloisite 6A* в толуоле в зависимости от содержания глины в смеси. Ученые доказали, что полученные с помощью подобной модели результаты очень хорошо согласуются с экспериментальными данными, особенно с результатами, полученными методом ШРРИ (рис. 15.10, а). В частности, ученым удалось доказать, что при увеличении содержания глины доля отдельных слоев в смеси монотонно уменьшается (рис. 15.10, б), что хорошо согласуется с результатами, полученными в результате термодинамических расчетов. В последующих статьях [54, 55] Вайа и его сотрудники уточнили предложенную модель и использовали ее для объяснения других результатов исследований наноккомпозитов методами ШРРИ и МРРИ. Аналогичные модели, которые позволяют интерпретировать результаты экспериментов, проведенных методом малоуглового рассеяния нейтронов (МРН), были также предложены и некоторыми другими учеными. Так, например, Юнесси и его сотрудники [56] использовали модель рассеяния излучения скоплением дискообразных частиц для оценки степени эксфолиирования и среднего количества слоев в агломератах в различных наноккомпозитах на основе поли(дициклопентадиена) и ММТ с различным содержанием глины. Было выявлено, что полученные результаты хорошо согласуются с виртуальными оценочными данными, полученными методом ПЭМ, а также качественно согласуются с тем фактом, что при увеличении содержания глины степень эксфолиирования наноккомпозита должна уменьшаться.

Важно снова подчеркнуть, что указанные модели должны использоваться с некоторой осторожностью, поскольку в моделях предполагается, что наноккомпозиты являются частично эксфолированными и частично интеркаляционными материалами. Если на кривой рассеяния не проявляется пик, это может свидетельствовать о том, что наноккомпозит полностью эксфолированный. Однако это может говорить и о том, что компоненты системы крайне плохо смешиваются и совмещаются друг с другом, а следовательно, в материале присутствует небольшое количество макроскопических частиц глины, которые не будут существенно изменять интенсивность рассеяния излучения материалом. Для уточнения полученных данных во многих случаях необходимо дополнительно проанализировать образец методом ПЭМ. Очень часто метод ПЭМ рекомендуется использовать для анализа (хотя бы качественного) структур в наноккомпозитах. Используя результаты исследования образцов методом рассеяния и микроскопии, можно получить необходимую информацию относительно степени эксфолиирования и агломерации; подобная информация впоследствии может использоваться для прогнозирования реологических и механических характеристик смесей полимеров и глины.

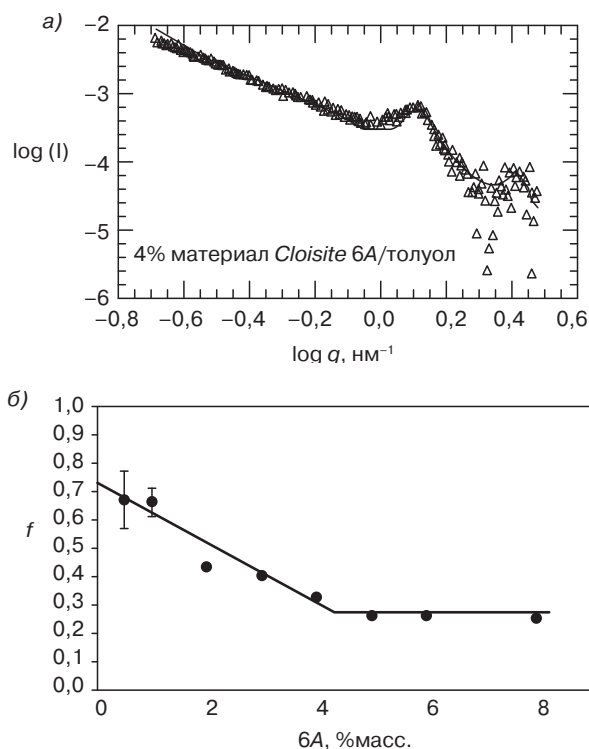


Рис. 15.10. Результаты анализа наноккомпозитов методом рассеяния рентгеновского излучения. Данные об интенсивности рассеяния рентгеновского излучения, полученные экспериментально (треугольники) и обработанные данные (линия), полученные в результате исследования дисперсии органоглины *Cloisite 6A* в толуоле (а); расчетная зависимость отдельных слоев f в дисперсии органоглины *Cloisite 6A* в толуоле от массового содержания органоглины в наноккомпозите. В тексте представлена дополнительная информация относительно модели, использованной при определении f (заимствовано из литературы [53])

15.3. Реология и динамические свойства наноккомпозитов

15.3.1. Динамика процесса интеркаляции

Ранее было доказано [57], что процесс интеркаляции полимеров в промежутки между слоями глины по своей природе довольно сложный. Динамические характеристики полимеров, находящихся в ограниченном объеме, могут значительно отличаться от динамических характеристик этих же полимеров, находящихся в свободной массе материала. Кроме того, за счет взаимодействия полимера и глины может существенно уменьшаться подвижность полимерных цепочек, находящихся вблизи поверхности глинистых частиц (пластов). Гианнелис и его сотрудники доказали [57, 58], что зависимость значений «степени интеркаляции», полученных за счет использования метода МРПИ, от времени $\chi(t)$ может довольно точно описываться выражением, в котором

предполагается, что цепочки полимера проникают в промежутки между слоями наполнителя по диффузионному механизму.

$$\chi(t) = 1 - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4}{\alpha_m} \exp \left[-\frac{D_{\text{эфф}}}{R^2} \alpha_m^2 t \right], \quad (15.3)$$

где $D_{\text{эфф}}$ — коэффициент диффузии полимера в промежутки между слоями наполнителя; R — радиус дискообразных слоев; α_m — положительный (с порядковым номером m) член функции Бесселя нулевого порядка $J_0(\alpha) = 0$. Уравнение (15.3) успешно использовалось для описания большого количества других экспериментальных данных процесса интеркаляции ПС в промежутки между слоями органомодифицированной глины (рис. 15.11). За счет использования этого уравнения можно определить величину константы диффузии полимерных цепочек в промежутки между слоями наполнителя. Ученым удалось доказать, что константа диффузии полимеров в промежутки между слоями наполнителя $D_{\text{эфф}}$ имеет несколько большее значение по сравнению с величиной коэффициента самодиффузии полимера в массу материала $D_{\text{сдиф}}$, а также то, что при величине молекулярной массы выше определенного критического значения (с точки зрения возможности образования переплетений) значение $D_{\text{эфф}}$ пропорционально P^{-1} (где P — длина полимерных цепочек), в то время как значение $D_{\text{сдиф}}$ пропорционально P^{-2} . При увеличении сродства полимерных цепочек с поверхностью глины (или с остатками поверхностно-активных веществ, находящимися на поверхности наполнителя) эффективное значение коэффициента диффузии уменьшается. Последний факт наиболее важный, поскольку он отражает суть общей дилеммы, с которой сталкиваются исследователи, очень кратко сформулированной Балац и ее сотрудниками [31, 45]. Для обеспечения термодинамической устойчивости эксфолированного состояния смеси степень взаимодействия полимера и глины необходимо повышать, однако подобное повышение приводит к значительному уменьшению скорости диффузии полимеров в промежутки между слоями наполнителя, поскольку цепочки полимера постоянно попадают в локальные области с минимальной величиной энергии.

Результаты моделирования процесса диффузии полимерных цепочек в промежутки между двумя «твердыми» слоями глины были описаны в статьях Бальона и его сотрудников [39–41]. Ученые использовали метод молекулярной динамики (МД) и представили полимерные цепочки в виде нелинейной модели «шар–пружина», предложенной Кремером и Грестом [59]. Смоделированная геометрия представлена на рис. 15.12, а, а на рис. 15.12, б представлены типичные результаты экспериментов, которые описывают изменение степени интеркаляции с течением времени. Очевидно, что результаты моделирования довольно точно описывают данные, полученные экспериментальным способом. Бальон и его сотрудники [39, 40] смогли воспроизвести несколько очень важных экспериментальных наблюдений. Диффузия полимера в промежутки между слоями наполнителя может осуществляться быстрее, чем диффузия в массу материала, а при увеличении степени сродства полимерных цепочек с поверхностью глинистых частиц скорость диффузии может существенно снижаться. В последующих исследованиях Ли и его сотрудники [41] также попытались смоделировать процесс интеркаляции двойных блок-сополимеров в промежутки между слоями наполнителя.

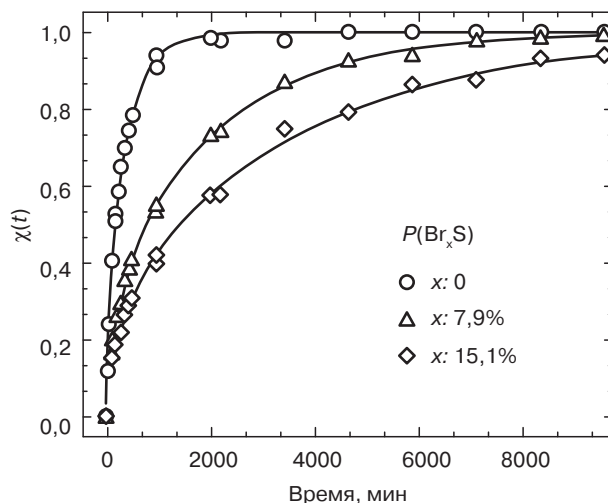


Рис. 15.11. Кривые изменения с течением времени значений «степени интеркаляции» $\chi(t)$, полученных за счет анализа образцов наноккомпозитов на основе ПС и органоглины методом рассеяния нейтронов. Точки соответствуют данным, полученным экспериментально; представленные линии описываются уравнением (15.3). Во всех трех изученных системах использовался полимер с одинаковой молекулярной массой $M_w = 150\,000$ г/моль, однако доля бромированных сегментов, более активно взаимодействующих с глиной, в использованных полимерах изменялась от 0 до 15%. При увеличении содержания бромированных сегментов значение коэффициента диффузии постепенно уменьшается (заимствовано из литературы [58])

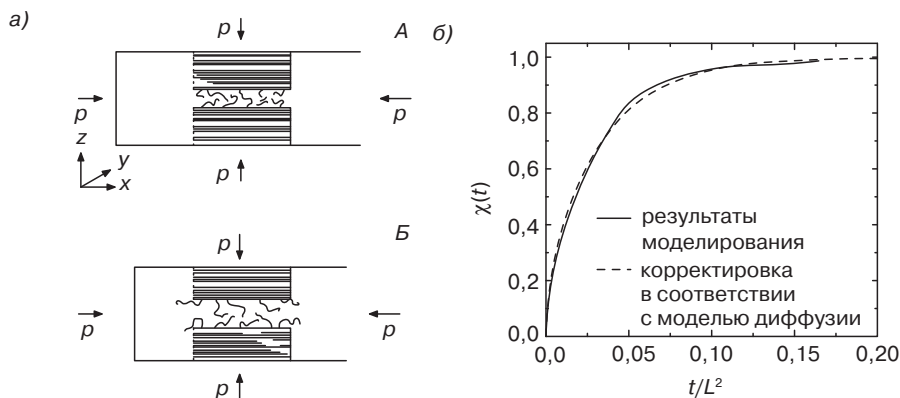


Рис. 15.12. Моделирование молекулярной динамики при процессе интеркаляции полимера в промежутки между соседними слоями глины. Схематическое представление модели, полученной в результате моделирования процесса интеркаляции (а) и расчетная зависимость «степени интеркаляции» $\chi(t)$ при диффузии непереплетенных цепочек полимеров в промежутки между слоями глины (б). При моделировании предполагалось, что длина полимерной цепочки составляет $P = 12$, в то время как критическая длина цепочек (с точки зрения возможности образования переплетений) составляет $P_{\text{пер}} \sim 35$. Диффузионная модель, предложенная Ли и его сотрудниками [39], немного отличается от модели, которая описывается уравнением (15.3), но отличия незначительны (заимствовано из литературы [39] и [40])

При моделировании Бальон и его сотрудники предполагали, что пласты глины жесткие, располагаются параллельно друг другу, и практически не проявляют гибкости. Подобное предположение может быть справедливо для глин с небольшим размером частиц (например, для лапонита, радиус частиц которого составляет $R \sim 30$ нм), однако не совсем справедливо для глин с более крупными частицами, например для ММТ ($R \sim 200$ нм) или фторсодержащей слюды ($R \sim 1000$ нм). Задачу описания гибкости пластов глины попытался также решить Гинзбург и его сотрудники [60, 61]. Ученые предложили «переплетенный» механизм интеркаляции (рис. 15.13), согласно которому расстояние между двумя соседними слоями глины $H(x, t)$ можно определить исходя из следующего выражения:

$$\xi \frac{\partial h}{\partial t} + EI \frac{\partial^4 h}{\partial x^4} + T \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\delta F(h)}{\delta h} = 0, \quad (15.4)$$

где ξ — коэффициент трения (пропорционален вязкости всей массы полимера); E — модуль упругости Юнга, характерный для частиц глины; $I = H^3/12$ — момент инерции сечения единицы длины слоя глины; T — сжимающее усилие, действующее на единицу длины; $F(h)$ — эффективное значение потенциала взаимодействия частиц глины, отнесенное к единице площади частиц.

В результате решения представленного уравнения после задания соответствующих первоначальных и граничных условий можно определить решение «переплетенной» модели. Подобные переплетения позволяют разделить «переплетенные» и «закрытые» области на одних и тех же слоях наполнителя. Вследствие того, что переплетения перемещаются от периферии к центру пластов, то сами слои становятся все более и более пронизаны полимерными цепочками, т. е. интеркалированы. Следует отметить, что точное решение уравнения может быть найдено за счет задания одномерного предела и только для особых форм функции $F(h)$.

Однако уравнение (15.4) можно решить и численными двумерными методами для произвольных значений потенциала и различных значений сжимающего усилия T . В работе [60] ученые доказывают, что для образования петли необходимо приложить к образцу определенное сжимающее усилие: $T > T^* = (2(EI)^{1/2} A^{1/2} / U_0)$ (пороговое значение усилия), где A и U_0 — параметры потенциала взаимодействия $F(h)$, как это показано на рис. 15.13 ($A = 1/2(d^2F/dh^2)_{h=0}$). Пороговое значение усилия T^* может определяться критической величиной сдвиговых напряжений, необходимой для инициирования процесса образования переплетений и отделения слоев друг от друга. Первоначальные оценки указывают на то, что критическая величина сдвиговых напряжений составляет примерно 10^9 – 10^{10} Па (неопубликованные данные). Таким образом, можно сделать вывод о том, что для осуществления процесса интеркаляции полимера в промежутки между слоями глины к материалу необходимо приложить довольно большую по величине сдвиговую нагрузку. Однако для более четкого понимания всех аспектов процесса интеркаляции ученым предстоит провести еще ряд других исследований, при этом исследовать придется как расплавы, так и растворы полимеров.

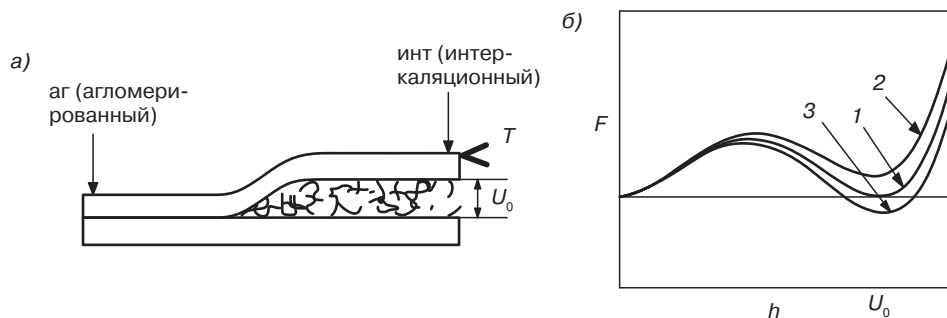


Рис. 15.13. Модель механизма переплетения при интеркаляции. Схематическое представление модели изгибания цепочки (а) и модельная кривая изменения свободной энергии $F(h)$, которая используется для прогнозирования наличия переплетенной структуры, величины энергии и усилия, необходимого для появления подобной структуры (б). Аг — «агломерированное» состояние; Инт — интеркаляционное состояние; T — величина внешнего (сдвигового или сжимающего) усилия; U_0 — расположение минимума кривой изменения величины свободной энергии (при равновесной ширине промежутка между слоями наполнителя), который соответствует интеркаляционному состоянию системы. Различные кривые соответствуют ситуациям, когда энергия интеркаляционного состояния равна (1), имеет большее (2) или меньшее (3) значение по сравнению с величиной энергии агломерированного состояния (заимствовано из литературы [60])

15.3.2. Реология нанокомпозитов

Реология расплавов нанокомпозитов в течение последних двух десятилетий довольно детально изучалась [62–67]. Так, ученым удалось зафиксировать и описать следующие наблюдения:

- для нанокомпозитов зачастую невозможно представить суперпозицию времени и температуры, с помощью которой характеризуется вязкость большинства расплавов полимеров;
- при небольшом содержании в материале глины поведение расплава напоминает поведение жидкости, в то время как при более высоком содержании наполнителя расплав становится похож на твердое тело (рис. 15.14, а); таким образом, введение в материал наполнителя своеобразным образом напоминает процесс желатинизации (гелеобразования) как химической, так и физической;
- поведение расплава нанокомпозита, напоминающее поведение твердого тела, становится похожим на поведение жидкости под действием большой по величине сдвиговой деформации, однако по истечении длительного периода времени (часы или дни), в течение которого осуществляется процесс релаксации, снова возвращается в первоначальное состояние.

Кришнамурти и его сотрудники [62, 63, 67] предположили, что большинство подобных явлений может объясняться на основании понятия перколяции пластов глины (рис. 15.14, б). В случае наличия в системе неупорядоченно расположенных сплюснутых эллипсоидных пластов величина перколяционного предела определяется по следующему выражению [68]:

$$p_c \approx \frac{9,875A_f^{-1} + A_f^{-2}}{7,742 + 14,61A_f^{-1} + 12,33A_f^{-1,5} + 1,763A_f^{-2} + 1,658A_f^{-3}},$$

где A_f — характеристическое отношение, представляющее собой отношение диаметра пласта к его толщине (D/H).

Если будет выполняться условие $A_f \gg 1$, то $p_c \approx 1,275/A_f$, если частицы будут представлять собой сплюснутые цилиндры, то коэффициент может иметь несколько иное значение, однако линейность зависимости доли перколяционного объема от величины характеристического отношения даже в этом случае будет сохраняться. Таким образом, для частиц глины с характеристическим отношением ~ 200 (монтмориллонит) величина перколяционного предела должна составлять $\sim 0,5$ %об. (при наличии полностью эксфолиированной структуры и отсутствии дополнительных связей). В случае частично эксфолиированных структур величина этого предела может увеличиваться.

Подобные простые предположения довольно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Кроме того, важно отметить, что в вышеупомянутом случае предполагается, что слои наполнителя имеют однородную ориентацию; под действием больших по величине сдвиговых напряжений пласти могут выравниваться, в результате чего величина перколяционного предела может повышаться.

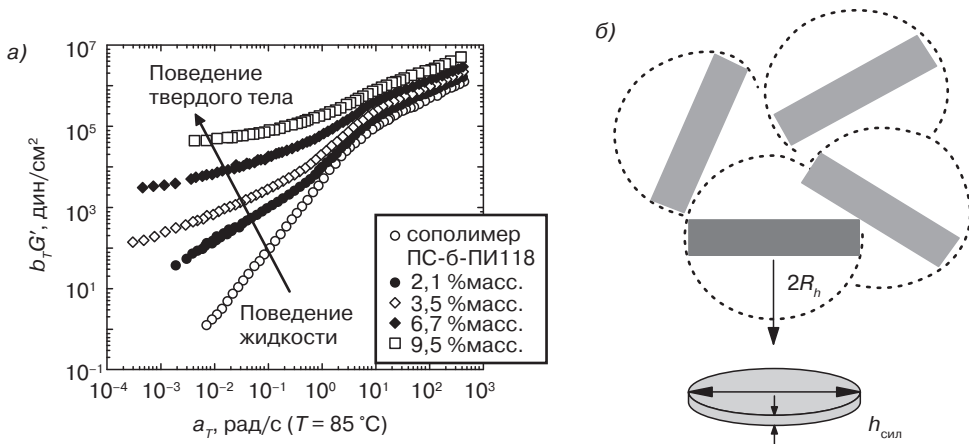


Рис. 15.14. Реология наноккомпозитов: а — результаты экспериментальных измерений суперпозиции (в зависимости от температуры и времени) динамического модуля упругости $G'(\omega)$ в зависимости от частоты для случая наноккомпозитов на основе органофункционализированного ММТ и нерегулярного двойного блок-сополимера ПС-б-ПИ. При увеличении содержания глины реологическое поведение расплава начинает напоминать поведение не жидкости, а твердого тела. Во всех случаях в образцах наблюдалась преимущественно интеркаляционная морфология наноккомпозитов; б — схематическое изображение перколяционной модели реологического перехода из жидкого в твердое состояние (заимствовано из литературы [63])

Несмотря на то что перколяционными процессами можно качественно описать изменения величины статической вязкости (при нулевой скорости сдвига), ученым пока не удалось объяснить характер всего реологического спектра $G'(\omega)$, $G''(\omega)$

(периодическое воздействие сдвиговой нагрузки) или $\eta(dy/dt)$ (устойчивое воздействие сдвиговой нагрузки). Очевидно, что введение в состав материала нанонаполнителей влияет на характер изменения $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ как непосредственным (образование промежуточной перколяционной сетки нанонаполнителя), так и косвенным образом (изменение подвижности полимерных цепочек, расположенных вблизи поверхностей частичек наполнителя). В недавнем прошлом для более детального анализа обоих этих механизмов учеными был проведен ряд экспериментов по компьютерному моделированию поведения расплавов наноккомпозитов [69–71]. Следует отметить, что в настоящей главе указанные вопросы подробно не рассматриваются.

Краткое описание указанных процессов представлено, прежде всего, для понимания особенностей поведения наноккомпозитов при их получении. В последующих разделах настоящей главы основное внимание будет уделяться прогнозированию свойств непосредственно самих наноккомпозитов.

15.4. Прогнозирование свойств наноккомпозитов

15.4.1. Общие особенности методов прогнозирования свойств композитов

Моделирование свойств наноккомпозитов — очень важное направление современных исследований и составная часть более общих процессов прогнозирования особенностей морфологии и свойств многофазных материалов. Бицерано [68] представил отчет, в котором в наиболее общих чертах охарактеризовал процессы прогнозирования свойств наноккомпозитов.

Все основные методы прогнозирования свойств полимерных наноккомпозитов включают ряд общих элементов. Так, при любом подобном анализе необходимо иметь некоторый объем наиболее важных исходных данных о характеристиках соответствующих материалов, входящих в состав композита, в частности о полимерной матрице и нанонаполнителе. Кроме того, необходимо располагать информацией относительно формы частиц нанонаполнителя, о морфологии наноккомпозита, а также об особенностях границы раздела между полимером и нанонаполнителем.

Помимо этого, при необходимости расчета различных характеристик наноккомпозитов может понадобиться и некоторая дополнительная информация. Так, например, при необходимости прогнозирования упругих свойств материалов необходимо, как минимум, определить величину одного из модулей упругости материала (обычно при расчетах используется модуль упругости при растяжении (модуль Юнга) E), а также величину коэффициента Пуассона ν как для полимера, так и для нанонаполнителя. При необходимости прогнозирования величины коэффициента термического расширения (α) наноккомпозита относительно каждой из трех основных осей следует задать значения E и ν , характерные для полимерной матрицы и наноккомпозита (значения α композитов характеризуют «термоупругие» («термоэластические») свойства, которые зависят от упругих свойств отдельных компонентов), а также значения α , характерные для полимерной матрицы и нанонаполнителей. Однако при необходимости прогнозирования газопроницаемости наноккомпозитов по отношению к определенным

газам необходимо знать только газопроницаемость полимерной матрицы по отношению к этому газу, поскольку наночастицы обычно являются непроницаемыми по отношению к большинству газов.

При наиболее упрощенных подходах форма нанослоев определяется таким показателем, как характеристическое отношение A_f , которое указывает на степень анизотропии характеристик частиц наполнителя. Например, если предположить, что форма частиц напоминает идеальные тонкие диски, то такую форму можно охарактеризовать отношением толщины диска к его диаметру ($A_f \ll 1$) или отношением диаметра диска к его толщине ($A_f \gg 1$). Оба этих альтернативных определения A_f довольно часто встречаются в литературе. Кроме того, форма частиц может быть намного более сложной, следовательно, процесс определения величины характеристического отношения для более сложных по форме частиц также существенно усложняется. Так, например, наночастицы могут иметь различную форму в плоскости, а иногда и неравномерную форму в пространстве. Кроме того, вследствие того что наночастицы характеризуются лишь ограниченной жесткостью, но при этом при изготовлении образцов они могут подвергаться значительным изгибающим нагрузкам, то в массе наноккомпозитов частицы наполнителя могут присутствовать в форме «изогнутых» или «волнообразных» частиц. И наконец, в наиболее упрощенных методах анализа рассматривается только форма наночастиц, но не их реальный размер, следовательно, в таких моделях наноккомпозитов нанопласты (и/или их не полностью эксфолиированные скопления) могут иметь различные размеры из определенного диапазона. Подобные более сложные формы и размеры могут учитываться только в комплексных методах, применяемых для прогнозирования свойств наноккомпозитов.

Кроме того, морфология наноккомпозитов сама по себе может рассматриваться с различной степенью точности. В наиболее простых моделях можно определять объемную долю нанопластов, обладающих одинаковым значением характеристического отношения A_f , предполагая, что все пласты размещаются в одной плоскости исследуемого образца. Подобное явление называется «двухосной плоскостной ориентацией». Можно подходить к решению этого вопроса и более комплексно. Так, например, морфологию материала можно определить по объемной доле наночастиц, обладающих определенным диапазоном значений A_f , предполагая, что нанопласты могут различным образом ориентироваться в образце. При еще более комплексном описании учитывается тот факт, что нанопласты могут изгибаться и деформироваться, а также то, что нанослои (или их скопления) могут иметь различные размеры и форму.

Кроме того, при моделировании наноккомпозитов на основе полиолефинов очень важно учитывать, что полимерная матрица зачастую может быть лишь частично кристаллической. Следовательно, морфологические особенности, которые влияют на результаты прогнозирования свойств наноккомпозитов, не ограничиваются лишь формой, размером, объемной долей, характером распределения и ориентации наночастиц. Важно проанализировать такие характеристики, как форма, размер, объемная доля, характер распределения и ориентации кристаллитов, а также вероятность взаимодействия кристаллитов и нанопластов между собой, в результате которого распределение и ориентация этих компонентов может существенно изменяться. В большинстве методов прогнозирования подобным усложнением, обусловленным протеканием процессов кристаллизации в материале, чаще всего пренебрегают. При подобных методах используется так называемая

эффективная матричная аппроксимация (матричное приближение), при которой предполагается, что частично кристаллический полимер является гомогенной, однородной матрицей, а свойства материала определяются наличием в нем кристаллической фазы. При комплексных, более точных методах прогнозирования наличие кристаллической фазы учитывается в более явной форме. В подобных методах наноккомпозиты рассматриваются в виде трехфазных систем, состоящих из аморфной полимерной фазы, кристаллической полимерной фазы и нанослоев (фаза наполнителя).

Еще одна особенность, которая характерна для всех методов прогнозирования, заключается в том, что во всех этих методах должны рассматриваться вопросы межфазной адгезии между полимерной матрицей и нанонаполнителем (нанослоями). В большинстве методов прогнозирования принимается, что на границе раздела между полимером и наночастицами наблюдается идеальная адгезия. Таким образом, предполагается, например, что нагрузка, обеспечивающая механическую деформацию образца, передается от одной фазы к другой без потерь, а молекулы газа, попадающие внутрь наноккомпозита, перемещаются только через полимерную фазу. Фактически, предположение о наличии идеальной адгезии воспринимается большинством ученых совершенно обыденным, и большинство авторов в своих работах даже забывают упомянуть, что при исследованиях они выдвинули подобное предположение. Однако во многих случаях подобное допущение может быть не совсем точным и корректным. Так, например, зачастую при производстве наноккомпозитов в качестве нанонаполнителя используется органомодифицированная глина (в которой неорганические катионы Na^+ или Ca^{2+} заменены на органические катионы, такие как четвертичные катионы аммония), а не простая глина, что позволяет повысить качество распределения нанослоев в полимерной матрице.

В результате использования органомодифицированной глины в состав наноккомпозита вводятся относительно небольшие молекулы органических соединений, которые могут неравномерно распределяться в массе наноккомпозита, в большей степени концентрируясь вблизи поверхности нанопластов. В результате подобных изменений может существенно снизиться величина межфазной адгезии между полимерной матрицей и нанопластиками, что может привести к снижению эффективности передачи нагрузки. Кроме того, за счет модифицирования поверхности частиц наполнителя вблизи нанопластов возникают области, через которые газовые молекулы могут намного быстрее проникать внутрь материала (и проходить через него). При наиболее комплексных методах прогнозирования подобные сложные факторы могут в некоторой степени учитываться. Однако пока ученым не удалось с достаточной степенью точности и реалистичности учесть все подобные сложные эффекты, поскольку даже самые точные модели, которые потенциально могут быть получены, в настоящее время существенно ограничиваются недостаточно полным пониманием основ физики наноккомпозитов.

15.4.2. Основные классы методов прогнозирования свойств

Проанализировав информацию раздела 15.4.1, можно сделать вывод о том, что потенциально свойства наноккомпозитов можно прогнозировать с различной степенью точности. Тем не менее, все методы прогнозирования можно разделить на два общих

класса, а именно методы, которые позволяют прогнозировать свойства наноккомпозитов за счет использования аналитических модельных уравнений (комплексный анализ на основе ряда решений), и методы, в которых свойства прогнозируются с помощью численных методов (чаще всего используется анализ методом конечных элементов).

Методы, основанные на использовании аналитических выражений, являются несколько более простыми, поскольку они позволяют производить необходимые расчеты за счет использования ручных калькуляторов или простейших программ обработки электронных таблиц. Следовательно, при использовании подобных методов от исследователя требуется минимум усилий. Кроме того, для проведения расчетов не нужно использовать мощные компьютеры и специализированные программы. Однако зачастую подобная простота и легкость применения довольно дорого обходится ученым. При использовании модели на основе аналитических выражений возможности ученых существенно снижаются — невозможно получить очень подробные и точные прогнозы свойств материалов. Ограничения в использовании моделей на основе аналитических выражений классической теории композиционных материалов (или адаптированных моделей, в которых учитываются уникальные характеристики наноккомпозитов, хоть и на элементарном уровне) подразумевают, что подобные модели используются, в основном, для осуществления быстрых, предварительных параметрических отборочных исследований, особенно учитывая то, что рассматриваемая в этих моделях морфология в значительной степени идеализирована по сравнению с реальной морфологией исследуемых систем. Принимая решение об использовании аналитических методов для прогнозирования свойств наноккомпозитов, необходимо обязательно помнить, что точность вычислений при подобных методах существенно уменьшается как при увеличении степени анизотропии свойств, так и при увеличении объемной доли нанонаполнителя в материале.

Для проведения более точных прогнозов следует пользоваться более сложными численными методами, которые основываются на моделях, более реалистично описывающих физические процессы, происходящие в материале, а также позволяющие повысить степень точности прогнозирования морфологии наноккомпозитов при описании исследуемых систем. Так, например, результаты более точных прогнозов морфологии наноккомпозита, полученные в ходе использования численных методов, в которых учитываются термодинамические и кинетические эффекты, происходящие при производстве материала, могут непосредственно загружаться на компьютер и использоваться в специальных программах для численного моделирования свойств материалов. Используя подобный подход, можно прогнозировать термомеханические характеристики материалов (и особенно характеристики, определяющие поведение материала при небольшой степени механической деформации и/или небольшом изменении температуры, например, модуль упругости, коэффициент податливости, а также коэффициент термического расширения) и свойства проводимости (и особенно коэффициенты газопроницаемости, диффузии газа, теплопроводности, электропроводности, а также диэлектрическую постоянную). Кроме того, для конкретных образцов наноккомпозитов можно предложить также более точные модели морфологии за счет непосредственного автоматизированного анализа различных двумерных микроснимков, полученных методами электронной микроскопии [72], а затем использовать подобные более реалистичные модели морфологии для более точного прогнозирования свойств

материалов. И наконец, можно также проанализировать степень отклонения от идеальности величины адгезии на границе раздела фаз. Подобный подход позволяет более точно определить сетки, которые будут использоваться при численном моделировании, а не использовать неточные уравнения аналитических моделей.

За последние полвека ученым удалось достичь существенного прогресса в понимании и прогнозировании свойств композиционных материалов, в результате чего технологический потенциал подобных материалов начал реализовываться в намного большей степени [73]. Можно предположить, что в ближайшие годы ученые продолжают достигать определенных результатов в этой области, а численные методы моделирования будут постепенно развиваться и усложняться, что позволит использовать их во все большем количестве случаев и интегрировать их друг с другом. Так, сочетание численных методов моделирования с динамическими численными методами моделирования (в настоящее время очень активно развиваются) позволит повысить точность прогнозирования свойств наноккомпозитов, и разработать процессы получения материалов с заданной морфологией, т. е. морфологией, при которой свойства материала будут оптимальными.

Развитие компьютерной техники, в частности постоянное увеличение мощности и тактовой частоты микропроцессоров и объема оперативной памяти позволяет осуществлять необходимые расчеты намного быстрее. За счет использования новейших персональных компьютеров численные расчеты на суперкомпьютерах в настоящее время занимают всего минуты, хотя еще десять лет назад такие расчеты проводились в течение нескольких дней. Помимо этого, в последнее время ускоренными темпами разрабатываются все новые и новые программные средства, что также позволяет повышать скорость и точность расчетов, проводимых при числовых методах моделирования. Так, метод построения «адаптивных сеток» позволяет пользователям очень точно описывать морфологию наноккомпозитов, содержащих частицы с ярко выраженной анизотропией свойств, в частности частицы с острыми краями (такие как тонкие нанопласты). Разработка такого метода позволила существенно расширить возможности моделирования и прогнозирования свойств наноккомпозитов, существенно повысило точность и реалистичность получаемых результатов по сравнению с результатами, которые получались при использовании более ранних методов построения сеток при прогнозировании морфологии традиционных композитов.

В результате всех этих улучшений и новейших разработок численные методы начали все чаще использоваться при прогнозировании свойств наноккомпозитов, в отличие от относительно простых, но идеализированных аналитических выражений. Использование методов численного моделирования позволяет предварительно спрогнозировать возможность получения наноккомпозитов с заданными характеристиками, однако подобные прогнозы в 2006 г., когда была написана настоящая глава, еще нельзя было рассматривать как относительно рутинные действия и относительно простые анализы. Авторы предполагают, что в ближайшие 5–10 лет подобные анализы станут более традиционными и будут проводиться повсеместно.

Следует особо подчеркнуть, что разработка методов прогнозирования многих других важных свойств наноккомпозитов в настоящее время находится, к сожалению, на начальных этапах из-за сложности всех физических процессов, происходящих в материале. К подобным свойствам можно отнести предел прочности, ударную вязкость, а также стойкость к разрушению (общее количество энергии, которое необходимо приложить

к образцу для его разрушения) — все эти характеристики в значительной степени зависят от режима и скорости деформирования образца, — а также стойкость материала к горению. Разработка соответствующих моделей, с помощью которых можно описывать и прогнозировать подобные свойства, происходит довольно медленно и планомерно.

Примеры применения аналитических выражений и численных методов моделирования будут представлены в следующих двух разделах настоящей главы; так, в двух разделах будут рассматриваться термомеханические свойства и газопроницаемость материалов соответственно.

15.4.3. Моделирование термоупругих свойств композитов

Общая процедура расчетов с использованием аналитических моделей, предложенная Камахо и его сотрудниками [74], может применяться для очень приблизительно-го прогнозирования термоупругих свойств многофазных систем, содержащих любое количество компонентов с частицами любой формы, с различной степенью ориентации и различным количеством слоев.

1. Свойства двухфазной системы, состоящей из непрерывной фазы «матрицы» и распределенной фазы «наполнителя», могут рассчитываться на основе свойств входящих в ее состав компонентов, а также их объемного содержания в смеси. При подобном подходе предполагается, что термоупругие свойства в каждом домене фазы являются равномерными и изотропными, а также то, что между доменами различных фаз наблюдается идеальная адгезия. Кроме того, предполагается, что форма частиц наполнителя двухосно симметрична. Подразумевается, что на этой стадии расчетов анизотропные частицы наполнителя (такие как волокна и пласти) ориентируются одноосно. Форма частиц описывается величиной характеристического отношения A_f (определяется как отношение самого большого размера частицы наполнителя и его самого маленького размера). Если $A_f \neq 1$, то наполнитель может быть волокнистым (частица с одним большим и двумя маленькими размерами) или дискообразным (частица с двумя большими и одним маленьким размером).

2. Если необходимо проанализировать не только одноосную, но и другие типы ориентации частиц наполнителя с ярко выраженной анизотропией свойств, то при исследованиях необходимо использовать тензор ориентации, который позволяет определить усредненную ориентацию частиц. Подобный подход был описан Адвани и Такером [75].

3. Если в состав материала входят частицы нескольких типов (которые могут иметь различные значения E , ν , α , и/или A_f), то при расчетах учитываются усредненные агломераты частиц (объемная доля скоплений частиц различных компонентов), что позволяет прогнозировать свойства даже таких сложных, гибридных композитных систем.

4. Если композитная система состоит из нескольких слоев, характеризующихся различными свойствами и/или различной ориентацией, то для прогнозирования зависимости свойств подобной многослойной системы от толщины, свойств и относительной ориентации слоев используется теория расслоения (ламинации).

Уравнения, предложенные Халпином и Кардосом [76, 77] (исторически называемые уравнениями Халпина–Цзая) и Чоу [78], являются аналитическими моделями, которые могут использоваться в качестве универсального метода на первых стадиях моделирования, структура которого была описана выше. Преимущество уравнений

Халпина–Цзя состоит в том, что они имеют более простую форму. Уравнения, предложенные Чоу, имеют намного более сложный вид и могут представляться в различной форме, однако зачастую позволяют получать более точные результаты.

Кристенсен [79] доказал, что пласти с большой величиной характеристического отношения ($A_f \geq 100$), неупорядоченно расположенные (ориентированы не в одном, а сразу в нескольких направлениях) в пространстве, позволяют повышать жесткость наноккомпозита в значительно большей степени (примерно в три раза) по сравнению с тем влиянием, которое оказывают на характеристики аналогичного композита случайным образом ориентированные волокна.

Бруне и Бицерано [80] дополнили и в некоторой степени преобразовали ранее предложенные модели, после чего использовали их для прогнозирования особых морфологических характеристик наноккомпозитов, содержащих пласти с ярко выраженной анизотропией свойств, например, композитов, в которых наполнитель эксфолиирован в недостаточной степени и/или недостаточно качественно распределен по всему объему материала. В таких смесевых материалах существенно снижается армирующее действие частиц наполнителя. Так, например, на рис. 15.15 показано, что изменение пространственной ориентации пластов может приводить к существенному уменьшению значений модуля упругости Юнга в определенной плоскости.

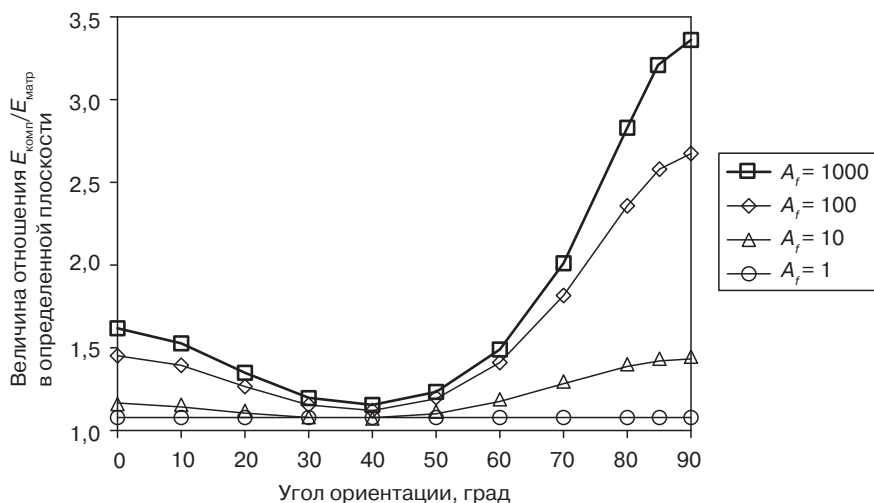


Рис. 15.15. Влияние ориентации пластов относительно направления деформирования образца, спрогнозированное за счет использования модели, предложенной Бруне и Бицерано [80]. Угол ориентации определяется как угол между осями симметрии пластов и направлением деформирования, таким образом, углу 90° соответствует случай, когда пласти располагаются строго параллельно направлению деформирования, а углу 0° соответствует случай, когда пласти располагаются строго перпендикулярно направлению деформирования. Кривые соответствуют материалам, содержащим частицы с различной величиной характеристического отношения A_f . Объемная доля слоев составляет $\Phi = 0,025$. Предполагается, что значения модуля упругости Юнга пластов наполнителя превышают значения модуля, характерные для полимерной матрицы, в 100 раз. Кроме того, при расчетах предполагается, что значение коэффициента Пуассона как полимерной матрицы, так и пластов наполнителя, составляет 0,4 (заимствовано из литературы [68])

Кроме того, можно заметить, что за счет наличия взаимосвязи между деформацией образца в различных направлениях, которая определяется величиной коэффициента Пуассона композита, минимальная эффективность армирования достигается, если пласти ориентируются в материалы в некоем промежуточном состоянии, а не в том случае, когда пласти располагаются перпендикулярно к направлению деформирования.

Форнс и Пол [81] использовали более сложные модели для более четкого понимания явления превосходного армирования, наблюдаемого в высоко эксфолиированных наноккомпозитах (по сравнению с традиционными композитами на основе стеклянных волокон). Работа указанных ученых была направлена, в том числе, и на изучение снижения эффективности процесса армирования в связи с частичным эксфолиированием скоплений слоев наполнителя, при этом полученные учеными результаты были очень похожи на результаты, полученные Бруне и Бицерано [80]. Совсем недавно Шенг и его сотрудники [82] проанализировали возможность применения различных микромеханических моделей для прогнозирования значений модуля упругости, характерных для полимерных наноккомпозитов на основе глины. Кроме того, особое внимание ученые уделили определению влияния на характеристики композитов параметров материалов, т. е. глины и полимерной матрицы (например, ученые довольно подробно описали вопросы, связанные со степенью кристалличности полиолефиновой матрицы).

Описанная выше работа наглядно демонстрирует то, в какой степени можно использовать аналитические выражения для прогнозирования термоупругих характеристик наноккомпозитов. Как было описано ранее, методы численного моделирования были разработаны и использованы для учета уникальных особенностей морфологии наноккомпозитов, следовательно, при прогнозировании свойств наноккомпозитов подобные модели позволяют получать более точные и реалистичные результаты.

Современные достижения в создании подобных методов представлены в работе Гусева [83], разработавшего основы анализа методом конечных элементов (МКЭ). С помощью метода можно моделировать и прогнозировать термоупругие свойства и характеристики проводимости многофазных систем, содержащих ярко выраженные анизотропные фазы, которые могут иметь произвольную форму и произвольным образом ориентироваться. За счет последовательного использования периодических граничных условий, с помощью которых можно получить многокомпонентные конфигурации Монте-Карло, разделения структуры на отдельные элементы сетки, которые описывают характеристики морфологии, и численного определения общих свойств материала ученые получили возможность повысить точность прогнозирования свойств многофазных материалов при использовании относительно простых компьютерных моделей. Ученые опубликовали ряд вариантов применения подобных моделей при прогнозировании значений модуля упругости [83], коэффициента термического расширения [83, 85], диэлектрической постоянной [83] и коэффициента газопроницаемости [84] композиционных систем на основе различных полимерных матриц. Подобный подход реализуется в программном пакете *PALMYRA*. С его помощью можно рассматривать различные типы морфологии, сложность которых сопоставима со сложностью морфологий, исследуемых с помощью аналитических методов или методов многофакторного моделирования.

Пример результатов применения пакета *PALMYRA* [28] при анализе наноккомпозитов, армированных нанопластиками, представлен на рис. 15.16, где показана прогнозируемая зависимость значений модуля упругости Юнга от степени эксфолиирования

и ориентации частиц нанонаполнителя (нанопластов). Уравнения для анализа ряда решений, заимствованные из теории композиционных материалов, могут использоваться для довольно точного анализа (точность результатов сопоставима с точностью значений, полученных Бруне и Бицерано [80]) в ситуации, при которой пластиы наполнителей либо являются полностью эксфолированными, либо размещаются в агломератах, состоящих из определенного количества слоев, между которыми имеется некоторое расстояние. С другой стороны, свойства композитов, в которых определенная часть пластов находится в эксфолированном состоянии, а другая часть — в виде скоплений слоев различных размеров, могут прогнозироваться только за счет использования численных методов. Можно заметить, что модуль упругости сильно зависит от степени эксфолиирования слоев наполнителя, а также от особенностей их расположения в массе материала; кроме того, можно сделать вывод о том, что влияние этих двух факторов является взаимозависимым. Так, при увеличении степени эксфолиирования пластов значение модуля упругости в определенной плоскости существенно увеличивается, если слои располагаются параллельно плоскости механической деформации. Однако если слои будут ориентироваться равномерно в трех различных направлениях, то степень эксфолиирования будет оказывать относительно незначительное влияние на величину модуля упругости.

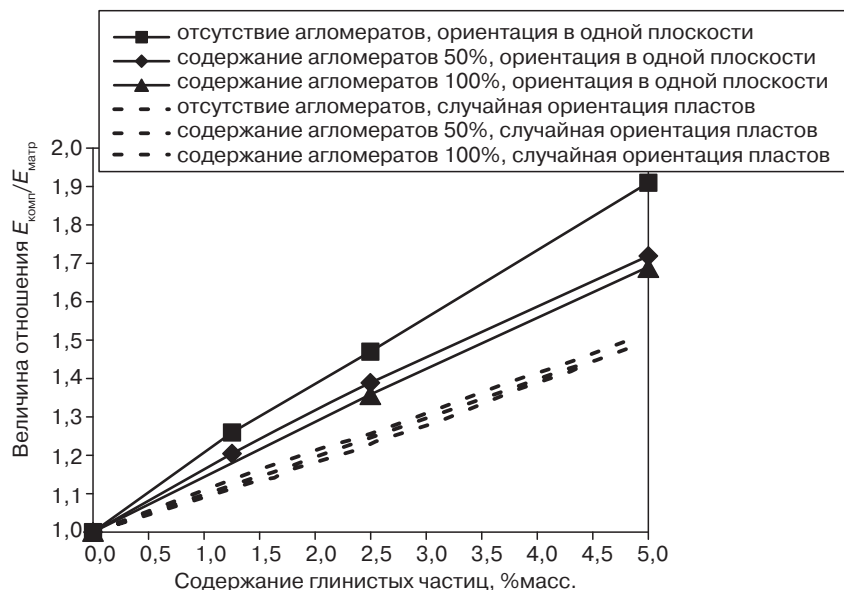


Рис. 15.16. Пример применения программы *PALMYRA*. На рисунке представлена спрогнозированная графическая зависимость модуля упругости Юнга (E) от степени эксфолиирования и ориентации пластов нанонаполнителя. Диаметр пластов составляет 60 нм, а толщина пластов — 1 нм, таким образом, величина характеристического отношения составляет $1/60$. Отношение значений модуля упругости, характерных для компонентов композиционного материала (т. е. $E_{\text{наполнитель}}/E_{\text{полимер}}$), составляет 100. В состав агломератов, содержащихся в наноккомпозите, входит в среднем пять пластов. Расстояние между соседними слоями в подобных агломератах составляет 1 нм (заимствовано из литературы [28])

Следует также отметить, что МКЭ — наиболее часто используемый, но не единственный метод моделирования механических свойств композиционных материалов. В недавнем прошлом Бакстон и Балац [86] предложили несколько иной метод, который называется методом упругой решетки (МУР), с помощью которого можно прогнозировать значения модуля упругости и другие механические характеристики наноккомпозитов. Полученные с помощью нового метода результаты мало чем отличаются от результатов, полученных Бруне и Бицерано [80] и Гусевым [83]. Однако следует отметить, что для определения точности и возможностей нового метода необходимо еще провести ряд исследований, в частности необходимо проверить возможность использования метода при прогнозировании линейных и нелинейных механических характеристик наноккомпозитов.

15.4.4. Моделирование свойств проводимости

Уравнения для анализа ряда решений, заимствованные из теории композиционных материалов, могут использоваться также при прогнозировании свойств проводимости (диэлектрическая постоянная, электропроводность, магнитная восприимчивость, теплопроводность, коэффициент диффузии газов и газопроницаемость) многофазных материалов. В моделях, используемых для прогнозирования подобных свойств, зачастую осуществляется математическое преобразование выражений [87, 88], как и при прогнозировании термоупругих свойств материалов, поскольку в свое время ученые провели своеобразные аналогии между этими свойствами [89, 90]. Подобные аналогии и полученные модели прогнозирования свойств композиционных материалов использовались довольно широко для анализа композитов, содержащих дискретные наполнители, а также армированных композитов, в которых фаза наполнителя является дискретной, т. е. распределенной в непрерывной полимерной матрице.

Так, например, Фредриксон и Бицерано [91] доказали, что ранее предложенные уравнения, описывающие зависимость проницаемости композитов с правильно ориентированными пластинами, позволяют описать только частные случаи, а именно свойства композитов с малым содержанием наполнителя (разбавленные и полуразбавленные смеси). Поэтому ученые разработали и предложили скорректированное, уточненное и более универсальное уравнение, которое может использоваться в большем числе случаев. На рис. 15.17 представлены результаты прогнозирования свойств композитов с использованием подобного метода, а также результаты прогнозов, полученные Гусевым и Ласти [84], которые в своих работах использовали численные методы моделирования, предложенные Гусевым [83] и подробно описанные в разделе 15.4.3.

Два метода прогнозирования свойств позволяют получать сопоставимые результаты при анализе увеличения барьерных свойств (снижения проницаемости) наноккомпозитов, содержащих частицы с величиной характеристического отношения A_f до 100. Однако для случая $A_f \gg 100$ результаты, полученные численным методом, указывают на то, что барьерные свойства могут увеличиваться в несколько большей степени по сравнению с прогнозами, полученными в результате использования аналитических моделей. Гусев и Ласти [84] предположили, что подобные различия можно объяснить тем, что при подобном методе (в отличие от работ, в которых

использовались аналитические выражения) учитывается, что в полимерном материале может содержаться большее количество частиц наполнителей с ярко выраженной анизотропией свойств.

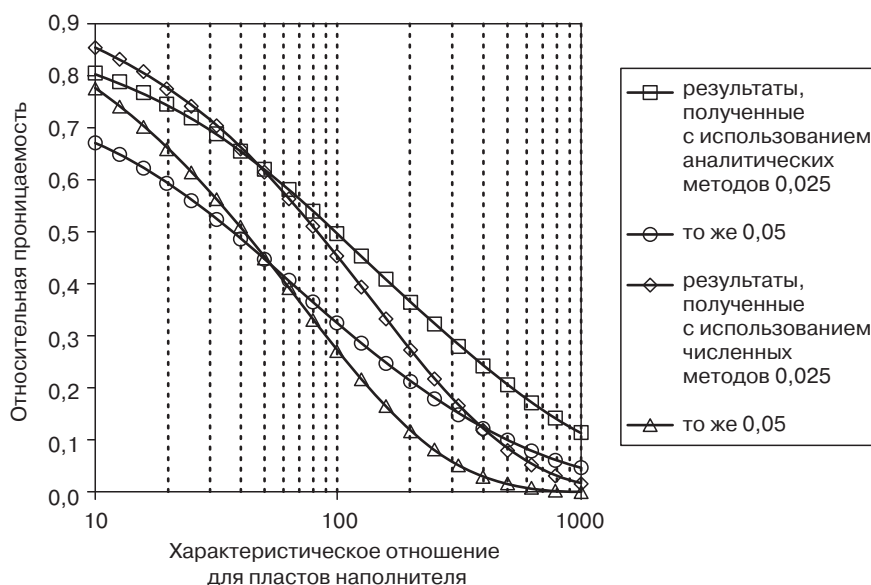


Рис. 15.17. Прогнозирование значений коэффициента газопроницаемости, характерных для композитов, содержащих дискообразные частицы наполнителя, идеально ориентированные в определенном направлении в объеме полимерной матрицы. Число, указанное в условном обозначении кривой, соответствует объемной доле Φ наполнителя в анализируемом композите. Результаты, полученные за счет использования аналитических уравнений, предложенных Фредриксоном и Бицерано [91], сравниваются с результатами, полученными за счет использования численных методов моделирования, предложенных Гусевым и Ласти [84], которые предположили, что величина относительной проницаемости зависит от произведения ΦA_r (заимствовано из литературы [68])

15.5. Выводы

В главе рассмотрены теоретические и численные модели, предложенные учеными для описания систем на основе полимеров и неорганических веществ, в частности полимерных наноккомпозитов на основе глины. Подобные модели могут использоваться для решения целого ряда задач, в частности для прогнозирования влияния методов получения материалов на их структуру и свойства, следовательно, могут использоваться для разработки новых наноккомпозиционных материалов. В то же время пока перед учеными по-прежнему остается целый ряд задач — так, ученые должны разрабатывать и совершенствовать новые модели, а также предложить более точные параметры экспериментальных исследований. Среди наиболее важных проблем, особенно

актуальных для получения композитов на основе полиолефинов и глины, можно упомянуть необходимость более точного учета таких факторов, как степень взаимодействия между частицами глины, а также влияние степени кристалличности полимера на степень эксфолиирования частиц глины.

В настоящей обзорной главе рассматриваются некоторые (но не все) теоретические и численные модели, которые позволяют более досконально анализировать и понимать характер поведения наноккомпозитов. Однако следует отметить, что в главе не рассматривается ряд важных вопросов, таких как анализ методов атомистического и молекулярного моделирования структуры и конфигурации полимерных цепочек в наноккомпозитах [92–94], методов моделирования огнестойкости наноккомпозитов [95] или методов прогнозирования нелинейных механических свойств, таких как сопротивление образованию трещин [96]. Специалисты предполагают, что указанные модели в ближайшее время будут развиваться очень быстрыми темпами.

Большинству специалистов очевидно, что несмотря на все сложности, наноккомпозиты на основе полиолефинов и глины в будущем будут все чаще и чаще использоваться в промышленности. В настоящее время сфера создания подобных материалов является в большей степени искусством, чем наукой, однако специалисты полагают, что в ближайшее время ученым удастся систематизировать знания об особенностях и эксплуатационных характеристиках подобных материалов. Модели, описанные в настоящей главе (а также новые методы, которые будут предложены учеными в ближайшие годы), будут играть очень важную роль и позволят разработать новые способы и режимы получения новых наноккомпозитов и, в конечном итоге, увеличить на рынке долю изделий, которые будут изготавливаться из наноккомпозитов.

Благодарность

В. Гинзбург хотел бы выразить слова благодарности компании *The Dow Chemical Company*, которая оказывала ему поддержку при написании настоящей главы.

Перечень условных обозначений

α	Коэффициент термического расширения
γ	Деформация сдвига
ε	Энергия адсорбции связующих остатков на поверхности частиц глины
η	Вязкость
$\rho_{\text{прив}}$	Плотность прививки
ν	Коэффициент Пуассона
Φ	Объемная доля
χ_{AB}	Параметр взаимодействия Флори-Хаггинса между частицами (компонентами) A и B
$\chi(t)$	Зависимость степени интеркаляции от времени
A или A_f	Характеристическое отношение (отношение геометрических размеров)

	для пластов (слоев) глины
D	Диаметр пластов (слоев) глины
$D_{\text{эфф}}$	Коэффициент диффузии полимера в промежутки между слоями наполнителя
$D_{\text{слиф}}$	Коэффициент самодиффузии полимера в массу материала (полимера)
ФТП	Функциональная теория плотности
E	Модуль упругости Юнга
$F, F(h)$	Свободная энергия полимерных цепочек, находящихся в промежутках между слоями наполнителя (глины)
f	Доля отдельных слоев (пластов) в наноккомпозите
МКЭ	Анализ методом конечных элементов
G	Модуль сдвига (модуль упругости второго рода)
G'	Осциллирующий динамический модуль упругости при сдвиге (модуль сдвига)
G''	Осциллирующий модуль динамических потерь при сдвиге
h	Расстояние между соседними слоями глины
H	Толщина пластов (слоев) глины
$I(q)$	Интенсивность рассеяния рентгеновского излучения
$k_{\text{в}}$	Постоянная Больцмана
МУР	Метод упругой решетки
$N_{\text{прив}}$	Степень полимеризации привитых полимеров или органических модификаторов
N	Степень полимеризации цепочек с концевыми (терминальными) функциональными группами
P	Степень полимеризации полимерной матрицы
$P(q)$	Коэффициент формы отдельной частицы
$P_{\text{с}}$	Перколяционный предел
ПЭ	Полиэтилен
ПП	Полипропилен
ПУ	Полиуретан
q	Волновое число
R	Радиус частиц (пластов) глины
$S'(q)$	Функция интерференции
МРРИ	Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения
ТССП	Теория самосогласованного поля
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
ШРРИ	Широкоугловое рассеяние рентгеновского излучения

Литература

1. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kuraichi, and O. Kamigaito, J. Polym. Sci. A Polym. Chem., 31, 2493 (1993).
2. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito,

- J. Mater. Res., 8, 1185 (1993).
3. P.B. Messersmith and E.P. Giannelis, Chem. Mater., 5, 1064 (1993).
 4. T. Sun and J.M. Garcés, Adv. Mater., 14, 128 (2002).
 5. K. Motha, U. Hippel, K. Hakala, M. Peltonen, V. Ojanperä, B. Löfgren, and J. Seppälä, J. Appl. Polym. Sci., 94, 1094 (2004).
 6. N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi, M. Kato, A. Tsukigase, and A. Usuki, Macromol. Mater. Eng., 280, 76 (2000).
 7. N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, J. Appl. Polym. Sci., 67, 87 (1998).
 8. J. Ma, Z. Qi, and Y. Hu, J. Appl. Polym. Sci., 82, 3611 (2001).
 9. J.M. Garcés, D.J. Moll, J. Bicerano, R.F. Fibiger and D.G. McLeod, Adv. Mater., 12, 1835 (2000).
 10. D. Garca-Lopez, O. Picazo, J.C. Merino and J.M. Pastor, Eur. Polym. J. 39, 945 (2003).
 11. T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou, and J.S. Parent, Polymer, 43, 5483 (2002).
 12. C.M. Koo, H.T. Tam, S.O. Kim, K.H. Wang, I.J. Chung, D.C. Kim, and W.C. Zin, Macromolecules, 35, 5116 (2002).
 13. C.M. Koo, S.O. Kim, and I.J. Chung, Macromolecules, 36, 2748 (2003).
 14. Z. Wang and T.J. Pinnavaia, Chem. Mater., 10, 3769 (1998).
 15. M.A. Osman, V. Mittal, V. Morbidelli, and U.W. Suter, Macromolecules, 36, 9851 (2003).
 16. C. Zilg, R. Mülhaupt, and J. Finter, Macromol. Chem. Phys., 200, 661 (1999).
 17. M.A. Osman, V. Mittal, V. Morbidelli, and U.W. Suter, Macromolecules, 37, 7250 (2004).
 18. E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, and E. Manias, Adv. Polym. Sci., 138, 107 (1999), and references therein.
 19. P.C. LeBaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia, Appl. Clay Sci., 15, 11 (1999), and references therein.
 20. M. Alexandre, P. Dubois, Mater. Sci. Eng. R, 28, 1 (2000), and references therein.
 21. R. Krishnamoorti and R. Vaia (eds.), Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Modeling, Oxford University Press, Oxford, 2002.
 22. T. Pinnavaia and G. Beall (eds.), Polymer-Clay Nanocomposites, Wiley, New York, 2000.
 23. R.A. Vaia and E.P. Giannelis, Mater. Res. Soc. Bull., 394–401 (May 2001), and references therein.
 24. G. Kickelbick, Prog. Polym. Sci., 28, 83 (2003), and references therein.
 25. S. Sinha Ray, M. Okamoto, Prog. Polym. Sci., 28, 1539 (2003), and references therein.
 26. A.I. Taub, Mater. Res. Soc. Bull., 336–343 (April 2006), and references therein.
 27. A.C. Balazs, V.V. Ginzburg, Y. Lyatskaya, C. Singh, and E. Zhulina, Modeling the phase behavior of polymer–clay nanocomposites, in: Polymer–Clay Nanocomposites, T.G. Pinnavaia and G.W. Beall (eds.), Wiley, New York, 2000.
 28. J. Bicerano, S. Balijepalli, A. Doufas, V. Ginzburg, J. Moore, M. Somasi, S. Somasi, J. Storer, and T. Verbrugge, J. Macromol. Sci. Polym. Rev., 44, 53 (2004).
 29. R.A. Vaia and E.P. Giannelis, Macromolecules, 30, 7990 (1997).
 30. R.A. Vaia and E.P. Giannelis, Macromolecules, 30, 8000 (1997).
 31. A.C. Balazs, C. Singh, and E. Zhulina, Macromolecules, 31, 8370 (1998).
 32. E. Zhulina, C. Singh, and A.C. Balazs, Langmuir, 15, 3935 (1999).
 33. A.C. Balazs, C. Singh, E. Zhulina, and Y. Lyatskaya, Acc. Chem. Res., 32, 651 (1999).
 34. D. Kuznetsov and A.C. Balazs, J. Chem. Phys., 112, 4365 (2000).
 35. D. Kuznetsov and A.C. Balazs, J. Chem. Phys., 113, 2479 (2000).
 36. G.J. Fleer, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, and B. Vincent, Polymers at Interfaces, Chapman & Hall, London, 1993.
 37. J.M.H.M. Scheutjens and G.R. Fleer, J. Phys. Chem., 83, 1619 (1979).

38. J.M.H.M. Scheutjens and G.R. Fleer, *J. Phys. Chem.*, **84**, 178 (1980).
39. J.Y. Lee, A.R.C. Baljon, R.F. Loring, and A.Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys.*, **109**, 10321 (1998).
40. A.R.C. Baljon, J.Y. Lee, and R.F. Loring, *J. Chem. Phys.*, **111**, 9068 (1999).
41. J.Y. Lee, A.R.C. Baljon, and R.F. Loring, *J. Chem. Phys.*, **111**, 9754 (1999).
42. M. Laus, O. Francescangeli, and F. Sandrolini, *J. Mater. Res.*, **12**, 3134 (1997).
43. M. Kurian, A. Dasgupta, M.E. Galvin, C.R. Ziegler, and F.L. Beyer, *Macromol.*, **39**, 1864 (2006).
44. V.V. Ginzburg and A.C. Balazs, *Adv. Mater.*, **12**, 1805 (2000).
45. Y. Lyatskaya and A.C. Balazs, *Macromolecules*, **31**, 6676 (1998).
46. L. Onsager, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **51**, 627 (1949).
47. V.V. Ginzburg and A.C. Balazs, *Macromolecules*, **32**, 5681 (1999).
48. V.V. Ginzburg, C. Singh, and A.C. Balazs, *Macromolecules*, **33**, 1089 (2000).
49. P. Tarazona, *Phys. Rev. A*, **31**, 2673 (1985).
50. A.M. Somoza, P. Tarazona, *J. Chem. Phys.*, **91**, 517 (1989).
51. B. Derjaguin and L. Landau, *Acta Physicochim. (URSS)*, **14**, 633 (1941).
52. A.B. Morgan and J.W. Gilman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1329 (2003).
53. R.A. Vaia and W. Liu, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **85**, 14 (2001).
54. R.A. Vaia and W. Liu, *J. Polym. Sci. B*, **40**, 1590 (2002).
55. R.A. Vaia, W. Liu, and W. Koerner, *J. Polym. Sci. B*, **41**, 3214 (2003).
56. M. Yoonessi, H. Toghiani, T.L. Daulton, J.S. Lin, and C.U. Pittman, *Macromolecules*, **38**, 818 (2005).
57. R.A. Vaia, K.D. Jandt, E.J. Kramer, and E.P. Giannelis, *Macromolecules*, **28**, 8080 (1995).
58. E. Manias, H. Chen, R. Krishnamoorti, J. Genzer, E.J. Kramer, and E.P. Giannelis, *Macromolecules*, **33**, 7955 (2000).
59. K. Kremer and G.S. Grest, *J. Chem. Phys.*, **92**, 5057 (1990).
60. V.V. Ginzburg, O.V. Gendelman, and L.I. Manevitch, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5073 (2001).
61. O.V. Gendelman, L.I. Manevitch, and O.L. Manevitch, *J. Chem. Phys.*, **119**, 1066 (2003).
62. R. Krishnamoorti and A.S. Silva, *Rheological properties of polymer–clay nanocomposites*, in: *Polymer–Clay Nanocomposites*, T.G. Pinnavaia and G.W. Beall (eds.), Wiley, New York, 2000.
63. J. Ren, A.S. Silva, and R. Krishnamoorti, *Macromolecules*, **33**, 3739 (2000).
64. R. Krishnamoorti and K. Yurekli, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, **6**, 464 (2001), and references therein.
65. H.S. Jeon, J.K. Rameshwarama, G. Kimb, and D.H. Weinkauff, *Polymer*, **44**, 5749 (2003).
66. C. Mitchell and R. Krishnamoorti, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **40**, 1434 (2002).
67. J. Ren, A.S. Silva, and R. Krishnamoorti, *Macromolecules*, **33**, 3739 (2000).
68. J. Bicerano, *Prediction of Polymer Properties*, 3rd edition, Marcel Dekker, New York (2002).
69. S. Salaniwal, S.K. Kumar, and J.F. Douglas, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 025801 (2002).
70. P.J. Dionne, R. Ozisik, and C.R. Picu, *Macromolecules*, **38**, 9351 (2005).
71. V. Pryamitsyn and V. Ganesan, *Macromolecules*, **39**, 844 (2006).
72. S.A. Langer, E.R. Fuller Jr., and W.C. Carter, *Comput. Sci. Eng.*, **3**(3), 15 (2001).
73. T. Kelly and B. Clyne, *Phys. Today*, **37** (1999).
74. C.W. Camacho, C.L. Tucker III, S. Yalvac, and R.L. McGee, *Polym. Comp.*, **11**, 229 (1990).
75. S.G. Advani and C.L. Tucker III, *J. Rheol.*, **31**, 751 (1987).
76. J.C. Halpin and J.L. Kardos, *J. Appl. Phys.*, **43**, 2235 (1972).
77. J.C. Halpin and J.L. Kardos, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 344 (1976).
78. T.S. Chow, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1873 (1980). Readers wishing to use Chow's method should note a

typographical error communicated to us by him. The correct version of the second equation in the appendix is " $\alpha_3 = 4\pi Q/3 - 4(1-\pi)R$ ", while there is an erroneous "+" sign between the two terms on the right-hand side as printed in the article.

79. R.M. Christensen, *J. Eng. Mater. Technol.*, 101, 299 (1979).
80. D.A. Brune and J. Bicerano, *Polymer*, 43, 369 (2002).
81. T.D. Fornes and D.R. Paul, *Polymer*, 44, 4993 (2003).
82. N. Sheng, M.C. Boyce, D.M. Parks, G.C. Rutledge, J.I. Abes, and R.E. Cohen, *Polymer*, 45, 487 (2004), and references therein.
83. A.A. Gusev, *Macromolecules*, 34, 3081 (2001).
84. A.A. Gusev and H.R. Lusti, *Adv. Mater.*, 13, 1641 (2001).
85. A.A. Gusev and J.J. M. Slot, *Adv. Eng. Mater.*, 3, 427 (2001).
86. G.A. Buxton and A.C. Balazs, *J. Chem. Phys.*, 117, 7649 (2002).
87. D.M. Bigg, *Polym. Compos.*, 7, 125 (1986).
88. J.T. Mottram, in: *Computer aided design in composite material technology*, S.G. Advani, W.R. Blain, W.P. deWilde, J.W. Gillespie Jr., and O.H. Griffin Jr. (eds.), Computational Mechanics Publications, Vol. III, Southampton, 1992, pp. 615–626.
89. Z. Hashin, *J. Appl. Mech.*, 46, 543 (1979).
90. L.V. Gibiansky and S. Torquato, *Phys. Rev. Lett.*, 71, 2927 (1993).
91. G.H. Fredrickson and J. Bicerano, *J. Chem. Phys.*, 110, 2181 (1999).
92. E. Hackett, E. Manias, and E.P. Giannelis, *J. Chem. Phys.*, 108, 7410 (1998).
93. E. Hackett, E. Manias, and E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 12, 2161 (2000).
94. V. Kuppala and E. Manias, *Chem. Mater.*, 14, 2171 (2002).
95. M.R. Nyden and J. Gilman, *Comput. Theor. Polym. Sci.*, 7, 191 (1997).
96. D. Gersappe, *Phys. Rev. Lett.*, 89, 058301 (2002).

Глава 16. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО С КООРДИНАТНОЙ РЕШЕТКОЙ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПЭ

Питер Дж. Дионн, Рахми Оцизик и Каталин Р. Пику (*Политехнический институт Ренселье, Трой, Нью-Йорк, США*)

16.1. Введение

По целому ряду причин в последние годы многие научно-исследовательские работы фокусируются на полимерных нанокompозитах. Во-первых, подобные материалы по сравнению с традиционными композиционными материалами обладают повышенными механическими, диэлектрическими и оптическими характеристиками. Во-вторых, за счет введения нанонаполнителей на практике ученым удастся регулировать комплекс свойств материалов. И наконец, имеется возможность регулирования свойств материала за счет корректировки размера, количества, формы и поверхностной химической структуры частиц наполнителя. На основании формы частиц нанонаполнители можно разделить на три группы: сферические, цилиндрические и слоистые. Углеродные нанотрубки [1] являются примером цилиндрического нанонаполнителя. Тем не менее, следует отметить, что в большинстве работ ученые исследуют нанокompозиты на основе слоистых наполнителей, таких как глина, поскольку подобные наполнители характеризуются довольно низкой стоимостью, повышенными барьерными свойствами, а также повышенными огнестойкостью (низкой горючестью), армирующей способностью [2]. Однако в настоящей главе основное внимание уделяется нанонаполнителям со сферическими частицами, таким как диоксид кремния (кремнезем), оксид алюминия (глинозем) и оксид цинка. Нанонаполнители со сферической формой частиц (которые часто называются просто нанонаполнителями или наночастицами) используются во многих областях, поскольку материалы на их основе могут обладать оптической прозрачностью, улучшенными механическими и реологическими характеристиками, а также регулируемыми оптическими, теплофизическими и диэлектрическими свойствами.

В настоящей главе основное внимание уделяется механическим характеристикам нанокompозитов. Для создания модели, которая бы описывала характеристики

подобных материалов, необходимо исследовать влияние нанонаполнителей на свойства материалов на атомистическом уровне, а затем уже аппроксимировать полученную информацию на больший масштаб (как в пространстве, так и во времени). Если в материалах могут происходить фазовые переходы, то задача построения модели может еще в большей степени усложняться. Ввиду этого в настоящей главе рассматриваются только аморфные полимерные материалы. Кроме того, поскольку нанонаполнители характеризуются большой величиной отношения площади внешней поверхности и объема, то в главе очень подробно рассматриваются свойства границы раздела между нанонаполнителем и полимерными цепочками. Именно поэтому авторы главы ограничились анализом ситуации, при которой наблюдается наиболее сильное межфазное взаимодействие, а следовательно, в главе анализируются два важнейших параметра материалов — содержание (концентрация) нанонаполнителя и степень взаимодействия между полимером и наполнителем.

По результатам некоторых экспериментальных исследований ученым удалось доказать, что нанонаполнители обладают определенным армирующим действием [3–9]. Так, очень важными стали результаты исследований, представленные в работах Чжана и Арчера [5]. Ученые объяснили влияние длины цепочек полимера, объемной доли наполнителя, термической предыстории материала, а также степени взаимодействия между полимером и частицами наполнителя на величину вязкоупругих свойств композитов. Полученные ими результаты указывают на то, что величина низкочастотного динамического модуля упругости (при циклическом воздействии изгибающей нагрузки) нанокompозитов на основе полиэтиленоксида и диоксида кремния, содержащих 4 %об. кремнезема, примерно в пять раз превышает величину модуля упругости, характерную для исходного полимера (рис. 16.1).

Ниже представлены некоторые выводы, которые можно сделать на основании результатов, полученных Чжаном и Арчером. При более низких значениях частоты влияние содержания наполнителя на величину динамического модуля упругости и модуля динамических потерь проявляется в большей степени, в то время как при более высоких значениях частоты влияние содержания наполнителя проявляется в значительно меньшей степени. Исходя из этих результатов, можно сделать вывод о том, что наполнители влияют на равновесное значение модуля упругости, а также на динамику переплетения цепочек в значительно меньшей степени, чем на скорость процесса релаксации напряжений. На кривой релаксации всех исследованных образцов (в частности, на графической зависимости модуля релаксации от времени) имеется два участка, исходя из чего можно сделать вывод о том, что релаксационные процессы в материале протекают, как минимум, по двум различным механизмам. Первый участок кривой описывает процессы быстрой релаксации. По мнению ученых, подобные процессы соответствуют релаксации основных цепочек полимера. Второй участок кривой описывает процессы медленной релаксации. Специалисты полагают, что на этой стадии осуществляется релаксация сетки связанных частиц наполнителя и полимерных цепочек. Ученые предположили, что релаксация сетки связанных частиц наполнителя и полимерных цепочек объясняется следующими тремя факторами: 1) увеличением эффективного размера частиц вследствие ограничения подвижности слоя полимера вокруг частиц наполнителя; 2) формированием полимерных мостиков (перемычек) между частицами наполнителя в результате взаимодействия компонентов композиционного материала, т. е. полимера

и наполнителя; 3) флокуляцией (коагуляцией) частиц наполнителя. Таким образом, в результате сильного взаимодействия частиц наполнителя наблюдается явление армирования материала. Тем не менее, ученые не считают, что основная причина армирования наноккомпозитов — образование агломератов частиц наполнителя, хотя в композитах, содержащих частицы наполнителя микронного размера (или даже больше) армирующее действие обеспечивается именно за счет образования скоплений частиц.

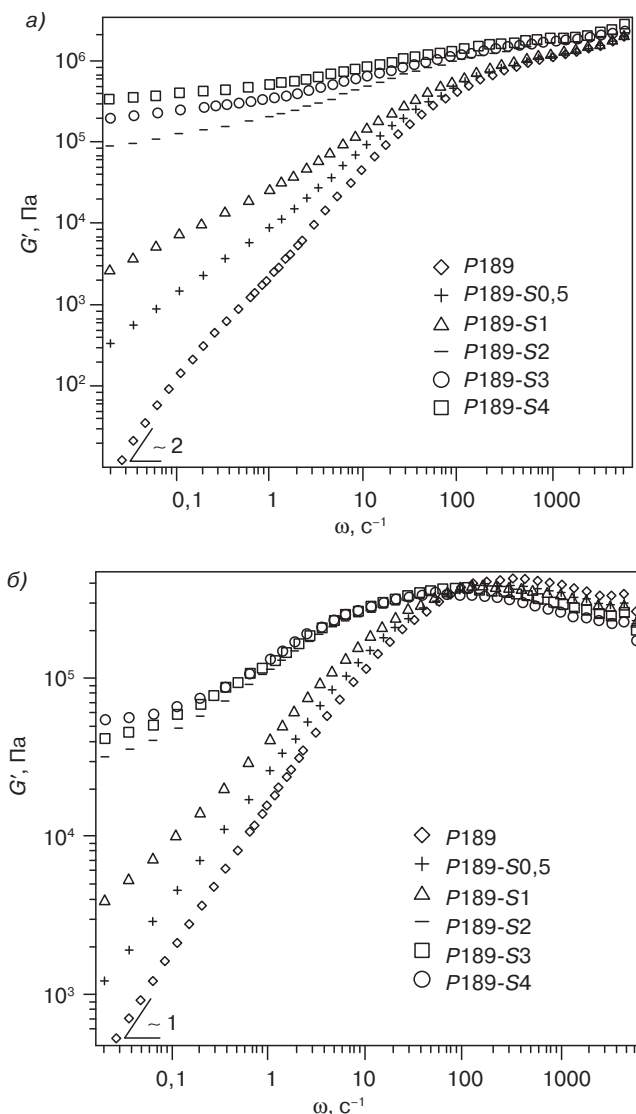


Рис. 16.1. Зависимости величины динамического модуля упругости (а) и модуля динамических потерь (б), характерные для наноккомпозитов на основе ПЭО и кремнезема с объемным содержанием наполнителя от 0% (P189) до 4% (P189-S4) (заимствовано из литературы [5])

В экспериментальной работе, проведенной Чжу и его сотрудниками, была получена зависимость динамического модуля упругости (G') и модуля динамических потерь (G'') от частоты в широком диапазоне значений частот для образцов полибутадиена, содержащего от 2 до 15 %об. диоксида кремния с частицами размером 15 нм [7]. На кривых зависимости G' и G'' от частоты наблюдается двойной пик, что еще в большей степени подтверждает предположение о том, что в материалах осуществляется, как минимум, два типа процессов релаксации — быстрая релаксация, связанная с релаксацией основных полимерных цепочек, а также медленная, связанная с релаксацией сетки связанных частиц наполнителя и полимерных цепочек.

Природа взаимодействия между полимером и частицами наполнителя в значительной степени определяется величиной армирующего (упрочняющего) действия, а также вязкоупругими свойствами нанокompозитов [5, 6]. Характер границы раздела фаз может регулироваться за счет корректировки химического состава поверхности частиц наполнителя. На основании результатов исследований ученым удалось доказать, что когда полимерный материал не адсорбируется или плохо адсорбируется на поверхности частиц наполнителя, значения динамического модуля упругости и модуля динамических потерь, характерные для нанокompозитов, практически не отличаются от значений этих параметров, характерных для исходного полимера [5]. Однако если подобная адсорбция все же происходит, значение динамического модуля упругости, характерное для нанокompозита, увеличивается, как минимум, на три порядка (по сравнению с исходным полимером) [5].

Для объяснения полученных экспериментальных результатов учеными было предложено несколько теорий, основанных на характеристиках и природе молекул. В предыдущей работе, в которой изучались наполненные каучуки, учеными была предложена идея о том, что армирующее действие обеспечивается, если агломераты частиц в материале начинают перколировать [10]. Подобное предположение не согласуется с некоторыми результатами исследований, в частности с тем, что полимерные нанокompозиты обладают улучшенными свойствами, если частицы наполнителя будут хорошо распределены в массе материала. Попытки скорректировать идею об агломерации наполнителя и использовать ее для неагломерированных структур наполнителя основывались на предположении о том, что полимерные цепочки, располагающиеся вблизи поверхности частиц наполнителя, характеризуются более низкими динамическими свойствами. Это приводит к тому, что слои полимера, расположенные вблизи частиц наполнителя, обладают меньшей подвижностью. По оценкам экспертов, толщина подобного пограничного слоя составляет примерно от $R_{ин}$ до $2R_{ин}$, где $R_{ин}$ — радиус инерции. Кроме того, было спрогнозировано, что за счет протекания процесса перколяции подобных слоев происходит улучшение общих свойств материалов, а происходящее при критических значениях относительной деформации размягчение материала (эффект Пейне) является следствием снижения значения температуры стеклования $T_{ст}$ полимерного материала в слоях, размещенных вблизи поверхности частиц наполнителя [8].

Совершенно иное предположение выдвигается в теории переходной сетки частиц наполнителя — считается, что наполнители соединяются сеткой адсорбированных цепочек, которые формируют «вторичную» сетку (в дополнение к тем переплетениям, которые уже имеются между полимерными молекулами). В наиболее простых

вычислениях, а также при наиболее простых методах моделирования молекулярного поведения предполагается, что сетка образуется в том случае, если среднее расстояние между поверхностями частиц наполнителя составляет примерно $2R_{ин}$. Однако подобная теория не способна качественно объяснить особенности нелинейных вязкоупругих свойств материалов, например эффект Пейне, который характерен для наноккомпозитов [6].

Если более подробно изучить теорию переходной сетки частиц наполнителя, то можно заметить, что в литературе встречается, как минимум, две различные концепции, используемые для объяснения наблюдаемого улучшения характеристик материалов, в частности увеличения значения динамического модуля упругости. Первая концепция основывается на понятии ограниченных переплетений [6], которое подразумевает, что полимерные цепочки, располагающиеся вблизи поверхности частиц наполнителя, но не адсорбирующиеся на ней, характеризуются меньшей степенью свободы по сравнению с аналогичными цепочками в основном объеме полимера. Предполагается, что подобное ограничение — результат адсорбции на поверхности частиц цепочек, содержащих переплетения, т. е. адсорбции двух цепочек, которые были предварительно переплетены между собой. Неадсорбированные цепочки, находящиеся вблизи поверхности частиц наполнителя, могут переплетаться с адсорбированными цепочками, в результате чего даже неадсорбированные цепочки в значительной степени теряют свою подвижность и не могут свободно перемещаться через объем материала, что приводит к увеличению времени релаксации системы.

Для объяснения армирующих эффектов при использовании теории переходной сетки частиц наполнителя используется еще одна концепция, в которой предполагается, что любая цепочка, адсорбируемая на поверхности частиц, теряет способность к раптационному движению, которое играет важную роль в осуществлении процессов релаксации деформации [11]. Поскольку в любой системе на поверхности частиц наполнителя адсорбируется достаточно большое количество полимерных цепочек, то процесс адсорбции цепочек оказывает существенное влияние на продолжительность релаксационных процессов во всей системе. Несмотря на то что в результате термических флуктуаций отдельные полимерные цепочки могут постоянно переходить из адсорбированного в свободное состояние (и обратно), среднее соотношение количества адсорбированных цепочек к их общему количеству в системе в течение времени остается величиной относительно постоянной, по крайней мере, для случаев низкой и средней скорости деформирования материала. В подобной концепции предполагается, что цепочки, которые не были адсорбированы на поверхности частиц наполнителя, будут релаксировать примерно с такой же скоростью, как и цепочки, находящиеся в основной массе расплава полимера.

Результаты моделирования, представленные в настоящей главе, также доказывают справедливость решетчатой теории переходной сетки частиц наполнителя и, в частности, предположения об ограничении подвижности цепочек в результате адсорбции их на поверхности частиц, что является основной причиной (на молекулярном уровне) наблюдаемого эффекта армирования полимерных наноккомпозитов. Результаты моделирования указывают на то, что структура и динамические характеристики цепочек изменяются в присутствии частиц наполнителя, а также в зависимости от природы взаимодействия между полимерными цепочками и частицами наполнителя. Ученые

отмечают, что основной задачей различных методов моделирования является объяснение причин и механизмов подобных изменений в материале.

16.1.1. Компьютерное моделирование нанокомпозитов на основе наполнителя со сферическими частицами

Методы компьютерного моделирования играют очень важную роль при изучении влияния наночастиц на структуру и динамические характеристики полимерных цепочек, поскольку позволяют получить информацию об особенностях поведения полимерных цепочек, расположенных вблизи поверхности наночастиц, которую очень сложно получить экспериментальными методами. При компьютерном моделировании подобных систем очень часто используются методы молекулярной динамики и Монте-Карло, при этом в большинстве работ ученых исследуются такие параметры, как структура и динамические характеристики полимерных цепочек в материале, в котором содержатся также наночастицы. Вакателло использовал методы молекулярной динамики и Монте-Карло [12–18] при моделировании и изучении особенностей поведения полимерных цепочек вблизи наночастиц. Глотцер и его сотрудники [19–22] использовали метод молекулярной динамики для изучения особенностей поведения полимерных цепочек, расположенных вблизи наночастиц, а также процессов кластеризации наночастиц. Маттис и его сотрудники [23, 24] использовали метод Монте-Карло для моделирования и изучения структуры полимерных цепочек, расположенных вблизи наночастиц, которые были сформированы в результате сворачивания цепочек в более компактные структуры. Марк и его сотрудники [25, 26] исследовали явление деформации полимерных цепочек, вызванное воздействием наночастиц, а также влияние этого явления на степень армирующего действия и свойства материалов. В результате указанных исследований, а также многих других, было выявлено, что свойства нанокомпозитов определяются большим множеством параметров: степенью взаимодействия между полимером и частицами наполнителя (на границе раздела фаз), содержанием частиц наполнителя в композите, степенью кластеризации (агрегации) наночастиц, молекулярной массой полимера, химическим строением полимерных цепочек (жесткостью цепи), а также размером и формой наночастиц. Несмотря на то что многие из этих параметров, определяющиеся природой используемого полимерного материала, в прошлом очень активно исследовались учеными, введение наночастиц может некоторым образом влиять на эти параметры (вследствие большой площади межфазной поверхности), что может приводить к изменению общих характеристик композиционных материалов. Следует отметить, что пока учеными исследовались лишь системы на основе аморфных полимеров, поскольку наличие в материале кристаллов полимера может существенно усложнять задачу моделирования и так довольно сложной системы. Тем не менее, можно предположить, что в ближайшем будущем ученые приступят к изучению гетерогенных систем, однако прежде необходимо четче понять все физические процессы, происходящие в аморфных системах, и только после этого уже приступать к изучению более сложных кристаллических композиционных материалов.

В настоящей главе описываются результаты исследований таких материалов, как нанокомпозиты, содержащие линейные монодисперсные цепочки ПЭ и сферические наночастицы наполнителя. Молекулярная масса ПЭ, используемого при получении

подобных систем, изменяется в довольно широком диапазоне, а поэтому длина полимерных цепочек может быть как слишком малой (отсутствие переплетений цепочек), так и довольно значительной (возможность переплетения цепочек между собой). ПЭ, исследованный учеными при моделировании и описанный в настоящей главе, во всех случаях остается в аморфном состоянии, а само моделирование осуществляется для систем при температуре, превышающей температуру стеклования материала. Исследованные системы содержат равномерно распределенные по всему объему материала сферические частицы, которые располагаются в полимере в виде плотно упакованных структур, а расстояние между частицами наполнителя сопоставимо с длиной полимерных цепочек ($R_{\text{ин}}$). Частицы наполнителя в исследованных системах имеют сферическую форму, а гранулометрический состав наполнителя имеет монодисперсный характер. В расплавленном состоянии материал обладает вязкоупругими свойствами и довольно высокой текучестью, которая проявляется в течение довольно продолжительного периода времени.

16.2. Метод моделирования

В настоящем разделе представлено подробное описание метода моделирования алмазной решетки второго ближайшего окружения (АРВБО). Большую часть информации, представленной в настоящем разделе, можно найти и в другой литературе, однако авторы раздела посчитали, что читателю необходимо предоставить более подробное описание подобных методов моделирования. Ученые доказали, что модель алмазной решетки второго ближайшего окружения, предложенная Рапольдом и Маттисом [27, 28] в 1995 г., очень полезна при моделировании характеристик и особенностей поведения полимеров. Подобный метод характеризуется рядом преимуществ, которые позволяют увеличить промежутки времени наблюдения и объем моделирования. АРВБО представляет собой метод моделирования решетки, при котором торсионные углы ограничиваются одной транс- и двумя гаус-конфигурациями (для случая ПЭ), а следовательно, конформационное пространство ограничивается лишь этими тремя конфигурациями. Кроме того, метод моделирования АРВБО предполагает анализ довольно грубой решетки, в которой степень свободы компонентов уменьшается специально для увеличения скорости вычислений. В большинстве случаев разбиение системы на довольно грубые зерна (элементарные ячейки) приводит к уменьшению точности вычислений и снижению реалистичности получаемых результатов, а также не позволяет возвратиться к полностью атомистической системе. При моделировании АРВБО процесс образования грубых ячеек обратим для ПЭ и, возможно, других полимеров, состоящих из полностью насыщенных углеводородных цепочек, однако не для таких полимеров, как, например, ПК. В этом случае в любой момент времени при моделировании можно восстановить полностью атомистическое состояние системы, а поэтому анализ образования более грубых ячеек используется только для устранения необходимости получения временной информации относительно особенностей системы. Еще одним преимуществом моделирования методом АРВБО является то, что в нем используется быстрый алгоритм

Метрополь-Монте-Карло [29, 30], что позволяет более эффективно анализировать конформационное фазовое пространство.

Энергетические взаимодействия при моделировании методом АРВБО анализируются как в ближнем (ближний порядок) [28], так и в дальнем окружении (дальний порядок) [28, 31]. Близкодействующее взаимодействие описывается теорией переменного изомерного состояния [32, 33], а далекодействующее взаимодействие обуславливается вторым вириальным коэффициентом с потенциалом Леннарда–Джонса. Метод АРВБО в сочетании с близко- и далекодействующими взаимодействиями используется для моделирования поведения высокомолекулярных полимеров, находящихся в массе материала. В последние годы учеными были описаны некоторые примеры применения метода моделирования с использованием АРВБО, при этом отмечается, что метод был значительно улучшен и скорректирован [34–36]. С помощью подобного подхода ученые проанализировали ряд свойств и параметров материалов, такие как динамические характеристики общей массы материалов [37], степень смешения ПП и ПЭ [38], степень смешения различных стереохимических модификаций ПП [39], а также особенности тонких пленок полимеров [40]. Более подробную информацию относительно методов моделирования и потенциальной возможности использования их при анализе материалов на основе ПЭ можно получить в дополнительной литературе [40, 41].

16.2.1. Алмазная решетка второго ближайшего окружения

Использование в качестве модели алмазной решетки является вполне естественным и закономерным, а поэтому подобный подход применяется при моделировании поведения ПЭ и других винильных полимеров, поскольку в цепочках таких полимеров угол между связями, образованными тремя соседними атомами, приблизительно соответствует углу связей в тетраэдрической решетке, а величина торсионных углов как в транс-, так и гош-конфигурации составляет примерно 120° . Алмазная решетка второго ближайшего окружения является моделью алмазной (тетраэдральной) кристаллической решетки, в которой каждая элементарная ячейка имеет вид, представленный на рис. 16.2. Образующаяся более грубая, крупнозернистая кристаллическая решетка (с большим размером элементарных ячеек) напоминает упаковку однородных твердых сферических частиц наполнителя в композиционном материале. Название «алмазная решетка второго ближайшего окружения» использовано учеными потому, что оно раскрывает суть взаимоотношений в исходной кристаллической решетке алмаза, в то время как название «равномерная упаковка жестких сферических частиц наполнителя» этого не делает. Координационное число в АРВБО составляет 12 (рис. 16.3), в то время как в исходной кристаллической решетке алмаза значение координационного числа составляет всего 4. Элементарная ячейка в АРВБО имеет форму деформированного во всех трех направлениях куба, в котором угол между любыми двумя осями составляет 60° . При моделировании с помощью этого метода молекул *n*-алкана каждый узел в алмазной решетке второго ближайшего окружения представляет собой два атома углерода основной полимерной цепи, а также атомы водорода, соединенные с этими двумя атомами С, т. е. каждый узел, по сути, является мономерным звеном ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). Вследствие того что длина связи между двумя

соседними атомами углерода составляет 0,153 нм, то шаг кристаллической решетки в модели АРВБО составляет 0,25 нм. На рис. 16.3 представлена АРВБО, в которой 12 ближайших узлов соединяются с одним центральным узлом посредством связей, которые выделены на рисунке жирными линиями. Тем не менее, АРВБО характеризуется низкой степенью заполнения даже в общей массе материала, что объясняется тем, что каждый узел кристаллической решетки представляет собой всего два атома основной цепочки полимера.

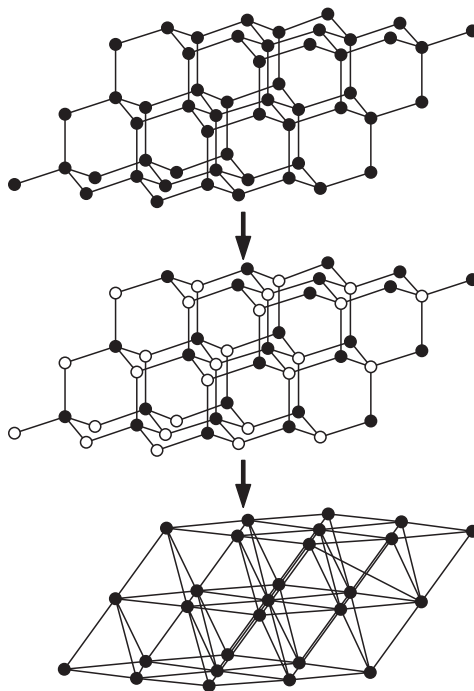


Рис. 16.2. Преобразование исходной алмазной (тетраэдральной) решетки в АРВБО. Исключенные (скрытые) узлы кристаллической решетки представлены в виде незаштрихованных кругов. Ячейка полученной АРВБО имеет форму деформированного куба; подобная решетка аналогична схеме равномерной упаковки твердых сферических частиц наполнителя [41]

Одним из преимуществ моделирования методом АРВБО является то, что подобная модель позволяет осуществить обратное преобразование, т. е. получить полностью атомистическую модель материала, при этом осуществить подобное преобразование можно в любой момент времени, т. е. на любой стадии моделирования. Обратное преобразование осуществляется за счет отображения скрытых узлов в алмазной решетке второго ближайшего окружения, что позволяет снова перейти к исходной алмазной кристаллической решетке. При реализации подобного преобразования можно получить две различные алмазные кристаллические решетки (рис. 16.4). За счет использования одной из этих решеток можно определить систему координат и направление

граней решетки. Существование двух возможных алмазных кристаллических решеток никоим образом не влияет на результаты моделирования, а поэтому при моделировании можно выбирать любую из этих решеток, т. е. получаемая при использовании различных моделей информация является равнозначной.

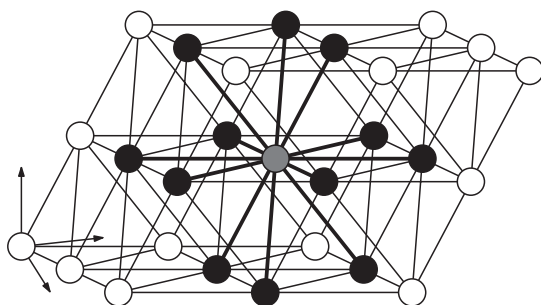


Рис. 16.3. APBBO размером $2 \times 2 \times 2$. На схеме представлено 12 соседних узлов (черные круги) и центральный узел (серый круг) [41]

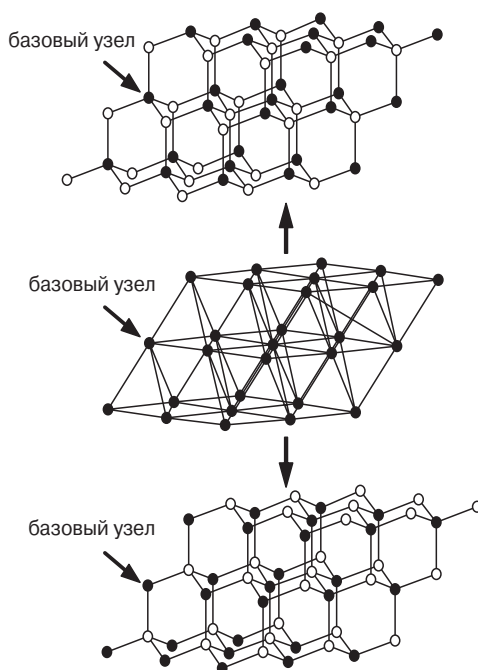


Рис. 16.4. Алмазная решетка, полученная в результате преобразования APBBO за счет отображения скрытых узлов. Узлы кристаллической решетки могут отображаться либо выше, либо ниже базового узла, присутствующего в APBBO, на который указывает стрелка. За счет использования одного из этих двух методов преобразования можно получить две исходные алмазные кристаллические решетки [41]

16.2.1.1. Перемещение по узлам в алмазной решетке второго ближайшего окружения

Перемещение по узлам в алмазной решетке второго ближайшего окружения с использованием метода Монте-Карло может осуществляться как на глобальном [42], так и на локальном уровне. Оба типа перемещения довольно успешно используются учеными в своих исследованиях. Глобальные перемещения, такие как вращательное движение, при котором крупные участки полимерных цепочек вращаются относительно точки симметрии, используются, в частности, для уравнивания или расчета статических характеристик системы. Статические свойства могут вычисляться за счет использования любого типа перемещения, однако при условии эффективного перемещения по конформационному пространству. Тем не менее, следует отметить, что подобный подход не может использоваться для расчета динамических характеристик системы. Тип перемещений, который может использоваться для расчета динамических свойств, ограничивается прежде всего тем, что в результате подобных перемещений динамические характеристики системы не должны изменяться. Существует общее правило — подобного усложнения можно избежать за счет использования случайных, локальных (для отображения случайного теплового движения молекул) и реалистичных перемещений.

В настоящем разделе рассматриваются одиночные перемещения по узлам в АРВБО, при этом конкретный выбор направления перемещения зависит от расположения двух соседних узлов. Если конформация трех указанных узлов (два соседних и один центральный узел, который должен перемещаться) соответствует расширенной конформации всей системы, то этот узел не имеет возможности перемещаться. В ином случае узлы могут перемещаться в одном или в трех различных направлениях.

Перемещение отдельного узла по алмазной решетке второго ближайшего окружения может привести к изменению расположения двух или трех соседних атомов углерода в исходной, полностью атомистической алмазной кристаллической решетке. Каждое из этих двух потенциально возможных перемещений может приводить к трем различным конформационным изменениям в системе. Два соседних перемещенных атома углерода в исходной полностью атомистической алмазной решетке смещаются из позиции 2 и 3 в позиции 5 и 6 циклогексанового кольца, а основная цепочка проходит через 1-й и 4-й атом этого кольца. Таким образом, до перемещения первоначально атомы углерода располагались в 1-м, 2-м, 3-м и 4-м положениях кольца, а после перемещения — начали располагаться в 1-м, 6-м, 5-м и 4-м положениях кольца. Лишь один из двух перемещаемых атомов углерода отображается в алмазной решетке второго ближайшего окружения. Три соседних перемещенных атома углерода в исходной полностью атомистической алмазной решетке смещаются из позиции 2, 3 и 4 в позиции 6, 7 и 8 циклооктанового кольца, а основная цепочка проходит через 1-й и 5-й атом этого кольца. Таким образом, до перемещения первоначально атомы углерода располагались в 1-м, 2-м, 3-м, 4-м и 5-м положениях кольца, а после перемещения — начали располагаться в 1-м, 6-м, 7-м, 8-м и 5-м положениях кольца. В этом случае лишь один средний узел (положение 3 перед перемещением и положение 7 после перемещения) отображается в АРВБО. Более подробная информация относительно перемещений по узлам в АРВБО, а также изменений полностью атомистической алмазной

кристаллической решетки, к которым приводят подобные перемещения, представлена в работе Доракера и Маттиса [43].

Некоторые конформации АРВБО не имеют аналогичных полностью атомистических алмазных кристаллических решеток. Все эти конформации, которые называются свернутыми неустойчивыми конформациями, возникают вследствие того, что в них не отслеживается каждый атом углерода (основной полимерной цепи) в алмазной решетке второго ближайшего окружения. В некоторых случаях два узла развернутой (атомистической) цепи располагаются в одном узле алмазной решетки второго ближайшего окружения. Кроме того, очень важно отметить, что при обратном преобразовании из алмазной решетки второго ближайшего окружения в обычную алмазную кристаллическую решетку можно получить два варианта этой решетки, однако в действительности при моделировании используется только одна из них. И лишь одна из этих двух алмазных кристаллических решеток соответствует свернутой неустойчивой конформации аналогичной трехузловой конформации алмазной решетки второго ближайшего окружения. Таким образом, при необходимости ограничения свернутых неустойчивых конформаций в самом начале моделирования следует выбрать исходную алмазную кристаллическую решетку и сохранять информацию о ней на протяжении всего процесса моделирования. При подобном способе лишь половина трехузловой конформации может образовывать свернутые неустойчивые конформации, которые могут впоследствии ограничиваться. Свернутые неустойчивые конформации возникают в системе со статистической вероятностью $\sigma^2\omega$, т. е. встречаются довольно редко в том случае, если $\sigma^2\omega \ll 1$. Если при моделировании могут возникать свернутые неустойчивые конформации, это может приводить к увеличению эффективности и скорости моделирования.

16.2.1.2. Алгоритм Метрополя-Монте-Карло

После того как примерно 50 лет назад Метрополем был предложен особый алгоритм — алгоритм Метрополя [29] — метод Монте-Карло стал еще чаще использоваться в качестве метода моделирования систем на основе полимеров. В сочетании с целочисленной арифметикой, используемой для моделей кристаллических решеток, решеточный метод Монте-Карло может использоваться для очень эффективного и быстрого анализа фазного пространства материалов. При простом алгоритме моделирования методом Монте-Карло конформации выбираются случайным образом, а затем рассчитывается вероятность и значимость этих конформаций в виде $e^{-\Delta E/kT}$. При алгоритме Метрополя конформации выбираются с вероятностью $e^{-\Delta E/kT}$, а затем их значимость приравнивается. Таким образом, шаги подобного алгоритма выглядят следующим образом:

$$\text{попытка перемещения} \rightarrow \begin{cases} \Delta E < 0 \Rightarrow \text{возможный переход} \\ \Delta E > 0 \Rightarrow \begin{cases} \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] > \lambda \Rightarrow \text{возможный переход} \\ \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] \leq \lambda \Rightarrow \text{невозможный} \\ \text{(неразрешенный) переход} \end{cases} \end{cases} \quad (16.1)$$

где λ — случайное значение из диапазона от 0 до 1.

16.2.1.3. Близкодействующие взаимодействия

Близкодействующие взаимодействия рассчитываются и анализируются за счет использования более универсального и обобщенного подхода к теории переменного изомерного состояния (СПИ), который был сформулирован Рапольдом и Маттисом [28]. Абе и его сотрудники [44] использовали подобный подход для анализа и моделирования ПЭ, в частности для получения исходной точки для более подробного его описания. Таблица статистической значимости, характерная для ПЭ, имеет следующий вид:

$$U = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma\omega \\ 1 & \sigma\omega & \sigma \end{bmatrix}, \quad (16.2)$$

где σ и ω — взаимодействия первого и второго порядка соответственно.

Однозначное соответствие схемы СПИ и общего представления АРВБО возможно только в том случае, если при моделировании используются векторы, а не расстояния, а также в случае заблаговременного выбора необходимой алмазной кристаллической решетки [45]. Вследствие того что значения торсионных углов в уточненной (полностью атомистической) модели для крупнозернистой АРВБО неизвестны (рис. 16.5), моделирование осуществляется на основе скалярных значений расстояния. В этом случае невозможно добиться однозначного соответствия схемы СПИ. Для характеристики конформаций в АРВБО в качестве отличительного параметра используется расстояние до второго ближайшего сегмента (расстояние между узлами i и $i+2$ в кристаллической АРВБО). В АРВБО различают четыре различных типа расстояний, при этом некоторые из них соответствуют более чем одной конформации в полностью атомистической алмазной кристаллической решетке (табл. 16.1).

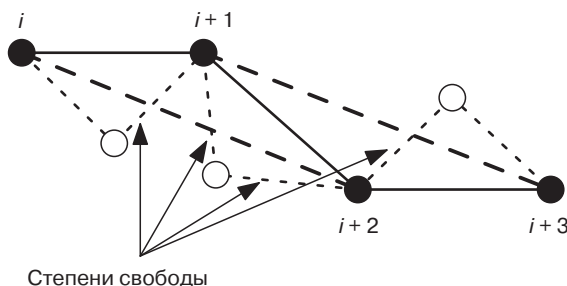


Рис. 16.5. Общее представление цепочки ПЭ в виде АРВБО, а также соответствующая подробная конформация алмазной кристаллической решетки. Жирные линии соответствуют связям в АРВБО, а штриховые — связям в уточненной алмазной кристаллической решетке. Жирные штриховые линии представляют собой виртуальные векторы, соединяющие соседние узлы в АРВБО [41]

Выделяют две степени свободы (торсионные углы) уточненной конформации, которые определяют расстояние между вторыми ближайшими узлами (сегментами) в АРВБО (рис. 16.5). Для учета взаимосвязанных связей необходимо использовать

два вторых ближайших узла (сегмента) в АРБВО. Подобное расположение описывает четыре степени свободы атомистической уточненной модели, как это показано на рис. 16.5, а также соответствует описанию *n*-гептана в модели переменного изомерного состояния (СПИ). Уточнения классической модели переменного изомерного состояния для случая ПЭ ученым удалось добиться за счет использования матрицы статистической значимости размером 9×9.

Таблица 16.1. Крупнозернистые конформации в АРБВО в зависимости от расстояния между двумя соседними узлами (в АРБВО) и соответствующие уточненные (атомистические) конформации

Конформация АРБВО	Расстояние, нм	Уточненные конформации
<i>A</i>	5,00	тт
<i>B</i>	4,33	тг+; тг-; г+т; г-т
<i>C</i>	3,53	г+г+; г-г-
<i>D</i>	2,50	г+г-; г-г+

Конформации *B*, *C* и *D* алмазной решетки второго ближайшего окружения соответствуют более чем одной атомистической конформации: т — транс; г+ — гош+; г- — гош-

$$U^2 = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma^2 & \sigma^2 & \sigma^2\omega & \sigma^2\omega \\ 1 & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma\omega & \sigma^2 & \sigma^2\omega & \sigma^2\omega & \sigma^2\omega^2 \\ 1 & \sigma & \sigma & \sigma\omega & \sigma & \sigma^2\omega & \sigma^2 & \sigma^2\omega^2 & \sigma^2\omega \\ 1 & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma^2 & \sigma^2 & \sigma^2\omega & \sigma^2\omega \\ 1 & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma^2 & \sigma^2 & \sigma^2\omega & \sigma^2\omega \\ 1 & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma\omega & \sigma^2 & \sigma^2\omega & \sigma^2\omega & \sigma^2\omega^2 \\ 1 & \sigma & \sigma & \sigma\omega & \sigma & \sigma^2\omega & \sigma^2 & \sigma^2\omega^2 & \sigma^2\omega \\ 1 & \sigma & \sigma & \sigma\omega & \sigma & \sigma^2\omega & \sigma^2 & \sigma^2\omega^2 & \sigma^2\omega \\ 1 & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma\omega & \sigma^2 & \sigma^2\omega & \sigma^2\omega & \sigma^2\omega^2 \end{bmatrix}. \quad (16.3)$$

В строках представленной матрицы указываются два значения торсионных углов непосредственно перед и после узла $i+1$, а в столбцах матрицы — два значения торсионных углов непосредственно перед и после узла $i+2$, как это показано на рис. 16.5. В строках и колонках указывается последовательность состояний тт; тг+; тг-; г+т; г-т; г+г+; г-г-; г+г-; г-г+. Матрица статистической значимости U^2 преобразуется в описание крупнозернистой структуры за счет группировки соответствующих конформаций, которые не оказывают влияния на АРБВО. Подобная новая матрица называется расширенной матрицей статистической значимости ($U_{\text{АРБВО}}$), а параметры a , b и c называются модифицированными параметрами статистической значимости — с помощью этих параметров можно описать крупнозернистую модель. Новая расширенная матрица статистической значимости может уменьшаться до матрицы размером 4×4, в которой строки определяют категорию вектора, соединяющего узлы i и $i+2$,

а столбцы — категорию вектора, соединяющего узлы $i+1$ и $i+3$, при этом последовательность структур A, B, C и D определяется в табл. 16.1. Подобная матрица размером 4×4 может быть дополнительно преобразована и уменьшена до матрицы размером 3×3 с последовательностью A, B и $(C+D)$.

$$U_{\text{АРВБО}} = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma^2 & \sigma^2 & \sigma^2 \omega & \sigma^2 \omega \\ 1 & a & a & a & a & \sigma b & \sigma b & \sigma \omega b & \sigma \omega b \\ 1 & a & a & a & a & \sigma b & \sigma b & \sigma \omega b & \sigma \omega b \\ 1 & a & a & a & a & \sigma b & \sigma b & \sigma \omega b & \sigma \omega b \\ 1 & a & a & a & a & \sigma b & \sigma b & \sigma \omega b & \sigma \omega b \\ 1 & b & b & b & b & c & c & \omega c & \omega c \\ 1 & b & b & b & b & c & c & \omega c & \omega c \\ 1 & b & b & b & b & c & c & \omega c & \omega c \\ 1 & b & b & b & b & c & c & \omega c & \omega c \end{bmatrix} \quad (16.4)$$

где a, b и c — переменные, которые определяются как усредненные геометрические параметры элементов в каждом блоке:

$$\begin{aligned} a &= \sigma \omega^{1/8} \\ b &= \sigma \omega^{1/4}, \\ c &= \sigma^2 \omega^{1/2} \end{aligned} \quad (16.5)$$

и при этом в результате перегруппировки с использованием конформаций АРВБО матрица статистической значимости приобретает следующий окончательный вид:

$$U_{\text{АРВБО}} = \begin{bmatrix} 1 & 4\sigma & 2\sigma & 2\sigma^2 \\ 1 & 4a & 2\sigma b & 2\sigma \omega b \\ 1 & 4b & 2c & 2\omega c \\ 1 & 4b & 2c & 2\omega c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 4\sigma & 2\sigma^2(1+\omega) \\ 1 & 4a & 2\sigma b(1+\omega) \\ 1 & 4b & 2c(1+\omega) \end{bmatrix}. \quad (16.6)$$

Новое состояние расширенной матрицы статистической значимости соответствует единственной конформации АРВБО, однако большему количеству конформаций полностью атомистической алмазной кристаллической решетки за исключением конформации тт. Более подробное описание строения расширенной матрицы статистической значимости представлено в работах Рапольда и Маттиса [28].

16.2.1.4. Дальнодействующие взаимодействия

Дальнодействующие взаимодействия определяются теорией реального (неидеального) газа, которая была сформулирована Чо и Маттисом [31]. Основная идея использования процесса нахождения производной состоит в том, что параметры взаимодействия между двумя мономерами могут быть получены в результате анализа второго вириального коэффициента:

$$B_2 = \frac{\int [e^{-u(r)/kT} - 1] dr}{2} = \frac{\int f dr}{2}, \quad (16.7)$$

где B_2 — второй вириальный коэффициент; $u(r)$ — потенциал Леннарда–Джонса; f — функция Майера.

Потенциал взаимодействия между частицами определяется усеченным потенциалом Леннарда–Джонса заданной величины. Для наилучшего приближения к определенным выбранным характеристикам системы необходимо оптимизировать два параметра, а именно σ и ϵ . Подобные параметры выбираются из литературных источников [46] для молекулы $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, а не для элементарного звена полиэтиленовой цепочки $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

$$u(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], & r \geq 0,25 \text{ нм} \\ \text{заданная величина,} & r < 0,25 \text{ нм.} \end{cases} \quad (16.8)$$

Для АРБВО B_2 можно записать в дискретной форме за счет разделения интегралов на подынтегральные выражения для каждой отдельной ячейки кристаллической решетки и повторной группировки их с каждым соседним узлом:

$$B_2 = -\frac{1}{2} \left[- \int_{\text{яч}} dr + \sum_1 \int_{\text{яч}} f dr + \dots \right] = \frac{V_{\text{яч}}}{2} \left[1 - \sum_1 \langle f \rangle_1 - \dots \right], \quad (16.9)$$

где объемный элемент $\int_{\text{яч}} dr$ — объем $V_{\text{яч}}$ одной ячейки кристаллической решетки в АРБВО. Усредненная для всех ячеек функция Майера $\langle f \rangle$ определяется по следующему выражению:

$$\langle f \rangle = \frac{\int_{\text{яч}} f dr}{\int_{\text{яч}} dr}. \quad (16.10)$$

При расчете усредненной функции Майера предполагается, что центральная часть одного мономера может располагаться в любом узле заданной ячейки кристаллической решетки, в то время как другой мономер располагается в каком-то определенном первоначальном положении. Уравнение для определения второго вириального коэффициента может и в дальнейшем видоизменяться, что позволяет учитывать в нем величину координационного числа каждого соседнего узла решетки (z_i):

$$B_2 = \frac{V_{\text{яч}}}{2} \left[1 - z_1 \bar{f}_1 - z_2 \bar{f}_2 - z_3 \bar{f}_3 - \dots \right]. \quad (16.11)$$

Первыми тремя значениями координационного числа являются, соответственно, 12, 42 и 92 (рассчитывается по формуле $10i^2 + 2$), а общая усредненная функция Майера (\bar{f}_i) для i -го соседнего узла представляет собой среднее арифметическое всех

значений $\langle f \rangle$. Общая усредненная функция Майера определяется по следующему выражению:

$$\overline{f_i} = e^{-u_i/kT} - 1. \quad (16.12)$$

При моделировании используются также параметры эффективности взаимодействия (u_i) между несвязанными узлами. При расчете с помощью этого метода величины когезионной энергии, приходящейся на одно звено мономера, можно получить целый диапазон значений, в зависимости от коррекции граничных значений (количество взаимодействующих узлов, учитываемых при взаимодействии), при этом ученым удалось экспериментально определить (рассчитав по параметрам растворимости при комнатной температуре [47]), что величина этого параметра составляет от 8 до 9 кДж/моль. Более подробно процедура расчета описывается в работе Чо и Маттиса [31].

16.2.1.5. Ограничения используемой модели и процесса моделирования

Выбор размера основного шага может оказывать определяющее влияние на динамические характеристики системы. Потенциальная возможность возникновения проблем может быть минимизирована за счет соответствующей корректировки перемещений, в частности за счет выбора случайных, локальных и реалистичных перемещений (физически возможных и допустимых шагов). За счет осуществления случайных и локальных перемещений удастся смоделировать случайные термические перемещения молекул, а за счет того, что шаги осуществляются реалистично, удастся сохранить динамические характеристики системы, а следовательно, результаты вычислений будут более точно воспроизводить характеристики естественных систем.

При процедурах моделирования, при которых используется понятие непрерывного пространства, не имеется нижнего предела степени перемещения узлов. Однако при осуществлении моделирования с использованием кристаллической решетки, например вариант моделирования, который подробно рассматривается в настоящей главе, координатная система в значительной степени упрощается, т. е. используется всего несколько координатных точек, в результате чего каждый узел перемещается на строго определенное расстояние. Шаг АРБВО составляет 0,25 нм. Подобный шаг решетки представляет собой расстояние, на которое перемещается каждый узел решетки (при наличии подобного перемещения). За счет суммирования одновременного перемещения всех узлов решетки на 0,25 нм можно получить результирующее перемещение всей молекулярной цепочки. Если основной шаг перемещения цепочки в алмазной решетке второго ближайшего окружения не согласуется с динамическими характеристиками цепочки, то в результате моделирования можно получить неточные или даже неверные данные. Одним из способов анализа влияния основного шага перемещения на динамические характеристики молекулярной решетки является сравнение размеров цепочки с величиной этого основного шага перемещения. На рис. 16.6 представлено сравнение величины основного шага перемещения и радиуса инерции цепочек (в модели переменного изомерного состояния). Можно легко заметить, что при низких значениях молекулярной массы величина основного шага перемещения сопоставима с величиной радиуса инерции молекулярных цепочек. При увеличении молекулярной массы цепочек увеличивается и отношение величины радиуса инерции ($\langle R_{\text{ин}}^2 \rangle^{1/2}$) к величине основного шага перемещения ($L_{\text{АРБВО}}$). Отношение

$\langle R_{\text{ин}}^2 \rangle^{1/2} / L_{\text{АРБВО}}$ при небольших значениях молекулярной массы также принимает довольно небольшое значение (рис. 16.6), а поэтому расстояние, на которое перемещается узел в алмазной решетке второго ближайшего окружения, сопоставимо с размерами молекулярной цепи. Если необходимо обеспечить большую реалистичность перемещений, а также минимизировать вероятность несогласованности с динамическими характеристиками системы, то на практике не рекомендуется использовать шаг перемещения в 0,25 нм, поскольку он является не совсем реалистичным при низких значениях молекулярной массы.

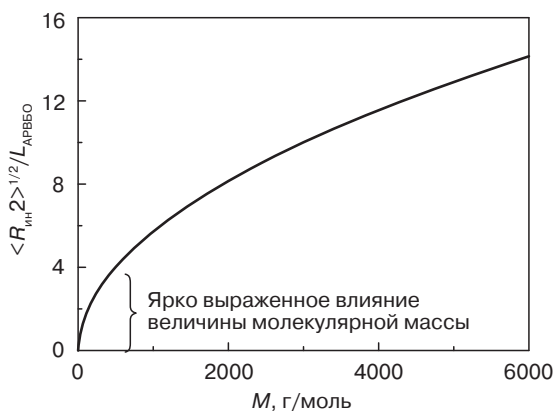


Рис. 16.6. Зависимость отношения величины радиуса инерции цепочек (в модели переменного изомерного состояния) к величине основного шага перемещения (0,25 нм) от молекулярной массы цепи [41]

Несмотря на то что концепция основного шага перемещения используется для определения нижнего предела моделирования с применением АРБВО с точки зрения зависимости от величины молекулярной массы, эта концепция не позволяет определить верхний предел. По-прежнему остается актуальным вопрос реальных пределов применения модели АРБВО для моделирования высокомолекулярных систем с условием низкого уровня затрат времени и материальных средств. Низкомолекулярные системы могут моделироваться за счет использования более точных методов моделирования динамических характеристик молекул. Пределы использования моделей применяются только к высокомолекулярным системам (поскольку в этом случае для вычислений требуются очень мощные компьютеры), а поэтому такие модели в большей степени рассматриваются в настоящей главе.

16.2.2. Параметры моделирования

Все методы моделирования, указанные в настоящей главе, предполагают анализ системы при температуре 200 °С (473 К), т. е. при температуре, которая превышает величину температуры плавления материала. Размер каждой ячейки в алмазной решетке второго ближайшего окружения равняется 0,25 нм. Этот размер определяется расстоянием между двумя вторыми ближайшими атомами углерода (длина связи между

соседними атомами углерода составляет 0,153 нм, а угол между связями, образованными этими атомами, составляет 109,5°). Параметры различных изученных моделей представлены в табл. 16.2 в зависимости от объемного содержания в материале наполнителя (со второго до предпоследнего столбца) и энергии взаимодействия между полимером и частицами наполнителя (последний столбец). Следует также отметить, что полиэтилен в подобной модели в течение всего времени остается в аморфном виде. В настоящей работе не рассматривается такой важный параметр, как степень влияния частиц наполнителя на степень кристалличности материала.

Каждая исследованная система уравнивалась за счет осуществления, как минимум, 15 млн шагов Монте-Карло (ШМК), при проведении непосредственного моделирования применялось, как минимум, 20 млн ШМК. При моделировании предполагалось, что равновесное состояние системы достигается в тот момент, когда значение среднеквадратического отклонения центра масс выбранной типичной цепочки достигает величины $R_{\text{ш}}^2$. Для улучшения реалистичности статистических данных для большинства систем было проведено по три различных независимых процесса моделирования.

На методы дискретного моделирования негативное влияние оказывают зеркальные эффекты, поскольку при использовании модельных ячеек относительно небольшого размера и периодических граничных условий в результате моделирования получаются цепочки, которые нереалистично взаимодействуют между собой, вследствие чего полученные результаты являются неточными или даже ошибочными. Степень влияния подобных зеркальных эффектов в рассматриваемой работе минимизируется за счет того, что для всех случаев размер модельной ячейки во всех трех направлениях системы координат задается, как минимум, вдвое больше, чем радиус инерции полиэтиленовых цепочек.

Методы моделирования Монте-Карло не позволяют анализировать системы в режиме реального времени, в отличие от моделирования методом молекулярной динамики, при котором временной шаг при моделировании полностью соответствует реальным физическим промежуткам времени. Однако методы Монте-Карло подразумевают использование множества (порядка десятков миллионов) элементов (узлов или шагов), которые называются шагами Монте-Карло, при этом каждый шаг соответствует одной из возможных конформаций системы.

В работе, описанной в настоящей главе, метод Монте-Карло использовался в сочетании с алгоритмом Метрополя, с помощью которого можно очень эффективно анализировать конформационное пространство. Кроме того, при каждом шаге Монте-Карло осуществляется лишь одно перемещение узла решетки, при этом перемещения происходят случайным образом, являются физически реалистичными и приводят лишь к локальным изменениям конформации. Вследствие этого процесс перемещения узлов может своеобразно моделировать случайные термические перемещения молекул в реальной полимерной системе. Это позволяет производить более реалистичное сравнение динамических характеристик различных цепочек, располагающихся как в массе материала, так и вблизи поверхности частиц наполнителя. Для обеспечения воспроизводимости и реалистичности получаемых результатов частный случай применения метода Монте-Карло, описанный в настоящей главе, сравнивается с моделированием методом молекулярной динамики, а также с результатами реальных экспериментов [48].

При моделировании методом Монте-Карло каждая полимерная цепочка представляется в форме серии узлов, в которой каждый узел представляет собой сегмент

Таблица 16.2. Описание всех систем, изученных в работе, результаты которой представлены в настоящей главе

Условное обозначение системы	Размер элементарной ячейки, L , количество ячеек решетки	Отношение размера моделированной ячейки к $R_m, L/R_m$	Длина цепи в крупнозернистой решетке, h, N	Количество цепочек, N_c	Количество частиц наполнителя, N_{nan}	Диаметр частиц, D_{nan}/R_m	Расстояние между поверхностями (стенками) частиц, d/R_m	Плотность расплава ρ , г/см ³	Объемная доля наполнителя ϕ , %	Коэффициент взаимодействия мономера и частиц наполнителя χ
S14	21×22×22	6,37	6	252	0	—	—	0,628	—	—
S16	15×15×15	3,09	40	15	0	—	—	0,749	—	—
S1	19×18×18	2,53	80	14	0	—	—	0,767	—	—
S15	21×20×20	2,75	220	7	0	—	—	0,773	—	—
S6	22×22×22	3,09	80	24	1	0,70	2,39	0,767	0,87	1
S7	21×21×21	2,95	80	20	1	0,70	2,25	0,736	1,00	1
S3	18×18×18	2,53	80	13	1	0,70	1,83	0,764	1,59	0,1
S4	18×18×18	2,53	80	13	1	0,70	1,83	0,764	1,59	1
S5	18×18×18	2,53	80	13	1	0,70	1,83	0,764	1,59	2
S17	18×18×18	2,53	80	13	1	0,70	1,83	0,764	1,59	4
S18	18×18×18	2,53	80	13	1	0,70	1,83	0,764	1,59	6
S19	18×18×18	2,53	80	13	1	0,70	1,83	0,764	1,59	8
S9	31×31×31	2,75	220	24	1	0,90	1,86	0,767	2,56	1
S8	27×27×27	3,79	80	43	8	0,70	1,19	0,766	3,78	1
S2	18×18×18	2,53	80	12	1	1,30	1,21	0,776	10,6	1
S10	21×21×21	2,95	80	20	1	1,30	1,63	0,781	6,65	1

¹ Размер каждой ячейки решетки составляет 0,25 нм.

полимера. В работе в качестве полимерной матрицы использовались цепочки ПЭ, при этом каждый узел в серии представлял собой повторяющееся элементарное звено ПЭ. Для представления расплава ПЭ оставшиеся ячейки кристаллической решетки заполняются расплавом до тех пор, пока величина плотности расплава при заданной температуре не достигает необходимого значения. Значения плотности расплава определялись в работе по эмпирическому уравнению, предложенному фон Мирваллом и его сотрудниками [49].

16.2.2.1. Представление частиц наполнителя

Частица наполнителя также выступает в качестве отдельного узла системы, однако в отличие от полимерных узлов частицы наполнителя довольно плотно упаковываются (плотная упаковка сферических частиц наполнителя в пространстве). Сферические наночастицы наполнителя вводятся в систему за счет создания в ней объема, который состоит из узлов, определяемых как частицы наполнителя. В подобные ячейки и объемы цепочки полимеров проникать не могут. Частицы создаются за счет определения всех ячеек определенного радиуса. Таким образом, предполагается, что частицы наполнителя имеют практически сферическую форму. Кроме того, при моделировании анализируемые частицы закрепляются в пространстве. Подобный приближенный подход является довольно успешным, поскольку значение массы наполнителя намного превышает значение массы полимерных узлов, а поэтому перемещение частиц при моделировании видится маловероятным.

Расстояние между частицами наполнителя зависит от размера этих частиц, а также их объемной доли в материале. Расстояние между поверхностями (между стенками) частиц d , которое определяется как наименьшее расстояние между двумя точками, расположенными на поверхностях двух соседних частиц наполнителя, составляет от $1,2R_{\text{ин}}$ до $2,4R_{\text{ин}}$. В большинстве работ обычно рассматривается случай наличия одной частицы наполнителя в каждой моделируемой ячейке. Тогда расстояние между частицами представляет собой расстояние между поверхностями исходной частицы наполнителя и ее ближайшей соседней частицы (всего насчитывается 12 ближайших соседних частиц, при этом все эти частицы располагаются на абсолютно одинаковом расстоянии от исходной частицы). Кроме того, в работах были рассмотрены несколько больших по размерам систем с восемью частицами наполнителя в каждой моделируемой ячейке. В этих случаях частицы наполнителя располагаются в виде матрицы размером $2 \times 2 \times 2$ внутри ячейки АРВБО, при этом расстояние между центрами двух частиц наполнителя в такой структуре вдоль заданной оси равняется половине размера ячейки решетки вдоль этой оси. Результаты моделирования более крупных систем почти не отличаются от результатов моделирования систем, в которых в каждой ячейке располагается по одной частичке наполнителя. Пространство, занимаемое полимером, наполняется до такой степени, что плотность системы составляет $0,76 \text{ г/см}^3$, что сопоставимо с плотностью ПЭ при температуре 200°C . Радиус частиц наполнителя, а также расстояние между частицами наполнителя сопоставимы с величиной радиуса инерции полиэтиленовых цепочек в объеме расплава материала, который, в свою очередь, аналогичен значениям, используемым в предыдущих исследованиях [50, 51].

16.2.2.2. Энергетические взаимодействия между полимером и наполнителем

В рассматриваемой работе ученые не учитывали возможности химического модифицирования поверхности частиц наполнителя; тем не менее, в работе смоделировано взаимодействие между частицами полимера и наполнителя, которое может включать в себя целый ряд различных вариантов взаимодействия, в том числе процессы физической и химической адсорбции. Кроме того, следует отметить, что в работе исследован диапазон степеней взаимодействия между полимером и наполнителем, который соответствует физической адсорбции компонентов. Степень энергетических взаимодействий между полимерными узлами и узлами частиц была определена в работе с использованием того же потенциала Леннарда–Джонса, который использовался и для определения степени взаимодействия полимерных цепочек между собой, за исключением того, что в рассматриваемом случае потенциал был умножен на коэффициент w , как это показано в уравнении (16.13). В указанном уравнении ϵ — глубина потенциальной ямы, σ — расположение этой потенциальной ямы, а r — расстояние между центрами узлов полимера и наполнителя. При моделировании ученые предположили, что между самими узлами наполнителя не имеется никакого энергетического взаимодействия.

$$u(r) = \begin{cases} 4w\epsilon \left[\left(\frac{r}{\sigma} \right)^{12} - \left(\frac{r}{\sigma} \right)^6 \right], & r \geq 0,25 \text{ нм} \\ \text{заданная величина,} & r < 0,25 \text{ нм.} \end{cases} \quad (16.13)$$

Ученые выдвинули предположение о том, что величина переменной w является очень важным параметром, который влияет на вязкоупругие характеристики материала, а поэтому ученые исследовали системы, характеризующиеся различным значением параметра w , в диапазоне от 0,1 до 8,0. Если значение переменной w меньше, равняется или больше 1, то в системах наблюдаются различные типы взаимодействия между полимером и частицами наполнителя, т. е. отталкивание, нейтральное взаимодействие и притяжение соответственно. Ситуация, при которой $w = 1,0$, соответствует такому физическому состоянию, при котором короткие цепочки полимеров прививаются на поверхности частиц наполнителя, в результате чего между полимером и частицами наполнителя, а также между самими полимерными цепочками наблюдаются идентичные по величине взаимодействия. На рис. 16.7 представлена зависимость величины энергии сольватации или разницы величины энергии узла, расположенного на определенном расстоянии r от поверхности наполнителя, и величины энергии узла, находящегося в массе материала. Глубина энергетической ямы трех представленных кривых указывает на особенности различных типов взаимодействия, таких как отталкивание, нейтральное взаимодействие и притяжение, которые описываются в настоящей работе.

16.3. Результаты моделирования

Учеными была проведена целая серия вариантов моделирования нанокompозитов на основе ПЭ с использованием метода Монте-Карло. Кроме того, они подробно исследовали

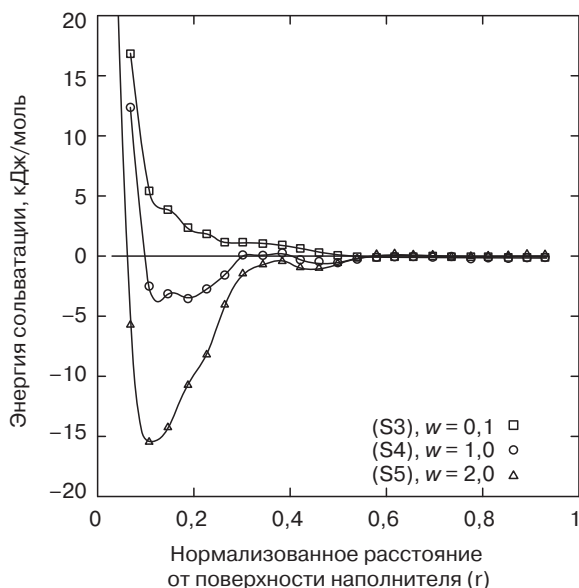


Рис. 16.7. Разница величины энергии узлов, расположенных на расстоянии r от поверхности частиц наполнителя, и узлов, находящихся в массе материала. Расстояние r представляет собой нормализованное состояние, т. е. половину расстояния между поверхностями частиц ($d/2$). На графике представлено три типа взаимодействия: 1 — $w = 0,1$, отталкивание; 2 — $w = 1,0$, нейтральное взаимодействие; 3 — $w = 2,0$, притяжение (заимствовано из литературы [52])

влияние нескольких переменных на характеристики модельных систем, таких как длина цепи, расстояние между частицами наполнителя, радиус частиц наполнителя, а также степень взаимодействия между полимером и наполнителем. Однако наибольшее внимание в работе было уделено все же двум параметрам — расстоянию между поверхностями частиц наполнителя d , а также коэффициенту взаимодействия между полимером и наполнителем w . Объемная доля частиц наполнителя в системе определяется одновременно расстоянием между частицами и радиусом частиц наполнителя. Учеными, по сути, было проведено три различных категории анализов: анализ статической структуры цепи [52], анализ динамических характеристик системы [52], а также анализ процесса адсорбции/десорбции цепочек [53]. Подобные анализы будут более подробно рассматриваться в настоящей главе чуть ниже.

16.3.1. Структура цепи (статические свойства)

Анализ статической структуры цепи предполагает исследование молекулярных структур, сегментов, а также всей цепочки полимера. Сегменты цепочек включают: 1) перемычки, которые соединяют две соседние частицы наполнителя; 2) привитые концы цепочек, которые прикрепляются к поверхности частиц наполнителя (в то время как второй конец цепочки остается в свободном состоянии); 3) замкнутые цепочки, т. е. молекулы, которые обоими концами прикрепляются к поверхности одной и той же частицы наполнителя; 4) проходные сегменты, которые полностью размещаются

на поверхности частиц наполнителя. На рис. 16.8 представлены различные типы исследованных цепочек и сегментов. При анализе предполагается, что цепочка присоединяется к поверхности частицы наполнителя в том случае, если хотя бы одно из звеньев цепочки располагается на минимальном расстоянии от поверхности частицы наполнителя. Выбор именно этих цепочек и сегментов рассматривается по той причине, что, по предположению ученых, эти элементы оказывают существенное влияние на вязкоупругие характеристики материала. Перемычки (мостики) и привитые сегменты играют особенно важную роль, поскольку перемычки образуют вторичную сетку, а привитые сегменты, как предполагается, оказывают существенное влияние на вязкостные свойства системы.

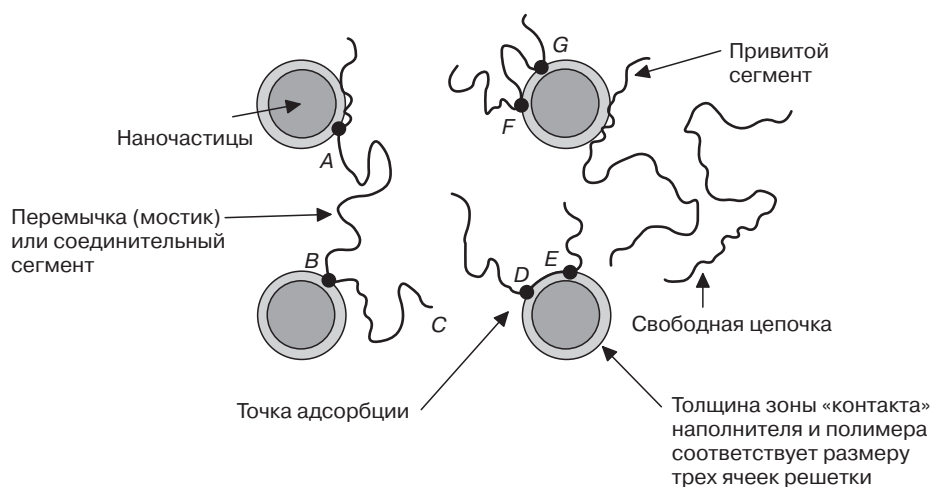


Рис. 16.8. Определение исследованных в работе цепочек, сегментов и молекулярных структур (заимствовано из литературы [52])

Более четкое понимание особенностей структуры может быть получено за счет анализа статистической информации об особенностях всей цепи. Если при исследованиях используются только цепочки, образующие перемычки, то распределение значений вектора, соединяющего концы цепочки ($R_{\text{кк}}/(LN^{1/2})$), в некоторой степени смещается вправо по отношению с распределением значений вектора, характерных для цепочек, находящихся в общей массе расплава, что указывает на то, что система подвергается незначительному растяжению. Очевидно, что подобное изменение является следствием наличия в системе перемычек. Однако при анализе всего множества полимерных цепочек, характер распределения значений векторов, соединяющих концы цепочек, практически не отличается от распределения, характерного для цепочек, находящихся в общей массе расплава (в пределах точности вычислений). Для случая химически неселективных систем шар–пружина учеными было доказано [50, 51, 54], что наличие в системе наполнителя не приводит к существенному изменению структуры цепочек при условии, что расстояние между поверхностями частиц наполнителя превышает величину радиуса инерции $R_{\text{ин}}$, а распределение значений вектора, соединяющего концы цепочек, в этом случае остается гауссовским.

Предположение о том, что подобные цепочки сохраняют структуру, которую они имеют в общей массе расплава, подтверждается результатами расчетов $R_{ин}$, а также собственных значений тензоров инерции λ_1 , λ_2 и λ_3 . Как и величина расстояния между концами цепочки, величина этих количественных параметров не зависит от значений d и w во всем диапазоне величин исследованных параметров. Предполагается, что если d становится меньше $R_{ин}$, то размер цепочки существенно уменьшается (подобный результат был получен за счет анализа системы шар–пружина). Кроме того, ученые определили, что соотношения трех указанных собственных значений тензоров инерции $(\lambda_1/\lambda_3; \lambda_2/\lambda_3; \lambda_3/\lambda_3)$ зависит от величины расстояния от цепочки до частицы наполнителя. В результате исследований было доказано, что для исходной системы (S1) это соотношение составляет примерно 14:3:1. Изменение подобных соотношений в довольно сложных системах подразумевает изменение также и формы типичной, усредненной цепочки. И в этом случае снова не наблюдается никаких изменений зависимости подобных соотношений от расстояния до поверхности частицы наполнителя.

Для получения дополнительных доказательств того, что цепочки сохраняют структуру, характерную для молекул, находящихся в общей массе расплава, ученые проанализировали ориентацию цепочек в массе материала путем расчета второго полинома Лежандра для угла между главными полуосями цепочки и вектором, располагающимся перпендикулярно по отношению к поверхности частицы наполнителя и проходящим через центр масс цепочки. Ученые отмечают, что в результате анализа не было выявлено существенного изменения зависимости усредненной ориентации полуосей в эллипсоиде, образованном цепочками, от величины расстояния до поверхности частицы наполнителя.

16.3.1.1. Статистические данные относительно сегментов и молекулярных структур

Один из важных аспектов, на который ученые обращают пристальное внимание — определение частоты, с которой различные молекулярные структуры и сегменты проявляются при различных вариантах моделирования рассматриваемой системы. Подобная информация представлена в табл. 16.3, в которой, помимо прочего, представлены данные об объемной доле в системах цепочек, которые формируют перемиčky, среднего числа перемиček на одну частицу наполнителя, доли адсорбированных узлов в каждой полимерной цепочке, а также доли цепочек, которые содержат хотя бы один узел, адсорбированный на поверхности частицы наполнителя (значение этого параметра рассчитывается как разность 1 и доли свободных цепочек). Вследствие того что указанные системы характеризуются различными значениями $d/R_{ин}$ и w , то данные, представленные в табл. 16.3, указывают на наличие зависимости значений этих параметров от степени ограничения подвижности цепочек (под действием частиц наполнителя).

На основании сравнения систем S2, S4 и S6, которые характеризуются аналогичными значениями параметров (за исключением разве что расстояния между поверхностями наполнителя ($d/R_{ин}$), которое увеличивается в рассматриваемом ряду от S2 к S6), учеными был сделан ряд выводов:

- При увеличении значения d количество перемиček довольно быстро уменьшается. Фактически, если $d \geq 3R_{ин}$, то между частицами наполнителя не образуется никаких перемиček.

Таблица 16.3. Информация относительно структур цепочек, образованных в наполненных системах

Условное обозначение системы	Среднее количество сегментов на одну часть наполнителя				Количество элементарных мономерных звеньев в сегменте, приведенное к длине цепочки, n/N				Средняя доля цепочек, образующих, как минимум, одну перемычку	Среднее количество перемычек на одну цепочку, которая эти перемычки образует	Средняя доля цепочек, у которых, как минимум, один узел адсорбирован на поверхности частицы наполнителя	Среднее количество адсорбированных узлов на одну полимерную цепочку
	Перемычка (мостик)	Привитый сегмент	Закрученная цепочка полимера	Прокходные сегменты	Перемычка (мостик)	Привитый сегмент	Закрученная цепочка полимера	Прокходные сегменты				
S2	18,5	16,1	16,1	34,0	0,21	0,16	0,12	0,12	0,86	1,79	1,00	0,37
S3	4,4	18,7	8,3	18,7	0,42	0,37	0,16	0,07	0,31	1,10	0,87	0,14
S4	4,2	19,1	7,7	17,2	0,42	0,36	0,15	0,10	0,30	1,09	0,87	0,17
S5	4,1	19,7	9,2	17,7	0,40	0,34	0,14	0,11	0,29	1,09	0,88	0,19
S6	1,3	24,8	7,9	17,3	0,54	0,43	0,16	0,10	0,05	1,01	0,59	0,13
S7	1,8	23,0	7,2	16,7	0,49	0,41	0,16	0,10	0,09	1,02	0,66	0,14
S9	5,5	33,9	26,9	38,7	0,42	0,36	0,08	0,04	0,21	1,07	0,77	0,10
S10	10,5	30,2	18,7	35,0	0,35	0,29	0,14	0,12	0,45	1,17	0,95	0,24
S17	3,7	20,1	8,2	19,0	0,38	0,32	0,13	0,15	0,27	1,07	0,89	0,26
S18	3,1	21,0	7,7	18,4	0,35	0,29	0,13	0,21	0,22	1,05	0,90	0,34
S19	3,6	19,8	9,8	18,8	0,36	0,27	0,12	0,20	0,26	1,07	0,95	0,39

- При увеличении d количество привитых сегментов постепенно увеличивается, что объясняется уменьшением количества перемычек в системе. Следует отметить, что степень охвата поверхности частиц наполнителя (доля поверхности частиц наполнителя, на которой размещаются узлы полимера) для всех проанализированных систем практически не отличается.

- Количество замкнутых цепочек и проходных сегментов остается постоянным, если $d \geq 1,83R_{\text{ин}}$.

- Образец $S2$ характеризуется наименьшим значением d , поэтому в такой системе все полимерные цепочки могут образовывать перемычки, а на поверхности частиц наполнителя размещается максимальное количество узлов полимера, в то время как в системе $S6$ примерно 40% от общего количества цепочек находится в свободном состоянии.

Влияние величины коэффициента взаимодействия между элементарными звеньями (мономером) и частицами наполнителя w может быть проанализировано за счет более детального сравнения характеристик систем $S3-S5$ и $S17-S19$. В результате сравнения ученым удалось доказать, что указанный параметр оказывает незначительное влияние на количество и длину сегментов и молекулярных структур. Однако ученые также доказали, что в этом случае увеличивается доля адсорбированных узлов полимера на каждой цепочке.

16.3.1.2. Распределение сегментов и молекулярных структур

Структура сегментов цепи представляется при помощи функции распределения вероятностей (ФРВ) для количества мономерных звеньев (n) в сегменте, а также функции распределения вероятностей для длины вектора, соединяющего концы цепочек ($R_{\text{кк}}$). На рис. 16.9 представлена зависимость функции распределения количества мономерных звеньев на каждую перемычку, привитой сегмент, замкнутый контур, а также проходной сегмент, отнесенного к N , от количества мономерных звеньев в сегменте и молекулярной структуре $P(n/N)$. На каждом из графиков представлено сравнение данных, полученных для систем $S2, S3, S4, S5$ и $S6$. Системы $S2, S4$ и $S6$ характеризуются одинаковым значением коэффициента взаимодействия между мономерным звеном и частицей наполнителя $w = 1,0$, что соответствует нейтральному характеру взаимодействия, однако при этом характеризуются и различным расстоянием между поверхностями частиц наполнителя d , в то время как системы $S3-S5$ и $S17-S19$, наоборот, характеризуются одинаковым значением d и различными значениями w .

При изменении расстояния между поверхностями частиц наполнителя d характер распределения для перемычек и привитых сегментов существенно изменяется, однако изменение такого параметра, как коэффициент взаимодействия w , практически не оказывает никакого влияния на характер распределения (рис. 16.9, *а* и *б* соответственно). Как и ожидалось, вид функции распределения для случая перемычек изменяется с широкого (в этом случае среднее количество мономерных звеньев на каждую перемычку составляет примерно половину от общей длины цепи $N/2$) на довольно узкий (в этом случае на каждую перемычку приходится небольшое количество мономерных звеньев). Характер распределения для привитых сегментов также изменяется, и вид функции, который первоначально характеризовался относительным постоянством количества мономерных звеньев (от 1 до N) в привитом сегменте, становится

довольно резким (повышается вероятность существования привитых сегментов, состоящих из $N/2$ или еще меньшего количества мономерных звеньев). И вновь подобные результаты хорошо согласуются с теорией ограничения подвижности цепочек, поскольку в системе $S2$ не может существовать длинных привитых сегментов, поскольку в этой системе практически все цепочки формируют перемычки.

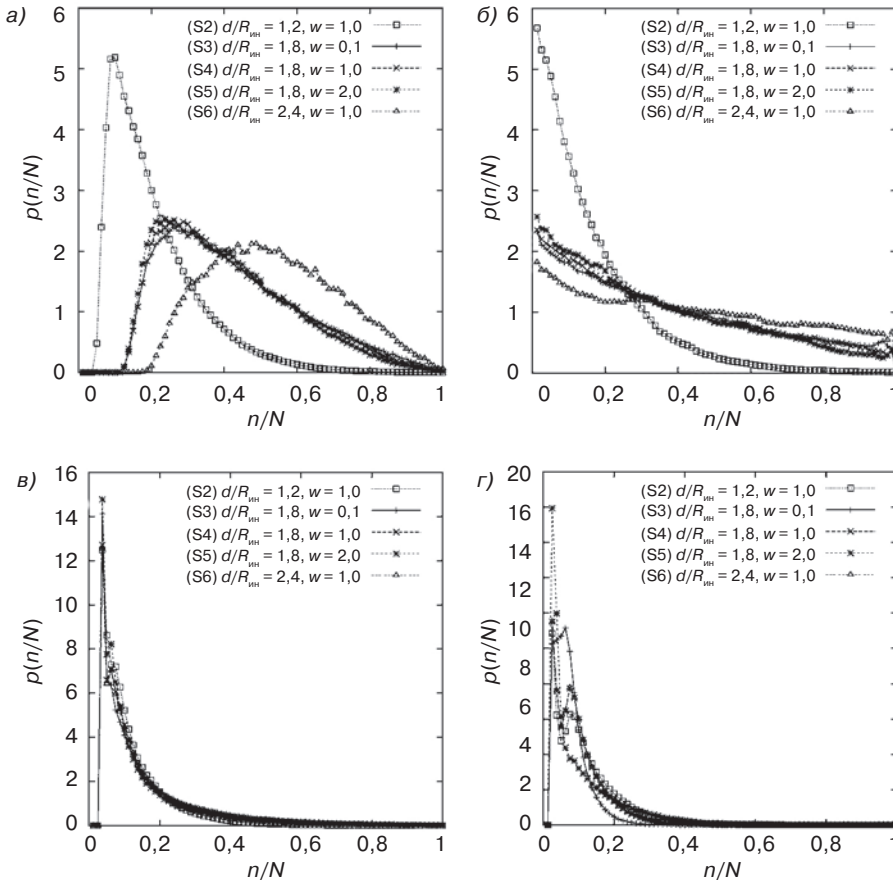


Рис. 16.9. Функции распределения вероятностей для перемычек (а), привитых сегментов (б), замкнутых цепочек (в) и проходных сегментов (г) (заимствовано из литературы [52])

Из рис. 16.9, в и г можно заметить, что при изменении расстояния между частицами и величины коэффициента взаимодействия между мономерными звеньями и частицами наполнителя функции распределения для случая замкнутых цепочек и проходных сегментов изменяются совсем незначительно. Подобное явление можно объяснить тем, что замкнутые цепочки и проходные сегменты представляют собой структуры, которые связываются с поверхностью частиц наполнителя. В среднем цепочки таких структур состоят менее чем из $N/6$ мономерных звеньев, а поэтому наличие по соседству

частичек наполнителя (которые располагаются на довольно значительном расстоянии, почти вдвое превышающем длину этих структур) не оказывает существенного влияния на подобные структуры.

Далее рассмотрим следующее: изменяется ли равновесная структура молекулярных сегментов в результате наличия в материале наночастиц. Подобная проблема изучалась за счет анализа функций распределения вероятности для длины вектора, соединяющего концы цепочек, а именно перемычек. Распределение вероятности значений длины перемычек в наноккомпозите сравнивается с плотностью вероятности длины молекулярных сегментов в общей массе расплава. Ученые сформулировали некоторые особенности наблюдаемых явлений:

- Функция распределения вероятности для перемычек носит гауссовский характер, при этом отмечается, что при подходящем преобразовании они приобретают вид функции распределения вероятности всех полимерных цепочек, образующих перемычки. Это означает, что цепочки, образующие перемычки, не содержат относительно вытянутых сегментов, по сравнению с основными цепочками материала.

- При увеличении расстояния между поверхностями частиц наполнителя (при условии, что все остальные параметры остаются неизменными) перемычки становятся более растянутыми по сравнению с цепочками в общей массе материала, в результате чего уменьшается количество узлов в каждой перемычке. Вследствие того что растянутые цепочки характеризуются более высокой жесткостью по сравнению с отрелаксированными (ненапряженными) цепочками, что объясняется уменьшением энтропии системы, то сами наполненные системы также более жесткие по сравнению с исходными (ненаполненными) материалами, что объясняется, прежде всего, присутствием в системе подобных растянутых перемычек. Однако высокая степень растяжения наблюдается только в том случае, если расстояние между поверхностями частиц становится больше, чем $2R_{\text{ши}}$, т. е. при малом среднем количестве перемычек на каждую частицу наполнителя (табл. 16.2). Следовательно, хотя в материале проявляется эффект повышения жесткости, он оказывает незначительное влияние на характеристики материала.

- При увеличении коэффициента энергетического взаимодействия w между полимером и частицами наполнителя функция распределения вероятностей для перемычек практически не претерпевает изменений. Подобное явление объясняется тем, что взаимодействия осуществляются локально и не приводят к изменению структуры цепочек в масштабе, соизмеримом с длиной цепочек, однако взаимодействия оказывают существенное влияние на динамические характеристики материалов, что объясняется существенным изменением энергии, происходящим при отделении цепочки от частиц наполнителя.

На рис. 16.10 представлены зависимости строения различных типов цепочек от величины коэффициента w при постоянной объемной доле наполнителя — 1,59%. Как и ожидается, строение всех трех типов цепочек практически не зависит от величины энергии взаимодействия полимера и частиц наполнителя. Исходя из данных, представленных на графике, во всем исследованном диапазоне значений w (вплоть до $w = 6$) в материале наблюдается небольшое увеличение доли привитых цепочек и соответствующее уменьшение доли перемычек, в то время как доля свободных цепочек остается практически неизменной. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что скорость процесса роста перемычек может быть увеличена за счет увеличения

плотности (концентрации) мономерных звеньев вблизи поверхности частиц наполнителя. При дальнейшем увеличении значения w (свыше 6) наблюдается небольшое уменьшение количества свободных цепочек.

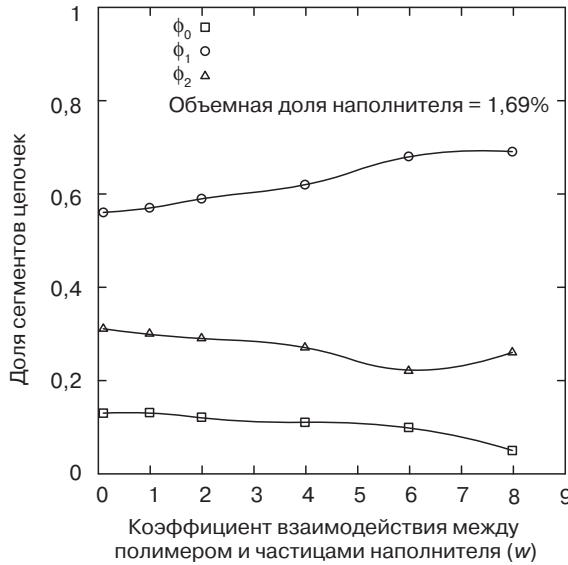


Рис. 16.10. Зависимость различных типов структуры цепочек от величины коэффициента взаимодействия полимера и частиц наполнителя w

На рис. 16.11 представлена совершенно иная ситуация, а именно зависимость доли определенных типов структур цепочек от объемной доли наполнителя в материале при постоянном значении $w = 1$. При уменьшении объемной доли наполнителя доля свободных цепочек в материале довольно быстро увеличивается от нуля до какого-то определенного значения. Доля привитых цепочек также увеличивается, однако при приближении к нулевой концентрации наполнителя доля привитых цепочек достигает некоего постоянного значения (плато на графике). С другой стороны, при уменьшении содержания наполнителя практически до нуля, количество перемычек почти линейно уменьшается до нулевого значения.

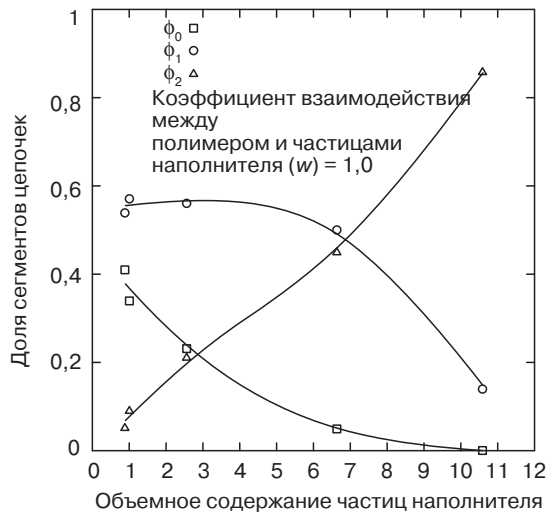


Рис. 16.11. Зависимость доли определенных типов структур цепочек и сегментов от объемной доли наполнителя в материале

16.3.2. Динамика цепи

Динамические характеристики полиэтиленовых цепочек были исследованы учеными за счет анализа моделей Роуза и зависимости величины среднеквадратичного отклонения центра масс цепочек $g_3(t)$ от количества шагов Монте-Карло.

16.3.2.1. Самодиффузия

Динамические характеристики материалов анализировались учеными за счет оценки степени среднеквадратичного отклонения центра масс полимерных цепочек $g_3(t)$:

$$g_3(t) = \langle [r_{\text{цм}}(t) - r_{\text{цм}}(0)]^2 \rangle, \quad (16.14)$$

где t — время, определяемое количеством шагов Монте-Карло; $r_{\text{цм}}$ — расположение радиус-вектора (вектор положения) центра масс полимерной цепочки.

Результаты моделирования представлены на рис. 16.12. Горизонтальная ось соотносится с величиной времени Роуза в исходной (ненаполненной) системе. На рис. 16.12, *a* представлены последствия действия эффекта ограничения (во всех рассмотренных случаях $w = 1,0$) — за счет ограничения цепочек снижаются динамические характеристики системы. Различные кривые g_3 располагаются параллельно друг другу, что подразумевает, что при подобном ограничении, сохраняется природа и механизмы осуществления процессов диффузии, но изменяется диффузивность (коэффициент диффузии).

На рис. 16.12, *б* представлено влияние величины коэффициента взаимодействия w между наполнителем и полимером. По истечении времени Роуза тангенс угла наклона кривой, соответствующей нейтральному взаимодействию ($w = 1,0$), становится равным 1,0, что соответствует случаю простого процесса диффузии. Система, в которой наблюдается отталкивающее взаимодействие ($w = 0,1$), является сверхдиффузионной, в то время как система с притягивающим взаимодействием ($w = 2,0$) — менее диффузионной (тангенс угла наклона меньше 1,0).

При подобных исследованиях предполагается, что если между полимером и наполнителем наблюдается такой тип взаимодействия как притяжение, то типичный узел будет оставаться на поверхности частицы наполнителя в течение более продолжительного периода времени, чем в любой другой ячейке решетки. Если же между компонентами наблюдается отталкивание, то в результате взаимодействия между цепочками и частицами наполнителя молекулы полимера отталкиваются от поверхности частиц, что приводит к образованию слоя полимера низкой плотности, который располагается в непосредственной близости от поверхности частицы наполнителя [50]. В подобном слое уменьшается количество участков, которые могут прикрепляться к поверхностям частиц (по сравнению с общей массой материала), сокращается продолжительность времени, в течение которого узлы удерживаются на поверхности частиц, в результате чего существенно повышаются диффузионные характеристики материалов — материал становится сверхдиффузионным.

16.3.2.2. Модели Роуза

Характеристическое время релаксации системы определяется обычным способом за счет расчета функции автокорреляции при нормальных режимах. На рис. 16.13 представлена функция автокорреляции для наиболее длительного режима релаксации

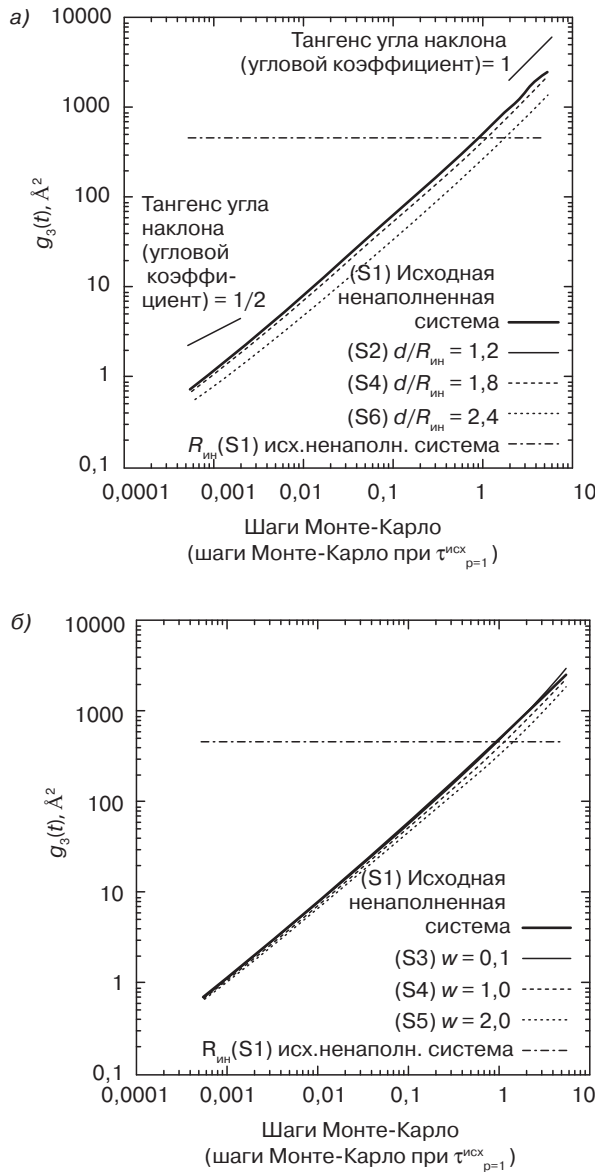


Рис. 16.12. Влияние величины расстояния между поверхностями частиц наполнителя (а) и величины коэффициента взаимодействия между полимером и наполнителем (б) на среднеквадратическое отклонение центра масс полиэтиленовой цепочки (заимствовано из литературы [52])

($p = 1$) для нескольких систем (табл. 16.2). На рис. 16.13, а представлены результаты возникновения эффекта ограничения за счет сравнения систем S2, S4 и S6, для которых значения коэффициента $w = 1,0$. До тех пор пока значение параметра d превышает значение $\sim 1,5R_{\text{ин}}$ (системы S4 и S6), эффект ограничения проявляется в небольшой

степени, а поэтому он не влияет на процесс релаксации системы. Снижение подвижности цепочек довольно хорошо просматривается в системе $S2$, для которой справедливо равенство $d = 1,2R_{\text{ин}}$. Для сравнения, на графике представлена кривая, которая описывает процесс релаксации исходной, ненаполненной системы ($S1$). На рис. 16.13, б представлено влияние коэффициента w , в котором расстояние между поверхностями частиц наполнителя поддерживается на постоянном уровне (системы $S3$, $S4$ и $S5$). Как и ожидалось, увеличение степени адгезии между полимером и наполнителем приводит к дополнительному ограничению подвижности цепочек.

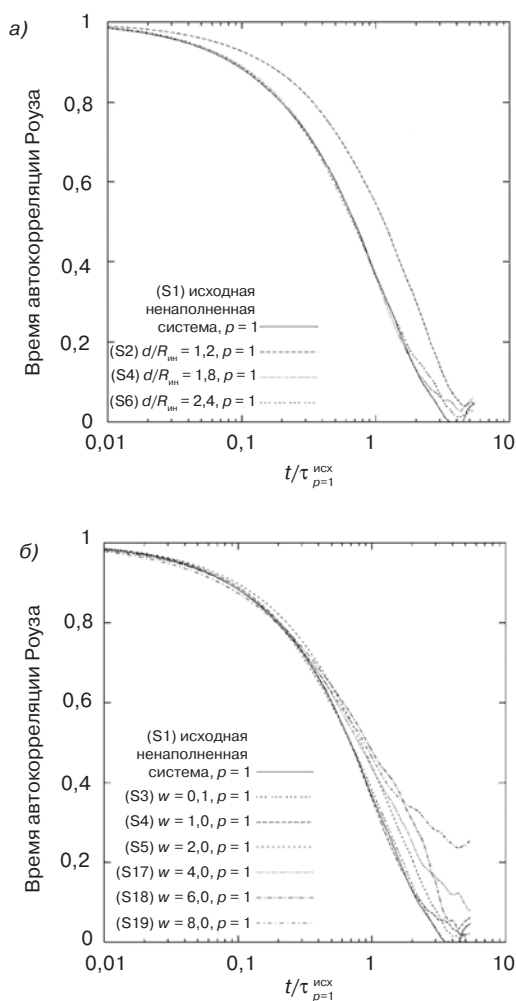


Рис. 16.13. Влияние величины расстояния между поверхностями частиц наполнителя (а) и величины коэффициента взаимодействия между полимером и наполнителем (б) на величину времени Роуза (заимствовано из литературы [52])

На следующей стадии ученые поставили задачу проанализировать наличие (или отсутствие) диапазона значений длин цепочек, ниже которого эффект ограничения подвижности полимерных молекул не оказывает существенного влияния на время релаксации Роуза. При решении подобной задачи ученые выдвинули предположение о том, что частицы наполнителя могут влиять лишь на режим релаксации материала при значениях длины волны, сопоставимых с характеристической длиной микро-структур, например, с расстоянием между поверхностями частиц наполнителя. Таким образом, если рассматривать предельный случай, то можно предположить, что наличие частиц, размер которых намного превышает размер самих полимерных цепочек, не будет оказывать существенного влияния на подвижность отдельного мономерного звена. Для проверки подобной гипотезы были проверены все модели Роуза. Результаты проверки этих моделей представлены на рис. 16.14, на котором за счет преобразования и приведения обеих осей удается отобразить характер изменения времени релаксации Роуза [55]:

$$\tau_p = \tau_0 \left(\frac{N}{p} \right)^2, \quad (16.15)$$

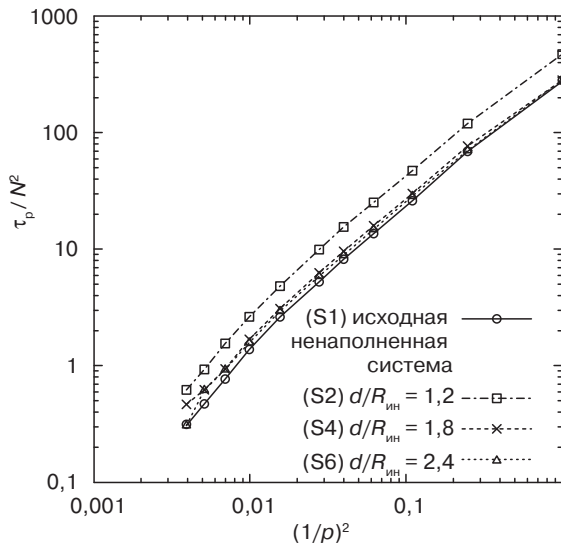


Рис. 16.14. Зависимость времени релаксации Роуза τ_p от $(1/p)^2$ (заимствовано из литературы [52])

Проанализировав представленное уравнение, можно сделать вывод о том, что зависимость имеет линейный характер (прямая линия), тангенс угла наклона которой составляет 2. Указанная линия пересекает ось y в точке τ_0 . Подобные предположения довольно хорошо согласуются с данными, представленными в виде кривых на рис. 16.14, хотя при этом следует отметить, что для всех систем (включая исходную, ненаполненную систему) зависимость более четко проявляется при более высоких значениях p .

Данные для определенной системы хорошо согласуются между собой, на основании чего ученые сделали предположение о том, что в этом случае обеспечивается режим Роуза. Различные кривые смещаются в вертикальном направлении, что является следствием возникновения эффекта ограничения подвижности цепочек, представленного на рис. 16.13, *а*. Интересно также отметить, что в этом случае предположение, выдвинутое чуть выше, оказывается ошибочным: эффект ограничения подвижности цепочек определенным образом влияет на все режимы релаксации, независимо от значения длины волны. Подобные выводы остаются справедливыми и для данных, отображенных на рис. 16.13, *б*; ограничение подвижности цепочек под действием ω проявляется аналогичным образом при всех режимах. Подобное наблюдение оказывает существенное влияние на принципы моделирования реологических характеристик материалов в крупных объемах. Подразумевается, что влияние наполнителей на динамические характеристики (по крайней мере, на динамические характеристики Роуза) может быть описано с точки зрения теории среднего поля за счет увеличения средней степени трения мономерных звеньев. Эффективное значение коэффициента трения может быть определено по кривым, представленным на рис. 16.14, а именно по точке пересечения кривых с вертикальной осью. Подобная теория среднего поля использовалась учеными при моделировании реологических характеристик и широко описывается в дополнительной литературе.

16.3.3. Динамика процесса адсорбции-десорбции

В настоящем разделе описываются результаты изучения зависимости времени адсорбции $t_{ад}$ цепочек на поверхности частичек наполнителя от различных параметров системы. Подобная информация особенно важна при полномасштабном моделировании динамических характеристик наноккомпозитов [11]. Ранее было заявлено о том, что сродство полимера и наполнителя оказывает существенное влияние на вязкоупругие характеристики полимерных наноккомпозитов, при этом ученым удалось также доказать, что динамические характеристики цепи (но не структура цепи) в значительной степени зависят от степени взаимодействия указанных компонентов. Степень взаимодействия полимера и частиц наполнителя влияет на продолжительность адсорбции полимерных цепочек на частицах наполнителя. Для демонстрации подобной точки зрения необходимо рассмотреть два крайних случая. В первом случае в материале происходит ярко выраженное отталкивающее взаимодействие между компонентами, в результате чего характеристическое время адсорбции в этом случае стремится к нулю. В подобных системах не образуется перемычек или каких-либо других вторичных сеток. По результатам экспериментов, проведенных учеными, было доказано, что в подобном случае не наблюдается армирующего действия наполнителя. Во втором случае (вторая крайняя ситуация и предельные значения времени адсорбции) наблюдается бесконечно долгое пребывание цепочек на поверхности частиц наполнителя, т. е. обеспечивается очень большая величина времени адсорбции. Подобное явление обуславливается образованием относительно прочных химических связей между частицами наполнителя и цепочками полимера, в результате чего полимерные материалы приобретают сетчатую структуру, в которой четко проявляется армирующее действие частиц наполнителя.

Для изучения времени адсорбции учеными путем проведения серии опытов [53] была измерена длина сегментов цепочек, взаимодействующих с частицами наполнителя (N_1). На рис. 16.15 представлено определение параметра N_1 . Значение N_1 представляет собой количество узлов определенной цепочки между первой и последней точкой контакта (включая оба конца) с частицей наполнителя. Зона адсорбции определяется по диапазону потенциала взаимодействия полимера и наполнителя и состоит из трех ячеек решетки в радиальном направлении. Следует также отметить, что в N_1 могут также учитываться замкнутые цепочки (которые, фактически, не располагаются на поверхности частиц наполнителя).

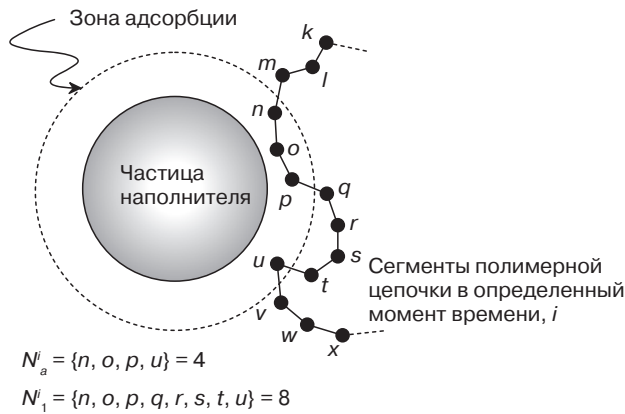


Рис. 16.15. Определение значений параметров адсорбции цепочек на поверхности частиц наполнителя, а именно N_a^i и N_1^i (заимствовано из литературы [53])

Два параметра N_a и N_1 подвергаются высокочастотным колебаниям и частично перекрываются низкочастотными составляющими. Цепочка может контактировать с поверхностью наполнителя, присоединяться к ней, а затем снова отделяться от поверхности и перемещаться в массу материала. В настоящем разделе, в частности, рассматриваются низкочастотные (инерционные) процессы. Явление адсорбции-десорбции определяется как некий промежуток времени при моделировании, в течение которого N_a постоянно имеет положительное значение (больше 0). Продолжительность процессов адсорбции-десорбции определяется как время пребывания цепочки на поверхности частицы наполнителя $t_{ад}$. Учитывая эти данные, можно определить средние значения для двух этих изменяющихся параметров для всего промежутка $t_{ад}$:

$$\overline{N_a} = \overline{N_a}(t_{ад}) = \frac{1}{n_{ад}} \sum_{j=1}^{n_{ад}} \frac{1}{t_{ад}} \sum_{i=1}^{t_{ад}} N_a^i; \quad (16.16)$$

$$\overline{N_1} = \overline{N_1}(t_{ад}) = \frac{1}{n_{ад}} \sum_{j=1}^{n_{ад}} \frac{1}{t_{ад}} \sum_{i=1}^{t_{ад}} N_1^i, \quad (16.17)$$

где $n_{ад}$ — количество процессов адсорбции-десорбции, продолжительность которых составляет $t_{ад}$, а верхнее подчеркивание символа подразумевает определение среднего

значения по времени и структуре. Еще один аналогичный параметр $N_a^{\text{макс}}$ определяется как максимальное значение N_a в течение всего процесса адсорбции-десорбции, продолжительность которого составляет $t_{\text{ад}}$. Среднее значение этого параметра — $N_a^{\text{макс}}$ — также зависит от величины $t_{\text{ад}}$. Верхнее подчеркивание подразумевает определение среднего значения по структуре во всем диапазоне значений $n_{\text{ад}}$.

Соотношение между значениями N_a , N_1 и $t_{\text{ад}}$ представлены на рис. 16.16. Время адсорбции, указанное на графике, преобразуется с помощью такого параметра, как время релаксации Роуза в исходном, немодифицированном полимере $\tau_R^{\text{исх}}$. Оба параметра довольно точно определяются и описываются в довольно широком диапазоне значений $t_{\text{ад}}$ в виде степенного закона со степенями 0,5 (для случая N_1) и 0,25 (для случая N_a). Кроме того, можно заметить, что при увеличении значения коэффициента взаимодействия между полимером и частицами наполнителя w от 0,1 до 8 кривые на графике смещаются вертикально вниз. При большой продолжительности пребывания цепочек на поверхности частиц на графической зависимости отмечается участок плато. Более выраженное плато представлено на рис. 16.16, б. Степень проявления плато повышается в том случае, если анализируемые цепочки полимеров будут иметь небольшую длину.

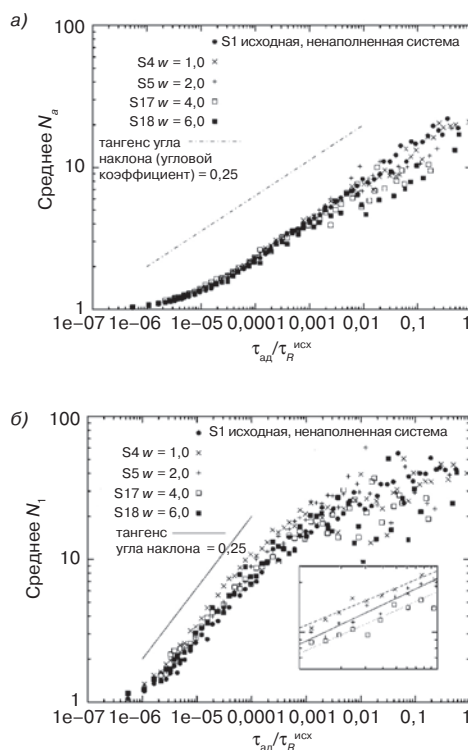


Рис. 16.16. Зависимость среднего количества адсорбированных узлов на каждой цепочке полимера от продолжительности пребывания цепочки на поверхности частицы наполнителя (а), а также зависимость длины адсорбированных сегментов от продолжительности пребывания цепочки на поверхности частицы наполнителя при $w = 1, 2, 4$ и 6 (б) (заимствовано из литературы [53])

Интересно отметить, что кривая, характерная для исходной, немодифицированной системы (S_1), имеет примерно такую же форму и угол наклона, как и кривые, характерные для систем, содержащих частицы наполнителя. Единственным отличием этих кривых является то, что они могут смещаться в вертикальном направлении по отношению друг к другу. Данные, характерные для исходной, немодифицированной системы, получались за счет анализа «эффективных» частиц наполнителя примерно такого же размера, как и частицы, использованные при построении модели композиционного материала. Предполагается, что цепочка находится на поверхности частицы, поскольку, как минимум, один из узлов этой цепочки располагается в кольцевой области вокруг исследуемой «эффективной» частицы наполнителя, при этом сама эта область идентична той зоне, которая была использована для определения степени присоединения цепочек к частицам в наполненных системах (рис. 16.15). Подобие между исходным материалом (S_1) и наполненными системами, представленное на рис. 16.16, указывает на то, что общая форма кривых определяется геометрией системы. Следует отметить, что вытесненный объем частиц наполнителя не оказывает существенного влияния на статистические данные (гауссовское распределение) относительно конфигурации цепи.

Процесс присоединения и отрыва подразумевает протекание двух различных физических явлений: 1) случайное перемещение цепочки в ближайшее окружение частицы наполнителя, которое очень хорошо описывается моделью Роуза; 2) диффузия цепочек к/от поверхности частицы наполнителя в течение длительных промежутков времени и в крупных масштабах системы [57, 58]. Линейная часть кривой, изображенной на рис. 16.16, б, объясняется тем, что адсорбированные на поверхности частиц сегменты цепочек могут проявлять роузовское движение. Для более наглядного представления режима Роуза необходимо проанализировать время Роуза для осуществления режима p (уравнение (16.18)), где ζ — коэффициент трения, b — длина сегмента Куна, N — количество сегментов Куна в одной полимерной цепочке, k — постоянная Больцмана, T — температура).

$$\tau_p = \frac{\zeta b^2}{3\pi^2 kT} \left(\frac{N}{p} \right)^2. \quad (16.18)$$

Если принять, что $N/p = \bar{N}_1$ и $\tau_p = t_{ад}$, то представленное выражение может быть преобразовано:

$$\log(\bar{N}_1) = \frac{1}{2} \log(t_{ад}) - \frac{1}{2} \log\left(\frac{\zeta b^2}{3\pi^2 kT} \right). \quad (16.19)$$

Представленное выражение согласуется с величиной тангенса угла наклона 0,5, наблюдаемой на рис. 16.16, б для случая небольших или средних значений $t_{ад}$.

Вертикальное смещение кривых, представленных на рис. 16.16, б, при увеличении значения w объясняется увеличением значения кажущегося локального коэффициента трения цепочек, которые энергетически взаимодействуют с частицами наполнителя. Подобное энергетическое взаимодействие описывается выражением, представленным

в правой части уравнения (16.19). Подобная проблема была тщательно изучена в предыдущей работе [53], в которой определялось изменение эффективных усредненных значений параметра ζ системы при изменении значения коэффициента w .

Отклонение от первоначального наклона кривой (тангенс угла наклона 0,5) на рис. 16.16, б и выход на плато определяется только геометрическими особенностями компонентов, и не зависит от взаимодействий с вытесненным объемом частиц на наполнителя. Подобное утверждение подтверждается тем, что ширина перехода остается практически неизменной как в случае наполненных, так и в случае исходных систем. При моделировании, описанном в настоящей главе, предполагается, что цепочки не могут пересекать друг друга, следовательно, для более детального анализа необходимо учитывать все эффекты, возникающие в результате переплетения цепочек. Для минимизации вероятности возникновения различного рода эффектов, связанных с переплетением цепочек, ученые в своих работах исследовали системы фантомных цепочек. Отклонение от первоначального угла наклона кривой (тангенс угла наклона 0,5) наблюдается также и в модельных системах, содержащих фантомные цепочки. Таким образом, переплетение полимерных цепочек не является основной причиной изменения наклона кривой. Кроме того, ученые проанализировали вероятность того, что основная причина подобных отклонений — высокая степень адсорбции на поверхности частиц наполнителя цепочек, конформация которых отличается от средней в системе. По этой причине для анализа были выбраны цепочки, которые остаются адсорбированными на поверхности частиц наполнителя в течение довольно продолжительного периода времени, и после чего учеными были рассчитаны векторы, соединяющие концы подобных цепочек. Ученые сделали вывод о том, что конформация подобных цепочек не отличается от конформации всех других цепочек этой же системы (а также от конформации цепочек, находящихся в общей массе материала). Подобный вывод подтверждается также результатами, полученными в более ранних работах [50], в которых было доказано, что наличие в системе частиц наполнителя не оказывает влияния на статистические данные относительно особенностей конформации цепочек.

Динамика процессов адсорбции и десорбции, описанная на основании полученных данных и представленная в виде графической зависимости на рис. 16.16, не зависит от расположения центра масс соответствующей цепочки относительно поверхности частицы наполнителя. Подобная проблема анализировалась на основании других статистических данных, в частности на основании информации о расстоянии от цепочек до поверхности частиц наполнителя. Подобное расстояние разделяется на одинаковые отрезки, после чего для каждого отдельного отрезка строятся графические зависимости, аналогичные тем, которые указаны на рис. 16.16. Графики, характерные для различных отрезков, мало чем отличаются друг от друга.

При проведении моделирования подобных систем желательно оценить общее среднее значение продолжительности адсорбции $\tau_{ад}$ для заданной системы. Очевидно, что легче всего количественно рассчитать этот параметр за счет определения математической вероятности по функции распределения вероятностей для $t_{ад}$, которая может получаться в результате моделирования. Однако подобное распределение проявляется в системе в течение очень короткого промежутка времени. Согласно результатам, полученным в недавних исследованиях, было доказано, что динамические процессы, характерные для деформированных цепочек, могут быть разделены

на быстрые и медленные явления [58]. Очевидно, что вязкоупругие характеристики материалов определяются интенсивностью «медленных» процессов, а поэтому при расчете усредненных значений этих параметров желательно отфильтровывать высокочастотные флуктуации и отклонения. Относительно простая процедура, с помощью которой можно решить эту задачу, заключается в расчете средней продолжительности контакта компонентов по зависимости $\tau_{ад} = t_{ад}(w, N_a = \langle N_a \rangle)$, где $\langle N_a \rangle$ — среднее (из множества) количество узлов, адсорбированных на поверхности частиц наполнителя, принадлежащих одной цепочке полимера; предполагая, что $\langle N_a \rangle \approx \bar{N}_a$ можно получить выражение вида $\tau_{ад} = \bar{t}_{ад} = t_{ад}(w, \bar{N}_a)$, где верхнее подчеркивание указывает на то, что среднее значение параметра определяется по времени. Полученные с помощью этого выражения значения $\tau_{ад}$, характерные для различных значений w , представлены на рис. 16.17.

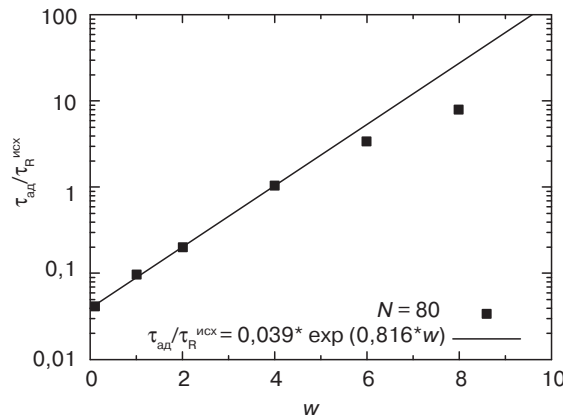


Рис. 16.17. Зависимость значений характеристического времени адсорбции/десорбции от величины коэффициента взаимодействия полимера и частиц наполнителя w (заимствовано из литературы [53])

Предполагается, что соотношение между средним значением времени адсорбции системы и величиной коэффициента взаимодействия между полимером и наполнителем w описывается уравнением Аррениуса и имеет следующий вид:

$$\tau_{ад}(w) = c_1 e^{c_2 w}, \quad (16.20)$$

где c_1 и c_2 — постоянные.

Незначительное отклонение значений, полученных для случаев $w = 6,0$ и $w = 8,0$, скорее всего, объясняется недостаточным количеством данных для получения необходимой статистики. Интересно отметить, что в значении предэкспоненциального коэффициента c_1 учитывается информация относительно формы и размеров полимерных цепочек. Зависимость c_1 от размера цепи может быть определена за счет использования данных, характерных для общей массы материала и концепции «эффективной» частицы наполнителя, которая была описана чуть выше. Было определено,

что параметр c_1 экспоненциально увеличивается при увеличении длины цепочек N , как это показано на рис. 16.18. Коэффициент c_2 находится в обратно пропорциональной зависимости от температуры, что подтверждается результатами моделирования системы при различных значениях температуры. При использовании подобного соотношения в молекулярных моделях, применяемых для определения реологических свойств композиционных материалов, необходимо для конкретной исследуемой системы определить значения обоих этих коэффициентов за счет проведения моделирования определенного типа химической структуры. Таким образом, выражение для определения средней продолжительности пребывания цепочек на поверхности частиц наполнителя в исследуемой системе имеет следующий вид:

$$\tau_{ад}(w) = 0,039\tau_R^{исх} e^{0,816w}, \quad (16.21)$$

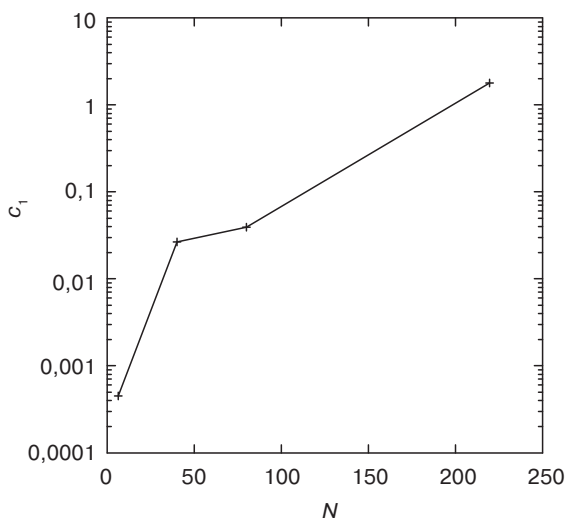


Рис. 16.18. Зависимость значений предэкспоненциального коэффициента c_1 , используемого в уравнении (16.9), от общей длины полимерной цепочки N

16.4. Выводы

Исходя из информации, представленной в настоящей главе, можно сделать целый ряд выводов относительно характеристик полимерных наноккомпозитов. На дискретном уровне учеными был проведен ряд опытов по моделированию систем с использованием решеточного метода Монте-Карло, в частности были проанализированы системы на основе цепочек полиэтилена, содержащие наночастицы сферической формы. Относительное содержание сегментов цепочек различного типа (свободные цепочки, привитые сегменты, перемычки), которые могут присутствовать в полимерных

нанокомпозитах, может рассчитываться только за счет осуществления моделирования на дискретном уровне, при этом ученые отмечают, что подобные данные являются очень важными параметрами во всех реологических моделях (на мезоуровне). Ученым удалось доказать, что доля сегментов цепочек различного типа в незначительной степени зависит от степени взаимодействия между полимером и частицами наполнителя, но очень сильно зависит от объемной доли наполнителя в материале.

На основании дискретной модели были получены также и некоторые другие общие выводы относительно структуры полимерных цепочек. Характер функции распределения вероятности для длины сегментов в таких структурах, как перемиčky и привитые сегменты, при уменьшении расстояния между частицами существенно изменяется, однако характер функции распределения вероятности для длины сегментов в таких структурах, как замкнутые цепочки и проходные сегменты, в этом случае остается практически неизменным. Для любого типа исследованных сегментов характер распределения значений длины не изменяется существенно в результате изменения степени энергетического взаимодействия между мономерным звеном и частицей наполнителя.

Статическая структура цепочек в нанокомпозитах на основе ПЭ была исследована учеными путем анализа трех параметров цепочек: средний размер, усредненная форма, а также средняя ориентация цепей в композиционных системах и аналогичной ненаполненной системе. Ученые отмечают, что в композиционных системах и исходных, ненаполненных материалах не наблюдается существенного колебания ни одного из этих трех параметров. Кроме того, ученые также доказали, что значения указанных параметров не изменяются при изменении расстояния между частицами наполнителя во всех исследованных композиционных системах. При увеличении расстояния между частицами наполнителя перемиčky становятся более растянутыми по сравнению с аналогичными сегментами (с таким же количеством мономерных звеньев), размещенными в массе исходного, ненаполненного материала.

Статическая структура цепочки ПЭ была исследована учеными за счет использования химически селективной модели АРВБО. Полученные учеными результаты мало чем отличаются от результатов проведенного ранее моделирования аналогичных систем [11, 50], при котором использовалась общая модель шар–пружина. В результате экспериментов было определено, что характер функций распределения вероятностей для различных структур цепочек практически не изменяется. Подобные данные были получены как в результате анализа модели ПЭ, так и в результате анализа более общей модели шар–пружина. Получение подобных результатов позволило существенно повысить скорость вычислений при использовании более общих моделей при анализе структур цепочек даже в масштабе, сопоставимом с величиной радиуса инерции полимерных цепочек.

Кроме того, учеными было доказано, что динамические характеристики полиэтиленовых цепочек в композиционных системах отличаются от динамических характеристик цепочек в исходном, ненаполненном ПЭ. При уменьшении расстояния между частицами наполнителя ниже уровня $\sim 1,5R_{\text{ин}}$ время релаксации Роуза τ_R для всей полимерной цепи довольно резко увеличивается. Кроме того, значение τ_R увеличивается в случае систем, в которых наблюдается притягивающее взаимодействие между мономерными звеньями и частицами наполнителя, в отличие от систем, в которых проявляется нейтральное или отталкивающее взаимодействие. Динамические

характеристики Роуза снижаются на всех участках цепи, независимо от того, какой размер имеют эти участки. Таким образом, предполагается, что в среднем подвижность каждого мономерного звена под действие частиц наполнителя в некоторой степени ограничивается.

Помимо этого, учеными была также исследована динамика процесса присоединения и отрыва полимерных цепочек к/от поверхности сферических частиц наполнителя за счет использования модели АРВБО. Было выявлено, что время присоединения зависит от количества присоединенных к частице узлов по степенному закону. Физическое объяснение подобного поведения подразумевает использование понятия движения полимерных цепочек Роуза и режима Роуза, который может сохраняться в течение довольно длительного промежутка времени. Среднее значение времени присоединения цепочки к поверхности частицы наполнителя в какой-либо системе определяется уравнением Аррениуса в зависимости от степени энергетического взаимодействия между полимером и частицами наполнителя.

Перечень условных обозначений

b	Длина сегмента Куна
B_2	Второй вириальный коэффициент
d	Расстояние между поверхностями (стенками) частиц наполнителя
$D_{\text{нап}}$	Диаметр частиц наполнителя
E	Энергия
f	Функция Майера
G'	Динамический модуль упругости
G''	Модуль динамических потерь
g_3	Среднеквадратичное отклонение размещения центра масс цепочки
k	Постоянная Больцмана
$L_{\text{АРВБО}}$	Размер ячейки кристаллической решетки, размер основного шага (вычислений)
ШМК	Шаги Монте-Карло (по времени)
МД	Молекулярная динамика
N	Длина цепочки
$n_{\text{ад}}$	Количество последовательных процессов адсорбции и десорбции
N_1	Длина сегмента цепочки, взаимодействующего с частицей наполнителя
N_a	Длина сегмента цепочки, адсорбированного на поверхности частицы наполнителя
$\bar{N}_a^{\text{макс}}$	Среднее значение $N_a^{\text{макс}}$
\bar{N}_1	Среднее значение N_1
\bar{N}_a	Среднее значение N_a
$N_a^{\text{макс}}$	Максимальное значение N_a^i , наблюдаемое в течение процесса адсорбции/десорбции
p	Коэффициент режима релаксации Роуза

ФРВ	Функция распределения вероятностей
r	Расстояние в радиальном направлении
$r_{\text{цм}}$	Радиус-вектор (вектор положения) центра масс
$R_{\text{кк}}$	Размер вектора, соединяющего концы цепочки
$R_{\text{ин}}$	Радиус инерции
АРВБО	Алмазная решетка второго ближайшего окружения
T	Температура
t	Время
$t_{\text{ад}}$	Время (продолжительность) адсорбции
$T_{\text{ст}}$	Температура стеклования
U	Матрица статистической значимости
$u(r)$	Энергетическая функция потенциала Леннарда–Джонса
$V_{\text{яч}}$	Объем одной ячейки алмазной решетки второго ближайшего окружения
w	Коэффициент энергии взаимодействия Леннарда–Джонса
z	Координационное число
ζ	Коэффициент трения
λ	Случайное значение
$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$	Собственные значения тензоров инерции
π	Значение пи
ρ	Плотность
σ	Статистическая значимость первого порядка
σ, ε	Параметры Леннарда–Джонса
τ	Константа времени релаксации
τ_0	Константа времени релаксации мономера (мономерного звена)
ϕ	Объемная доля наполнителя
ω	Статистическая значимость второго порядка

Литература

1. P. Ajayan, L.S. Schadler, and P.V. Braun, Nanocomposite Science and Technology, Wiley, New York, 2003.
2. T.J. Pinnavaia and G.W. Beall (eds.), Polymer–Clay Nanocomposites, Wiley, New York, 2000.
3. L. Wei, T. Tang, and B. Huang, J. Polym. Sci. A, 42, 941 (2004).
4. Q. Zhang and L. Archer, Macromolecules, 37, 1928 (2004).
5. Q. Zhang and L. Archer, Langmuir, 18, 10435 (2002).
6. S.S. Sternstein and A. Zhu, Macromolecules, 35, 7262 (2002).
7. Z. Zhu, T. Thompson, S.Q. Wang, E.D. von Meerwall, and A. Halasa, Macromolecules, 38, 8816–8824 (2005).
8. H. Montes, F. Lequeux, and J. Berriot, Macromolecules, 36, 8107 (2003).
9. R. Ozisik, J. Zheng, P.J. Dionne, C.R. Picu, and E.D. von Meerwall, J. Chem. Phys., 123, 134901 (2005).
10. G. Heinrich and M. Kluppel, Adv. Polym. Sci., 160, 1 (2002).

11. A.S. Sarvestani and R.C. Picu, *Rheol. Acta*, 45, 132 (2005).
12. M. Vacatello, *Macromolecules*, 34, 1946 (2001).
13. M. Vacatello, *Macromol. Theory Simul.*, 10, 187 (2001).
14. M. Vacatello, *Macromol. Theory Simul.*, 11, 53 (2002).
15. M. Vacatello, *Macromol. Theory Simul.*, 11, 757 (2002).
16. M. Vacatello, *Macromol. Theory Simul.*, 12, 86 (2003).
17. M. Vacatello, *Macromolecules*, 36, 3411 (2003).
18. M. Vacatello, *Macromol. Theory Simul.*, 15, 303 (2006).
19. F.W. Starr, T.B. Schroder, and S.C. Glotzer, *Phys. Rev. E*, 64, 021802 (2001).
20. Y. Gebremichael, T.B. Schroder, F.W. Starr, and S.C. Glotzer, *Phys. Rev. E*, 64, 051503 (2001).
21. F.W. Starr, T.B. Schroder, and S.C. Glotzer, *Macromolecules*, 35, 4481 (2002).
22. F.W. Starr, J.F. Douglas, and S.C. Glotzer, *J. Chem. Phys.*, 119, 1777 (2003).
23. H. Lin, F. Erguney, and W.L. Mattice, *Polymer*, 46, 6154 (2005).
24. F.M. Erguney, H. Lin, and W.L. Mattice, *Polymer*, 47, 3689 (2006).
25. J.E. Mark, R. Abou-Hussein, T.Z. Sen, and A. Kloczkowski, *Polymer*, 46, 8894 (2005).
26. M.A. Sharaf, A. Kloczkowski, T.Z. Sen, K.I. Jacob, and J.E. Mark, *Eur. Polym. J.*, 42, 796 (2006).
27. R.F. Rapold and W.L. Mattice, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 16, 2435 (1995).
28. R.F. Rapold and W.L. Mattice, *Macromolecules*, 29, 2457 (1996).
29. N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.*, 21, 1087 (1953).
30. M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, New York, 1987.
31. J. Cho and W.L. Mattice, *Macromolecules*, 30, 637 (1997).
32. P.J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Wiley, New York, 1969.
33. W.L. Mattice and U.W. Suter, *Conformational Theory of Large Molecules: The Rotational Isomeric State Model in Macromolecular Systems*, Wiley, New York, 1994.
34. R.F. Rapold and W.L. Mattice, *Macromolecules*, 29, 2457 (1996).
35. J. Cho and W.L. Mattice, *Macromolecules*, 30, 637 (1997).
36. P. Doruker and W.L. Mattice, *Macromol. Theory Simul.*, 8, 463 (1999).
37. R. Ozisik, P. Doruker, W.L. Mattice, and E.D. von Meerwall, *Comput. Theor. Polym. Sci.*, 10, 411 (2000).
38. T.C. Clancy, M. Putz, J.D. Weinhold, J.G. Curro, and W.L. Mattice, *Macromolecules*, 33, 9452 (2000).
39. T.C. Clancy and W.L. Mattice, *Chem. Phys.*, 115, 8221 (2001).
40. G. Xu, H. Lin, and W.L. Mattice, *J. Chem. Phys.*, 119, 6736 (2003).
41. R. Ozisik, Ph.D. dissertation, University of Akron, Akron, Ohio, 1999.
42. T. Haliloglu, T. Cho, and W.L. Mattice, *Macromol. Theory Simul.* 7, 613 (1998).
43. P. Doruker and W.L. Mattice, *Macromolecules*, 30, 5520 (1997).
44. A. Abe, R.L. Jernigan, and P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 631 (1966).
45. T. Haliloglu and W.L. Mattice, *J. Chem. Phys.*, 108, 6989 (1998).
46. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, and B.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, 1954.
47. D.W. van Krevelan, *Properties of Polymers*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands, 1990.

48. P. Doruker and W.L. Mattice, *Macromol. Symp.*, 133, 47 (1998).
49. E. von Meerwall, E. Beckman, J. Jang, and W.L. Mattice, *Chem. Phys.*, 108, 4299 (1998).
50. M.S. Ozmusul and R.C. Picu, *Polymer*, 43, 4657 (2002).
51. M.S. Ozmusul, R.C. Picu, S.S. Sternstein, and S. Kumar, *Macromolecules*, 38, 4495 (2005).
52. P.J. Dionne, R. Ozisik, and C.R. Picu, *Macromolecules*, 38, 9351 (2005).
53. P.J. Dionne, C.R. Picu, and R. Ozisik, *Macromolecules*, 39, 3089 (2006).
54. R.C. Picu and M.S. Ozmusul, *J. Chem. Phys.*, 118, 11239 (2003).
55. M. Rubinstein and R. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press, New York, 2003.
56. A.S. Sarvestani and R.C. Picu, *Polymer*, 45, 7779 (2004).
57. Y. Wang, R. Rajagopalan, and W.L. Mattice, *Phys. Rev. Lett.*, 74, 2503 (1995).
58. K. Smith, M. Vladkov, and J.L. Barrat, *Macromolecules*, 38, 571 (2005).

Глава 17. ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПЭ И МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ ЗА СЧЕТ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ/ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КОМПОЗИТА ИЗ РАСТВОРА

Масару Матсуо, Южин Бин, Чинджун Чен и Атсуко Яманака (*Кафедра дизайна одежды и швейных изделий, Женский университет Нары, Япония*)

17.1. Введение

Начиная с момента изобретения углеродных нанотрубок (УНТ), ученые обращают на них пристальное внимание. УНТ представляют собой длинные и тонкие волокна с гексагональной структурой стенки (графитная структура углерода), обычно закрытые с обоих концов. Углеродные нанотрубки обладают превосходными механическими, термическими и электрическими характеристиками, а поэтому использование их обеспечивает возможность разработки новых фундаментальных систем с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

К настоящему времени учеными были проведены исследования, направленные на разработку нанокомпозитов на основе полимеров и нанотрубок со значительно улучшенными механическими [4–6] и диэлектрическими [7] свойствами. Сальветат и его сотрудники [8] тщательно изучили влияние степени распределения УНТ на механические характеристики полимерных нанокомпозитов на основе углеродных нанотрубок, в результате удалось определить, что если в материале углеродные нанотрубки будут плохо распределены, и не будут формировать переплетенную структуру, то композиционный материал будет обладать довольно низкими прочностными характеристиками.

Большинство экспертов отмечает, что сфера переработки нанокомпозитов на основе УНТ и полимеров находится на самых ранних этапах своего развития. Пока при получении подобных материалов возникают существенные трудности, в частности, не решены все вопросы с очисткой и обеспечением возможности равномерного распределения УНТ в массе полимерного материала при его переработке. Наиболее важным технологическим параметром в этом случае является именно возможность

равномерного распределения УНТ в массе полимера, поскольку с помощью этого параметра можно регулировать свойства композиционных материалов. При наиболее распространенном методе получения композитов на основе углеродных нанотрубок и полимеров осуществляется прямое смешение УНТ с полимером в двухшнековом смесительном экструдере [9, 10]. Однако применение подобного метода имеет и свои ограничения, поскольку его нецелесообразно использовать в случае менее вязких полимерных материалов.

Еще одним важным методом (при котором не осуществляется химическая реакция между компонентами смесей), является диспергирование УНТ в растворителях или полимерах в присутствии поверхностно-активных веществ. Диспергирование осуществляется за счет использования целого ряда способов, таких как обработка нанотрубок ультразвуком в растворителе, химическое модифицирование поверхности нанотрубок путем обработки их поверхностно-активными веществами [11], функционализация концов нанотрубок длинными остатками алифатических аминов [12] или функционализация боковых стенок трубок атомами фтора [13] или алканами [14]. Все указанные способы позволяют получить стабильную суспензию УНТ. Однако ни один из указанных методов не является идеальным способом получения композиционных материалов. При использовании поверхностно-активных веществ в композиционном материале могут содержаться примеси; кроме того, подобный способ невозможно использовать для случая водорастворимых полимеров и полимеров в латексной форме. За счет функционализации концов нанотрубок можно дополнительно снижать степень дальнейшего химического модифицирования, что позволяет регулировать степень совместимости подобных материалов с полимерной матрицей, в то время как при осуществлении модифицирования боковых стенок могут в некоторой степени ухудшаться механические и диэлектрические характеристики материалов [15]. Некоторые растворители, такие как *N*-метилпирролидон, диметилформамид (ДМФА), гексаметилфосфорамид, циклопентан, тетраметилен сульфоксид и ϵ -капролактон могут использоваться в качестве растворителей при процессах прямого диспергирования УНТ. Все представленные растворители являются сильными основаниями Льюиса и не содержат донорных атомов водорода, хотя при этом следует отметить, что не все растворители с подобными характеристиками являются хорошими растворителями для углеродных нанотрубок.

С другой стороны, композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), полученные в результате гелеобразования/кристаллизации из разбавленных растворов в декалине, обладают превосходной способностью к вытяжке [16]. УНТ не могут равномерно распределяться в массе СВМПЭ за счет осуществления обычного процесса смешения в расплаве, что объясняется очень большим значением вязкости полимерной матрицы. Чжан и его сотрудники описали новый способ распределения довольно большого количества однослойных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) в массе СВМПЭ, который заключается в напылении водного раствора подобных ОСУНТ, содержащего в качестве поверхностно-активного вещества додецилбензолсульфат натрия, на поверхности порошковых частиц СВМПЭ и последующем получении композитной пленки из порошка СВМПЭ, растворенного в ксилоле [17].

В настоящей главе в основном описываются методы гелеобразования/кристаллизации, которые могут использоваться при получении композитов на основе СВМПЭ

и УНТ. Впоследствии ученые исследовали морфологию гель-содержащих пленок, полученных из композитов на основе СВМПЭ и УНТ, содержащих различное количество многослойных углеродных нанотрубок (МСУНТ), а также способность материалов к вытяжке [18]. Учеными были очень подробно проанализированы механические и диэлектрические характеристики материалов, а также характер воздействия температуры на эти композиты.

Следует отметить, что между полимером и МСУНТ наблюдаются различные типы взаимодействий, такие как: 1) микроконтакты между полимерными цепочками и поверхностью МСУНТ (физическая адсорбция); 2) химическое взаимодействие между МСУНТ и полимерами (химическая адсорбция или хемосорбция); 3) механическое переплетение цепочек и ковалентных поперечных связей углерод-углерод (C–C) внутри полимерной матрицы [19, 20]. Очевидно, что интенсивность подобных взаимодействий влияет на величину коэффициента электропроводности и механические характеристики композитов. Равномерность смешения МСУНТ и СВМПЭ за счет осуществления процесса гелеобразования/кристаллизации из раствора зависит от структуры искривленных графеновых пластинок, входящих в состав МСУНТ. Наличие в многослойных углеродных нанотрубках небольшого количества дефектов в искривленных графеновых пластинках может вызывать ухудшение условий распределения наполнителя по объему полимерной (СВМПЭ) матрицы. Для обеспечения равномерного смешения СВМПЭ и МСУНТ, необходимо рассмотреть возможность дополнительного смешения указанных компонентов с другими полимерами в подходящем соразтворителе. Сополимер этилена и метилметакрилата (СЭММА) является одним из подходящих для этой цели полимером — СЭММА может смешиваться с СВМПЭ, и при этом имеет в составе своей основной полимерной цепочки полярные боковые группы (заместители) ($-\text{C}=\text{O}$). Ученые доказали, что за счет введения в СВМПЭ некоторого количества СЭММА можно существенно улучшить равномерность распределения МСУНТ в полимерной матрице. Конечно, следует также понимать, что равномерное распределение (смешение) МСУНТ (содержащих некоторое количество дефектов) в полимерной матрице (СВМПЭ) может относительно легко достигаться использованием описанного метода гелеобразования/кристаллизации композита из раствора.

17.2. Характеристики сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), сополимера этилена и метилметакрилата (СЭММА), а также двух видов многослойных углеродных нанотрубок (МСУНТ)

Характеристики компонентов (СВМПЭ и СЭММА), использованных в научно-исследовательской работе, описанной в настоящей главе, представлены в табл. 17.1.

На рис. 17.1, *а* и *б* представлены рамановские спектры, полученные в результате исследования двух типов МСУНТ, на которых просматривается два ярко выраженных пика в области примерно 1562 и 1334 см^{-1} соответственно. Первый пик, который

Таблица 17.1. Некоторые свойства использованных полимерных материалов

Образец	Содержание метил- метакрилата, %мол.	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	\bar{M}_n^1	\bar{M}_v^2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{)}_n \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{СЭММА} \end{array}$
СЭММА	14,6	64	$3,1 \cdot 10^4$	—	
СВМПЭ	—	142	—	$6 \cdot 10^6$	

Заимствовано из литературы [19].

$^1 \bar{M}_n$ — среднечисловая молекулярная масса; $^2 \bar{M}_v$ — средневязкостная молекулярная масса.

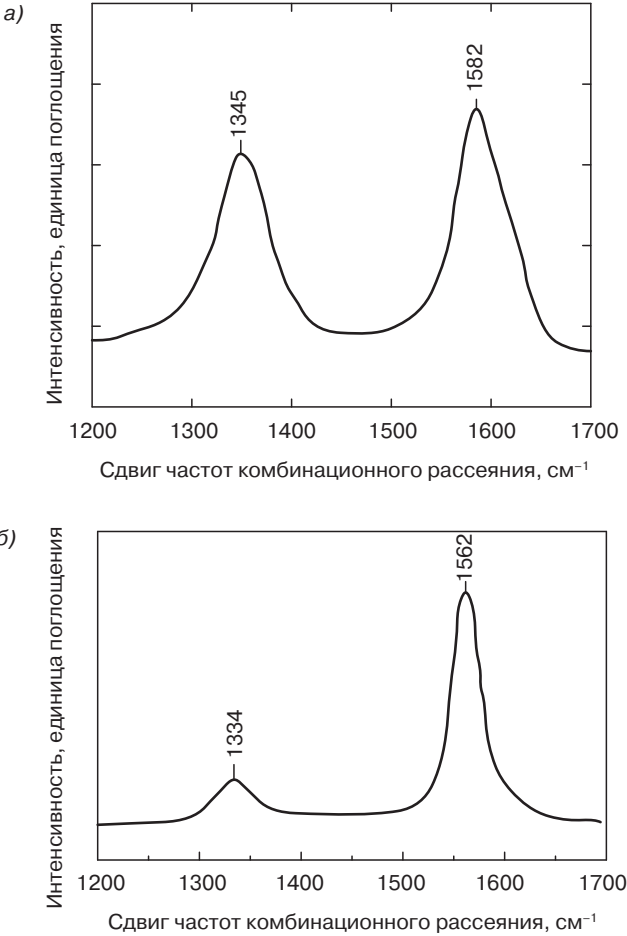


Рис. 17.1. Рамановские спектры для двух типов многослойных углеродных нанотрубок

называется *G*-полосой, представляет собой фон E_{2g} , который может присутствовать при рамановской спектроскопии, в то время как второй пик представляет собой так называемую *D*-полосу, которая соответствует фону, обусловленному неупорядоченностью структуры материала, в частности слишком большими размерами кристаллов и дефектов. Соответственно, многослойные углеродные нанотрубки, спектр которых представлен на рис. 17.1, *а*, содержат искривленные графеновые пластинки с большим количеством дефектов, при этом диаметр самих многослойных углеродных нанотрубок составляет от 12 до 17 нм. С другой стороны, многослойные углеродные нанотрубки, спектр которых представлен на рис. 17.1, *б*, состоят из упорядоченных графеновых пластинок с небольшим количеством дефектов; диаметр и длина подобных МСУНТ составляет 10–50 и 10–20 нм соответственно. Как обозначено в табл. 17.1, в экспериментальном исследовании, описанном в настоящей главе, в качестве полимерной матрицы использовался СВМПЭ (марка *Hercules* 19000/90189) со значением средневязкостной молекулярной массы $M_v = 6 \cdot 10^6$, а также волокнистые многослойные углеродные нанотрубки, образованные из неидеальных (деформированных) графеновых пластинок с большим количеством дефектов. Для получения равномерно перемешанных гель-фракций МСУНТ первоначально распределяются в таком растворителе, как декалин с использованием ультразвука при комнатной температуре в течение 10 ч. Затем в раствор вводится СВМПЭ, после чего смесь начинает перемешиваться и нагреваться со средней скоростью до температуры 140 °С, и выдерживается при указанной температуре в течение 1 ч. После этого было определено, что окончательная концентрация СВМПЭ составляет 1 г полимера/100 мл декалина, что несколько превышает оптимальное значение концентрации этого полимера; было доказано, что для обеспечения максимальной способности к вытяжке концентрация полимера в декалине должна составлять 0,4 г полимера/100 мл растворителя [21]. Однако высокая концентрация полимера приводит также и к увеличению вязкости раствора, а следовательно, в растворе создаются большие по величине сдвиговые нагрузки, что позволяет улучшить качество распределения углеродных нанотрубок в растворе. Из объема полученного раствора определенными методами были получены пленки толщиной 700–800 мкм. После этого нагретый гомогенизированный раствор довольно резко охлаждался за счет переливания его в стеклянную емкость, охлажденную до комнатной температуры, в результате чего и формировался гелеобразный материал. В проведенной работе растворитель (декалин) испарялся и удалялся из гелеобразного материала, как при комнатной температуре, так и при температуре 60 °С. Полученная таким образом пленка впоследствии зажималась в ручном растягивающем устройстве и растягивалась в нагретой печи при температуре 135 °С.

17.3. Преимущество процесса получения композита на основе СВМПЭ и МСУНТ методом гелеобразования/кристаллизации

На рис. 17.2, *а* представлена зависимость удельной электропроводности материалов от содержания в нем частиц электропроводных материалов, таких как технический

углерод (сажа) и МСУНТ, использовавшиеся в композитах на основе СВМПЭ, который высушивался при комнатной температуре. Многослойные углеродные нанотрубки, которые будут описываться в разделах 17.3 и 17.4, характеризуются наличием большого количества дефектов в графеновых пластинках, что доказывается расположением полос на рамановском спектре на рис. 17.1, а. При увеличении содержания МСУНТ в материале значения удельной электропроводности пленок, полученных из композиционных материалов, увеличивается на 11 порядков — с 10^{-13} до 10^{-2} См/см, что указывает на то, что при введении в материалы подобного наполнителя в нем происходят типичные перколяционные переходы. Можно легко заметить, что перколяционный предел нанокompозитов на основе МСУНТ имеет намного более низкое значение по сравнению со значением предела, характерным для композитов на основе СВМПЭ и технического углерода. Подобное наблюдение, скорее всего, объясняется большой величиной характеристического отношения многослойных углеродных нанотрубок, а следовательно, подобные углеродные наполнители могут накладываться друг на друга. Очевидно, что многослойные углеродные нанотрубки являются типичным примером высокоструктурированных, растянутых, ориентированных материалов. В описываемой работе в качестве технического углерода использовался материал *Black Pearl 880* компании *Cabot Co. Ltd.*, средний диаметр частиц которого составлял 16 нм.

На рис. 17.2, б представлен увеличенный вид кривой, характерной для исходных высушенных композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ, а также кривая, характерная для материалов, подвергнутых нагреванию до температуры 140 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры. В результате подобной

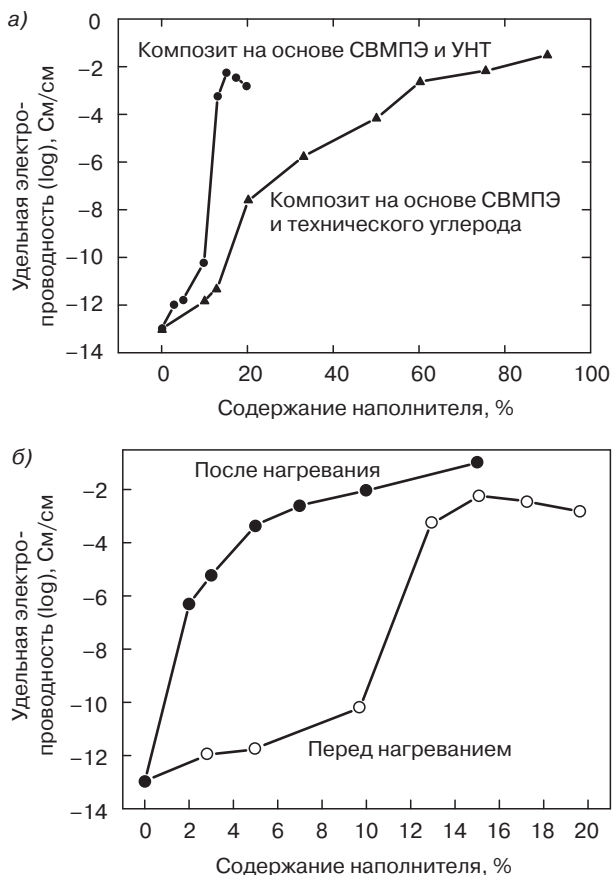


Рис. 17.2. Величина удельной электропроводности композитов. Зависимость удельной электропроводности для композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ, а также композитов на основе СВМПЭ и технического углерода от содержания наполнителя (а) (заимствовано из литературы [18]) и зависимости, характерные для исходного высушенного композита СВМПЭ/МСУНТ и композита, нагретого до температуры 140 °С (термообработка) и охлажденного до комнатной температуры (б)

термообработки величина удельной электропроводности каждого композита в этом случае довольно значительно повышается. Так, например, величина удельной электропроводности композита, содержащего менее 10% МСУНТ, после подобной обработки достигает минимум 10^{-6} См/см. При увеличении содержания наполнителя до 15% величина удельной электропроводности термически обработанного материала достигает уровня 10^{-1} См/см. Для изучения этого явления — существенного увеличения значения удельной электропроводности даже при низком содержании МСУНТ — ученые использовали в своем исследовании метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а затем проанализировали полученные микроснимки композиционных материалов, подвергнутых и не подвергнутых подобной термической обработке.

На рис. 17.3 представлены микроснимки, полученные методом СЭМ, характерные для исходных многослойных углеродных нанотрубок (*а*) и исходного (термически необработанного) композита на основе СВМПЭ и МСУНТ (*б*). Методом СЭМ учеными анализировалось поперечное сечение композита на основе СВМПЭ, содержащего 3 %масс. МСУНТ. Диаметр многослойных углеродных нанотрубок после термической обработки составил 12–17 нм, в то время как до подобной термической обработки диаметр нанотрубок составлял 38–45 нм. Подобное изменение размера многослойных углеродных нанотрубок объясняется тем, что после смешения компонентов на поверхностях нанотрубок образуется слой СВМПЭ, в результате чего увеличивается диаметр трубок (по сравнению с первоначальной величиной). Судя по изменению диаметра нанотрубок, ученые сделали вывод о том, что большая часть цепочек СВМПЭ кристаллизуется на поверхности МСУНТ. Это означает, что метод гелеобразования/кристаллизации композита из раствора является довольно простым методом равномерного смешения МСУНТ и СВМПЭ. Методом СЭМ было доказано, что после нагревания исходного композита на основе СВМПЭ и МСУНТ до температуры 140 °С и последующего охлаждения до комнатной температуры большинство цепочек СВМПЭ не кристаллизуется на поверхности нанотрубок. Средний диаметр диспергированных многослойных углеродных нанотрубок в полимерной матрице имеет более низкое значение, однако после трех циклов нагревания становится, в конечном итоге, таким же, как и значение диаметра исходных нанотрубок (рис. 17.3, *а*). Соответственно, величина удельной электропроводности композитов с низким содержанием МСУНТ довольно существенно увеличивается, как это показано на рис. 17.2, *б*. Так, например, передача электронов между соседними многослойными углеродными нанотрубками, на которые был нанесен слой СВМПЭ, осуществляется с намного более низкой скоростью по сравнению со скоростью передачи электронов между исходными нанотрубками.

На рис. 17.4 представлена зависимость величины удельной электропроводности от содержания наполнителя в композитах на основе СВМПЭ и МСУНТ, высушенных при температуре 60 °С. Перколяционный предел в этом случае смещается в область более низкого содержания наполнителя по сравнению с исходным композитом, представленным на рис. 17.2, *б*. Степень увеличения значения удельной электропроводности при дальнейшем увеличении содержания наполнителя свыше 8 %масс. снижается, значение электропроводности начинает изменяться намного медленнее; подобная тенденция характерна также и для композитов, подвергнутых термической обработке (рис. 17.2, *б*). Согласно постулатам традиционной теории перколяции [22], предел перколяции композита на основе СВМПЭ и МСУНТ составляет 3 %масс., что

соответствует величине объемной доли примерно 1,52%, и намного ниже, чем предел перколяции для обычных композитов на основе ПЭ, содержащих технический углерод (сажу) или углеродные волокна [23]. Подобное явление объясняется увеличением значения характеристического отношения МСУНТ по сравнению с величиной этого параметра, характерной для технического углерода или углеродных волокон. При увеличении массовой доли наполнителя до величины, соответствующей пределу перколяции, значение удельной электропроводности материала довольно резко увеличивается, поскольку в этом случае в материале начинают формироваться электропроводные участки. При дальнейшем увеличении содержания МСУНТ в материале до уровня чуть выше 8 %масс. величина удельной электропроводности достигает уровня 10^{-2} См/см, однако при дальнейшем увеличении содержания МСУНТ в композите величина удельной электропроводности увеличивается незначительно (в довольно широком диапазоне значений концентрации наполнителя).

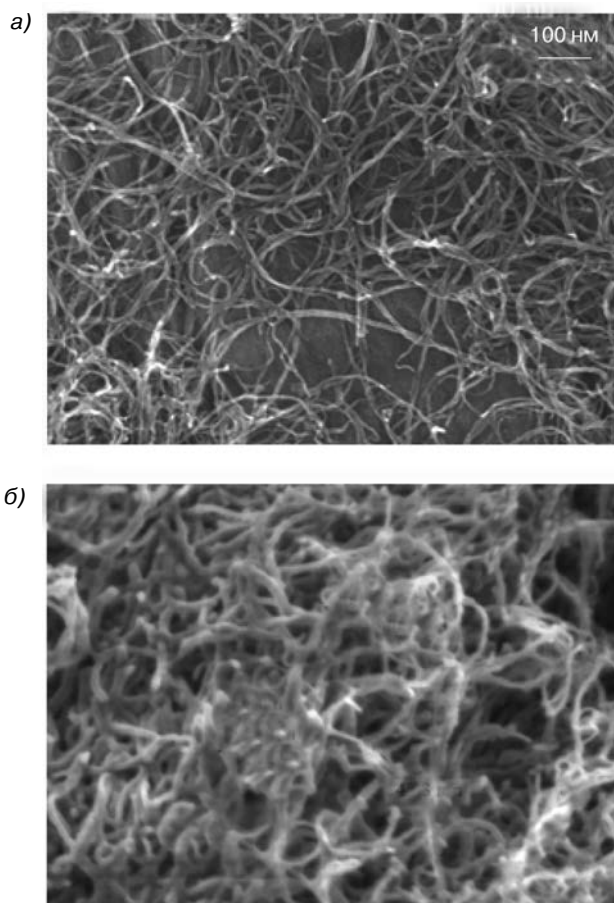


Рис. 17.3. Микроснимки образца МСУНТ (а) и образца нанокompозита на основе СВМПЭ и МСУНТ (б), полученные методом СЭМ

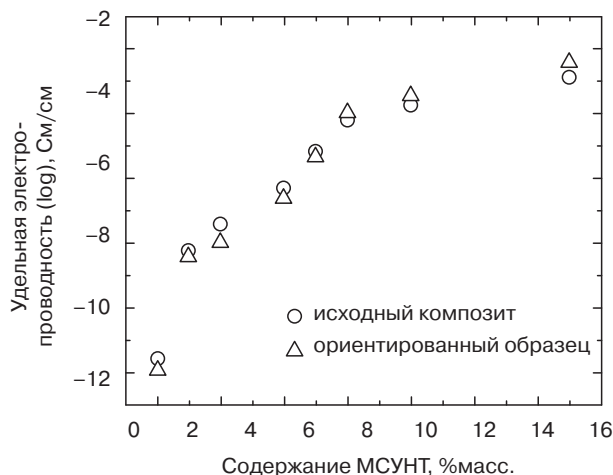


Рис. 17.4. Зависимость величины удельной электропроводности композитов от содержания в них МСУНТ

Наиболее важным свойством гель-содержащих пленок СВМПЭ является их превосходная способность к вытяжке. Гель-содержащие пленки на основе гомополимерного СВМПЭ могут растягиваться более чем в 300 раз. В результате подобного растяжения молекулы полимеров в цепочке становятся высокоориентированными в направлении растяжения, а значения модуля упругости Юнга и предела прочности при растяжении материала увеличиваются до уровня 200 и 6 ГПа соответственно [24–26]. Композиты на основе СВМПЭ и МСУНТ также обладают превосходной способностью к вытяжке. Образцы подобных материалов могут растягиваться примерно в 100 раз даже в том случае, если в них будет содержаться менее 15 %масс. наполнителя (МСУНТ).

На рис. 17.4 представлено сравнение значений удельной электропроводности, характерных для пленочных образцов наноккомпозитов с различным содержанием МСУНТ, подвергнутых (степень вытяжки $\lambda = 50$) и не подвергнутых вытяжке. Очевидно, что за счет вытяжки пленочного образца можно оказывать определенное влияние на величину удельной электропроводности композита. Когда в ориентированном образце содержится менее 8 %масс. МСУНТ, значение его удельной электропроводности будет чуть ниже значения неориентированного образца материала. В этом случае снижается вероятность контактирования нанотрубок между собой, что может привести к незначительному снижению величины удельной электропроводности материала. С другой стороны, ориентированные образцы композитов, содержащих более 8 %масс. МСУНТ, характеризуются более высоким значением удельной электропроводности по сравнению с неориентированными образцами композитов. Подобное незначительное увеличение значения удельной электропроводности объясняется незначительным повышением степени кристалличности материала в результате различного рода электронных переходов. Ученые отмечают, что перенос электронов через кристаллиты, построенные из цепочек небольшой длины, осуществляется намного легче, чем через аморфные области материала. Подобное явление будет более подробно обсуждаться далее в разделе 17.5.

На рис. 17.5 представлена зависимость величины удельной электропроводности от степени вытяжки образцов для двух типов композитов — композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ, а также композитов на основе СВМПЭ и технического углерода (сажи). Содержание многослойных углеродных нанотрубок в исследованных композитах СВМПЭ/МСУНТ составляло 15 %масс. На графике представлены значения удельной электропроводности, полученные для неориентированных образцов композитов ($\lambda = 1$) после первого цикла нагревания (термообработки). Содержание частиц технического углерода (сажи) в соответствующих композитах составляло 60 %масс. Образцы материалов, содержащие подобное количество сажи, характеризуются примерно такой же электропроводностью, как и неориентированные образцы композита на основе СВМПЭ и МСУНТ. Ученые определили максимальный предел растяжения образцов исследованных композитов. Было выявлено, что композиты СВМПЭ/МСУНТ и СВМПЭ/технический углерод можно растянуть в 100 и 70 раз соответственно. После вытяжки значение удельной электропроводности образцов композитов на основе СВМПЭ и технического углерода после вытяжки их в 20 раз существенно снижается — примерно на три порядка (первоначальное значение параметра составляло 10^{-3} См/см). При дальнейшем увеличении степени вытяжки величина удельной электропроводности композита снижается более плавно и в определенный момент достигает своего предельного значения, которое составляет примерно 10^{-8} См/см. В отличие от композитов на основе СВМПЭ и технического углерода, величина удельной электропроводности образцов композитов СВМПЭ/МСУНТ при увеличении кратности вытяжки до 100 снижается незначительно, достигая значения примерно 10^{-3} См/см. Обычно при растяжении композитов на основе ПЭ и электропроводных наполнителей частицы наполнителя отделяются друг от друга [27], в результате чего в образце материала существенно уменьшается количество электропроводных участков. Таким образом, в результате растяжения уменьшается общее количество участков контакта между частицами электропроводного наполнителя, и значение удельной электропроводности образца композита существенно снижается.

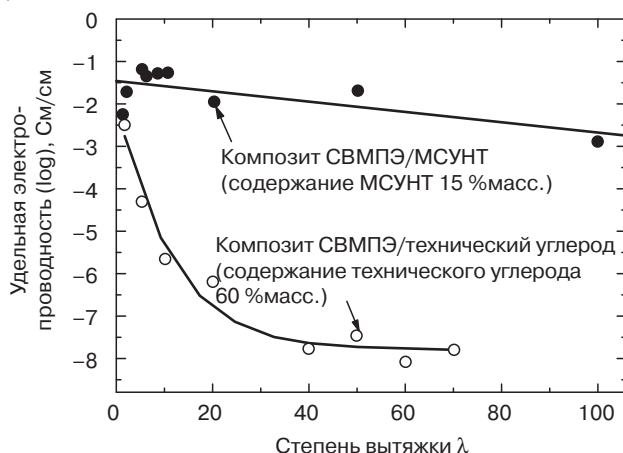


Рис. 17.5. Зависимость величины удельной электропроводности от степени вытяжки образцов для двух типов композитов — композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ, а также композитов на основе СВМПЭ и технического углерода (сажи) (заимствовано из литературы [18])

На рис. 17.6 представлены микроснимки поверхности образцов композитов, содержащих 15 %масс. МСУНТ, растянутых в 100 раз, полученные методом СЭМ. На рис. 17.6, *а* можно заметить высокую степень ориентации полиэтиленовых фибрилл и упорядоченность расположения многослойных углеродных нанотрубок в направлении вытяжки. На рис. 17.6, *б* представлен увеличенный вид снимка, показанного на рис. 17.6, *а*; на рисунке можно легко заметить непрерывную трехмерную сетку, построенную из МСУНТ. Подобные сетки МСУНТ располагаются упорядоченно, как и упорядоченные полиэтиленовые фибриллы, ориентированные в направлении растяжения образца. Непрерывная сетка МСУНТ наиболее эффективно формирует в композиционном материале электропроводные участки. Представленные микроснимки, полученные методом СЭМ, подтверждают данные о высокой степени СВМПЭ и МСУНТ в композите, полученном методом гелеобразования/кристаллизации из раствора. Указанные компоненты в композиционном материале взаимно проникают друг в друга и всяческим образом переплетаются. Наличие подобных переплетений объясняет тот факт, что даже при 100-кратном растяжении образцов подобных композитов величина удельной электропроводности материалов (в направлении растяжения) уменьшается незначительно.

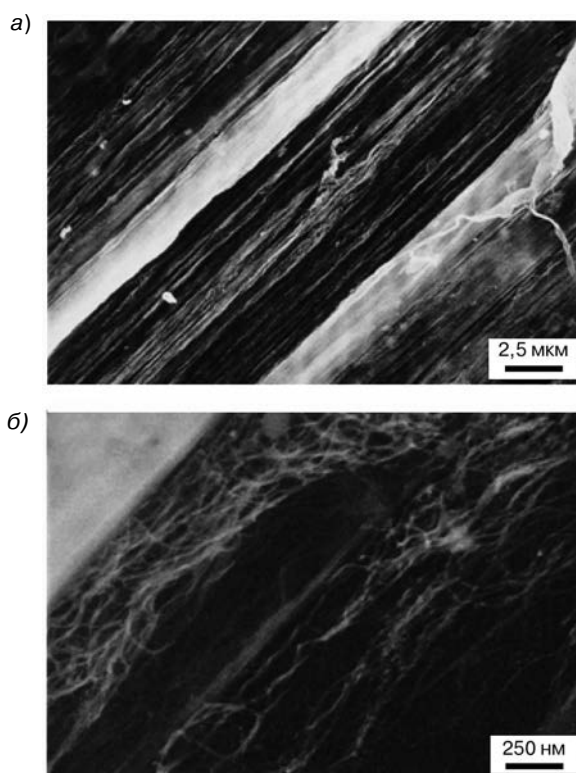


Рис. 17.6. Микроснимки поверхности образцов композитов СВМПЭ/МСУНТ (содержание МСУНТ 15 %масс.), растянутых в 100 раз, полученные методом СЭМ (снимок *б* — увеличенное изображение снимка *а*) (заимствовано из литературы [18])

17.4. Характеристики композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ

17.4.1. Морфология ориентированной пленки из композиционного материала на основе СВМПЭ и МСУНТ

Ряд ученых описали в своих работах [28–31] способы получения полимерных нанокомпозитов на основе ОСУНТ или МСУНТ за счет смешения компонентов в расплавленном состоянии или за счет диспергирования частиц наполнителя в растворе. Однако механические свойства получаемых таким образом композиционных материалов невозможно повысить за счет осуществления растяжения образцов с высокой кратностью вытяжки. В работе, описанной в настоящей главе, пленки из композита на основе СВМПЭ и МСУНТ получались методом гелеобразования/кристаллизации из раствора; полученные подобным методом пленки могут подвергаться более чем 100-кратной вытяжке. Тем не менее, ученым удалось доказать, что даже после подобной существенной 100-кратной вытяжки величина удельной электропроводности пленочных образцов композитов снижается не слишком существенно. По этой причине ученые более детально исследовали изменение морфологии композиционных материалов и влияние многослойных углеродных нанотрубок на кристаллическую структуру СВМПЭ при растяжении образцов.

На рис. 17.7 представлены данные, полученные в результате исследования ориентированных образцов композитов СВМПЭ/МСУНТ, содержащих 3 и 8 %масс. наполнителя, методом широкоугольного рассеяния рентгеновского излучения (ШРРИ) (в виде отдельных изображений). В этом случае при увеличении кратности вытяжки дуги дифракции излучения от плоскостей (110) и (200) кристаллитов СВМПЭ становятся более узкими; превращение дуг в отдельные точки указывает на то, что в направлении оси c в материале наблюдается высокая степень ориентации частиц (по отношению к направлению растяжения материала). При сравнении пленок, полученных из композитов, содержащих 3 %масс. МСУНТ, с пленками из композита, содержащего 8 %масс. наполнителя, можно заметить, что при кратности вытяжки $\lambda = 50$ степень ориентации частиц в направлении оси c в некоторой степени снижается. Это означает, что при наличии в композите большего количества многослойных углеродных нанотрубок ориентация цепочек СВМПЭ в направлении оси c в некоторой степени затрудняется. Кроме того, следует отметить, что на полученных изображениях не наблюдается пиков дифракции, характерных для МСУНТ, поскольку в области, облучаемой рентгеновским излучением, содержится очень малое количество частиц наполнителя, даже в образцах, не подвергнутых вытяжке ($\lambda = 1$).

На рис. 17.8, *a* и *б* представлены кривые, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для образцов композитов СВМПЭ/МСУНТ с различным содержанием наполнителя, подвергнутых и не подвергнутых предварительной вытяжке. На рис. 17.8, *a* можно заметить, что эндотермический пик, характеризующий процесс плавления неориентированных образцов композиционных материалов, при увеличении содержания в композите МСУНТ в некоторой степени смещается в область более низких значений температур и становится немного шире. Предполагается, что наличие в материале МСУНТ препятствует протеканию процесса

кристаллизации СВМПЭ. Вопросы степени кристалличности пленок, полученных из композиционных материалов, содержащих различное количество МСУНТ, будут описаны в настоящей главе чуть ниже.

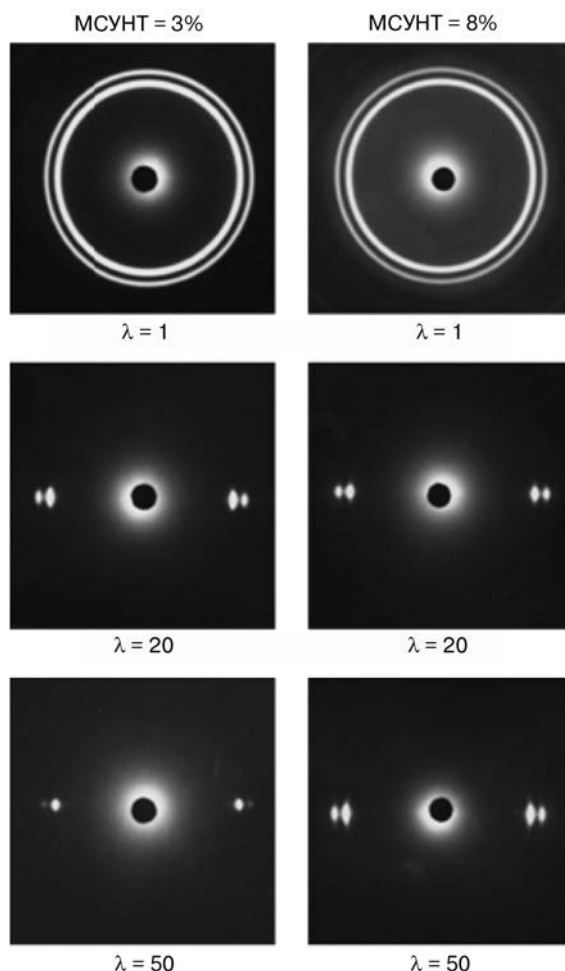


Рис. 17.7. Снимки, полученные методом ШРРИ (в виде отдельных изображений) для образцов композиционных материалов при различной кратности их вытяжки

Кроме того, учеными был осуществлен также термический анализ образцов пленок, характеризующихся высокой степенью вытяжки ($\lambda = 50$). Результаты подобных исследований представлены на рис. 17.8, б. Сравнивая указанные кривые с кривыми, полученными для неориентированных образцов композитов (рис. 17.8, а), можно легко заметить, что во втором случае эндотермические пики, характерные для кристаллитов СВМПЭ, становятся более узкими, а пики, соответствующие процессу плавления материала по сравнению с неориентированными образцами смещаются в область более

высоких значений температур примерно на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ — при вытяжке в образцах композитов осуществляется процесс ориентационной кристаллизации кристаллитов СВМПЭ. Значения температуры плавления, измеренные для ориентированных пленочных образцов, в некоторой степени превышают значения равновесной температуры плавления ($145,5\text{ }^{\circ}\text{C}$), которое определили Флори и Врий [32]. Предполагается, что необычно высокое значение температуры плавления объясняется тем, что цепочки полимерного материала, находящегося в расплавленном состоянии, в значительной степени остаются в растянутом (ориентированном) состоянии, т. е. располагаются в массе материала упорядоченно. Очевидно, что в этом случае изменение энтропии материала при его плавлении будет иметь намного меньшее значение по сравнению со случаем, когда в расплаве материала находятся случайным образом сформированные клубки полимерных цепочек.

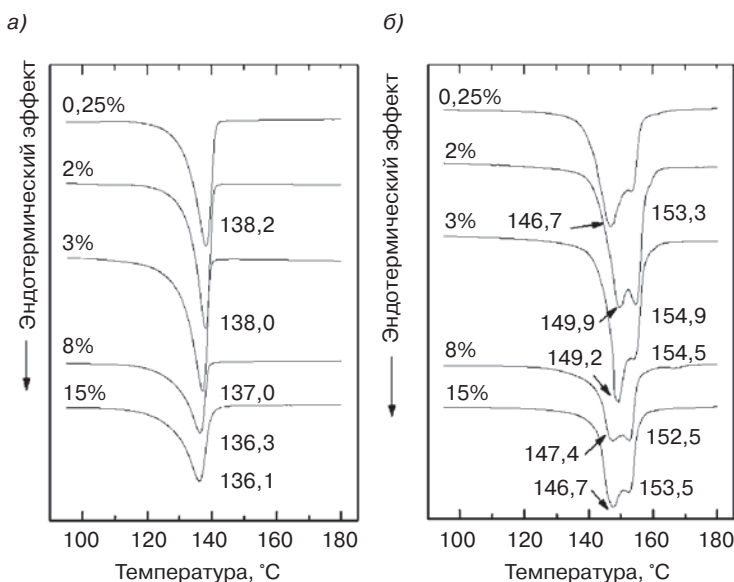


Рис. 17.8. Кривые, полученные методом ДСК для неориентированных (а) и ориентированных (кратность вытяжки $\lambda = 50$) (б) образцов пленок, полученных из композитов СВМПЭ/МСУНТ

По результатам, полученным методом ДСК, ученые рассчитали соответствующие значения степени кристалличности для ориентированных и неориентированных пленочных образцов композиционных материалов, которые представлены на рис. 17.9.

Значения степени кристалличности материалов были рассчитаны учеными на основании отношения измеренного значения Δh и значения Δh_p , характерного для полностью (100%) кристаллического полиэтилена (245,3 Дж/г) [33]. Степень кристалличности композиционных материалов в неориентированных пленочных образцах при увеличении содержания МСУНТ примерно до 4 %масс. снижается в незначительной степени, но при дальнейшем увеличении содержания наполнителя уменьшается довольно резко. Ученые объясняют такое явление тем, что в определенном случае частички наполнителя способны существенно затруднять протекание процесса кристаллизации

СВМПЭ. В этом отношении ученые заявляют о том, что существует понятие предельной концентрации, после которой частички наполнителя начинают оказывать намного более ярко выраженное влияние на степень кристалличности материала.

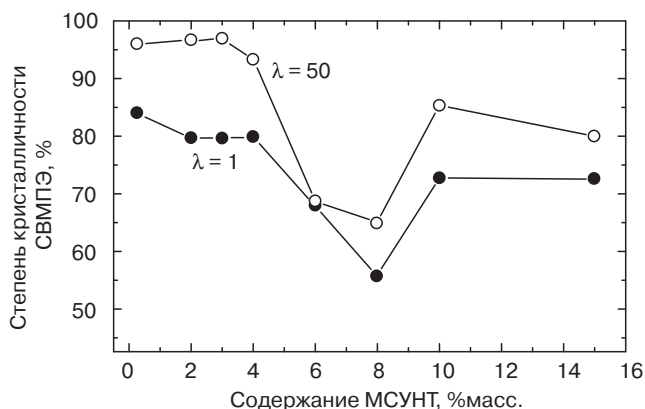


Рис. 17.9. Значения степени кристалличности композиционных материалов в пленочных образцах, характеризующихся кратностью вытяжки $\lambda = 1$ и $\lambda = 50$, рассчитанные на основании данных, полученных методом ДСК

Как и предел перколяции для электропроводности, после критической концентрации довольно резко снижается и величина степени кристалличности материала. В композиционном материале начинает образовываться непрерывная сетка многослойных углеродных нанотрубок, которая затрудняет протекание процесса кристаллизации полимера, а следовательно, и довольно значительно снижает степень кристалличности композита. Кроме того, ученые отмечают, что при дальнейшем увеличении содержания наполнителя свыше 8 %масс. степень кристалличности композита начинает снова увеличиваться. Предполагается, что при введении в материал дополнительного количества МСУНТ в сетчатой структуре начинают протекать процессы агломерации и агрегации частиц наполнителя. Агломерированные многослойные нанотрубки намного легче отделяются от полимерной матрицы, а поэтому при увеличении содержания наполнителя в композите могут образовываться кристаллические домены, что приводит к увеличению степени кристалличности материала. Факт протекания подобных процессов был подтвержден также результатами анализа образцов методом СЭМ.

17.4.2. Механические свойства неориентированных и ориентированных пленок из композиционных материалов

Ученые произвели ряд испытаний по определению зависимости значений динамического модуля упругости (E') и модуля динамических потерь (E'') от температуры для ориентированных и неориентированных пленочных образцов композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ, содержащих 15 %масс. МСУНТ. Результаты исследования представлены на рис. 17.10.

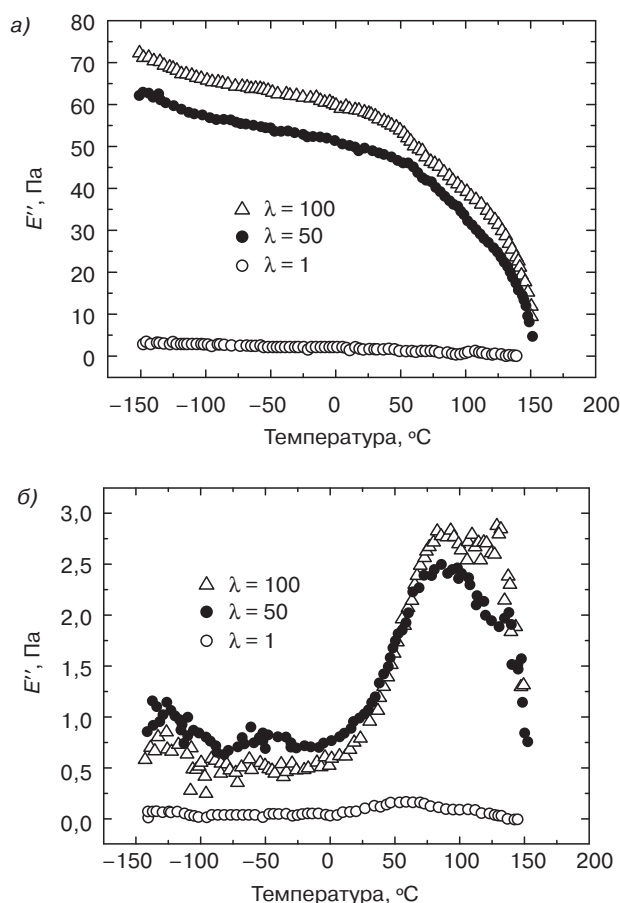


Рис. 17.10. Зависимость значений динамического модуля упругости (E') и модуля динамических потерь (E'') от температуры для пленочных образцов композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ (содержание наполнителя 15 %масс.) при кратности вытяжки $\lambda = 1, 50$ и 100 (заимствовано из литературы [18])

Было выявлено, что при увеличении кратности вытяжки увеличивается и значение E' . При температуре 20 °С значение модуля упругости Юнга для неориентированных пленочных образцов композитов составляет примерно 1,5 ГПа. При увеличении кратности вытяжки до 50 и 100 значения модуля упругости увеличиваются до 49 и 58 ГПа соответственно. Таким образом, значения модуля упругости E' , характерные для ориентированных пленочных образцов композитов (кратность вытяжки $\lambda = 100$), при температуре 20 °С сопоставимы со значениями модуля Юнга, характерными для алюминия. Подобное явление объясняется увеличением степени ориентации кристаллитов СВМПЭ в исследуемом композите. Вследствие увеличения степени кристалличности СВМПЭ при повышении кратности вытяжки образца, на кривой зависимости E'' от температуры проявляется довольно незначительный по размерам пик β -релаксации в области температур примерно -50 °С, который объясняется протеканием процесса

распределения аморфной фазы [34]. Пик α -релаксации, который объясняется протеканием процесса распределения кристаллической фазы [35] и проявляется в области примерно 50–100 °С, при увеличении кратности вытяжки λ немного смещается в область более высоких значений температур, что указывает на то, что в массе материала осуществляется рост размеров кристаллитов за счет осуществления процессов ориентационной кристаллизации.

Что касается композиционных систем с высокоориентированной полимерной (СВМПЭ) матрицей и упорядоченно расположенными частицами наполнителя, то на механические характеристики ориентированных пленочных образцов композита СВМПЭ/МСУНТ влияние могут оказывать два фактора. Одним из факторов является степень ориентации МСУНТ и СВМПЭ по отношению друг к другу, а вторым фактором — возможность увеличения степени кристалличности СВМПЭ. Выдвинутое учеными предположение подтверждается результатами ряда экспериментов, которые более подробно описываются ниже. На рис. 17.11 представлены кривые зависимости значений модулей E' и E'' от температуры для пленочных образцов композитов,

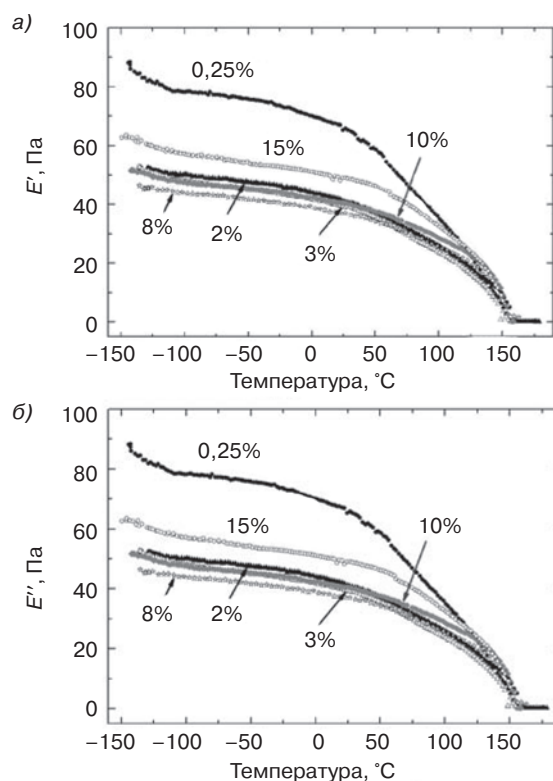


Рис. 17.11. Зависимость динамического модуля упругости (E') и модуля динамических потерь (E'') ориентированных (кратность вытяжки $\lambda = 50$) пленочных образцов от температуры

содержащих различное количество МСУНТ, растянутых в 50 раз. В случае композиционных материалов, содержащих менее 8 %масс. МСУНТ, увеличение содержания наполнителя в материале приводит к снижению значений E' , в то время как для композиционных материалов, содержащих более чем 8 %масс. нанотрубок, наблюдается противоположная тенденция. Как показано на рис. 17.9, степень кристалличности пленок, изготовленных из композитов, содержащих 8 %масс. МСУНТ, имеет наиболее низкое значение, а следовательно, подобный композиционный материал будет характеризоваться также наиболее низким значением модуля E' . Наиболее высокие значения динамического модуля упругости при комнатной температуре (66 ГПа) будут наблюдаться в случае пленочных образцов композитов, содержащих 0,25 %масс. МСУНТ. Однако следует отметить, что для композитов с любым содержанием наполнителя при комнатной температуре значения модуля упругости будут составлять более 37 ГПа.

17.4.3. Зависимость электропроводности пленок из композиционного материала на основе СВМПЭ и МСУНТ от температуры

На основании данных об удельной электропроводности полимеров, содержащих углеродные наполнители, известно, что соответствующие свойства композиционных материалов в значительной степени зависят от температуры испытаний [36–39]. На рис. 17.12 представлены результаты измерения величины удельной электропроводности при различных значениях температуры для гель-содержащих нерастянутых пленок, полученных из композитов СВМПЭ/МСУНТ, содержащих 5 и 10 %масс. наполнителя. Измерения проводились учеными в течение двух последовательных циклов термического воздействия. Величина удельной электропроводности образцов после первого цикла термической обработки при увеличении температуры постепенно повышается и в определенный момент (при достижении температуры плавления ПЭ) увеличивается более чем на пять порядков. Значительное изменение электропроводности композиционных материалов, содержащих 5 и 10 %масс. МСУНТ, происходит в области температур 170 и 160 °С соответственно. После первого цикла нагревания при испытаниях образец охлаждается до комнатной температуры. При втором цикле нагревания значение удельной электропроводности материала практически не изменяется вплоть до температуры 130 °С, после чего немного снижается. Однако при дальнейшем нагревании свыше 160 °С значение удельной электропроводности снова начинает увеличиваться.

Предположительно, подобное изменение характеристик нанокompозита СВМПЭ/МСУНТ объясняется тем, что при нагревании материала свыше температуры плавления СВМПЭ цепочки полимера приобретают повышенную подвижность. В результате МСУНТ приобретают возможность активно перемещаться и переориентироваться в массе материала, что приводит к увеличению точек контакта между различными нанотрубками и, как следствие, к увеличению значения удельной электропроводности. Однако термическое расширение СВМПЭ осуществляется не слишком в большой степени, а следовательно, контакт между отдельными нанотрубками при нагревании композита сохраняется, т. е. сохраняются и имеющиеся электропроводные участки в массе материала. С другой стороны, многослойные углеродные нанотрубки при нагревании практически не расширяются, значит подвижность полимерных цепочек определяется только поведением МСУНТ. Электропроводность композита СВМПЭ/МСУНТ при втором цикле термического воздействия при нагревании его до температуры 130 °С практически не изменяется, т. е. после первого цикла термического воздействия силы адгезии между отдельными многослойными углеродными нанотрубками становятся больше сил, обусловленных термическим расширением СВМПЭ.

На рис. 17.13 представлены результаты измерения величины удельной электропроводности при различных значениях температуры для образцов композитов СВМПЭ/МСУНТ, содержащих 15 %масс. наполнителя. Представленные результаты были получены для неориентированных и ориентированных пленочных образцов композиционных материалов с кратностью вытяжки $\lambda = 50$ и 100. На рисунке представлены также результаты измерения указанного параметра при трех циклах нагревания, т. е. при различных циклах термического воздействия. При первом цикле нагревания при увеличении температуры значение удельной электропроводности неориентированных

пленочных образцов композитов постепенно увеличивается, а после температуры 140 °С при дальнейшем нагревании увеличивается более чем на один порядок. Величина удельной электропроводности ориентированных пленочных образцов (кратность вытяжки $\lambda = 50$ и 100) изменяется аналогичным образом, однако увеличение в области температур 140 °С в этом случае происходит по сравнению с неориентированными пленочными образцами композитов не настолько резко, а более плавно. Конечно, при охлаждении двух указанных образцов величина их удельной электропроводности практически не изменяется. Однако колебания значений удельной электропроводности в течение цикла нагревания в этом случае проявляются в намного меньшей степени, чем в случае образцов, содержащих 5 и 10 %масс. МСУНТ, как это показано на рис. 17.12. Это указывает на то, что наиболее стабильная форма обеспечивается при оптимальном содержании МСУНТ.

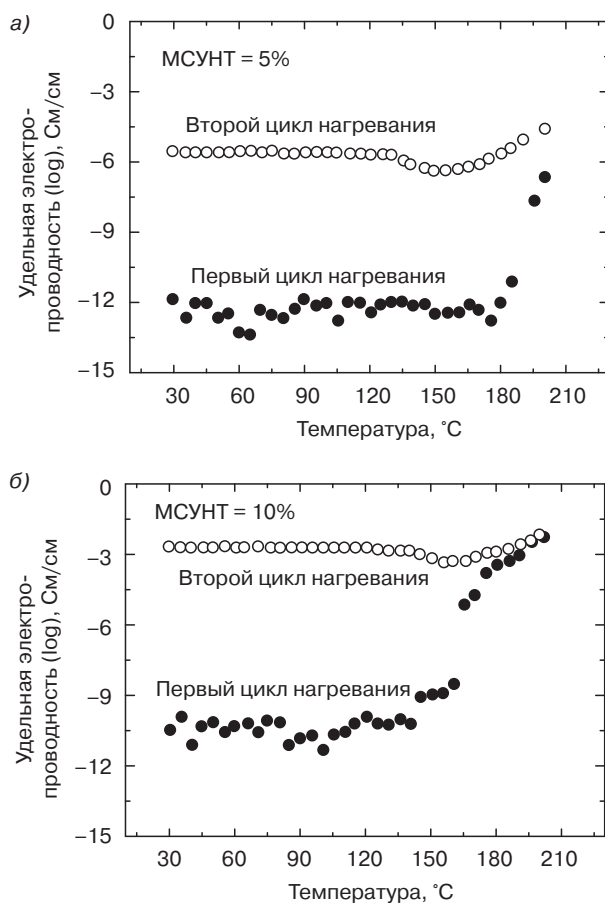


Рис. 17.12. Зависимость значений удельной электропроводности, измеренных для неориентированных пленочных образцов композита СВМПЭ/МСУНТ в течение двух циклов нагревания от температуры. В композитах содержится различное количество МСУНТ: 5 %масс. (а) и 10 %масс. (б) (заимствовано из литературы [18])

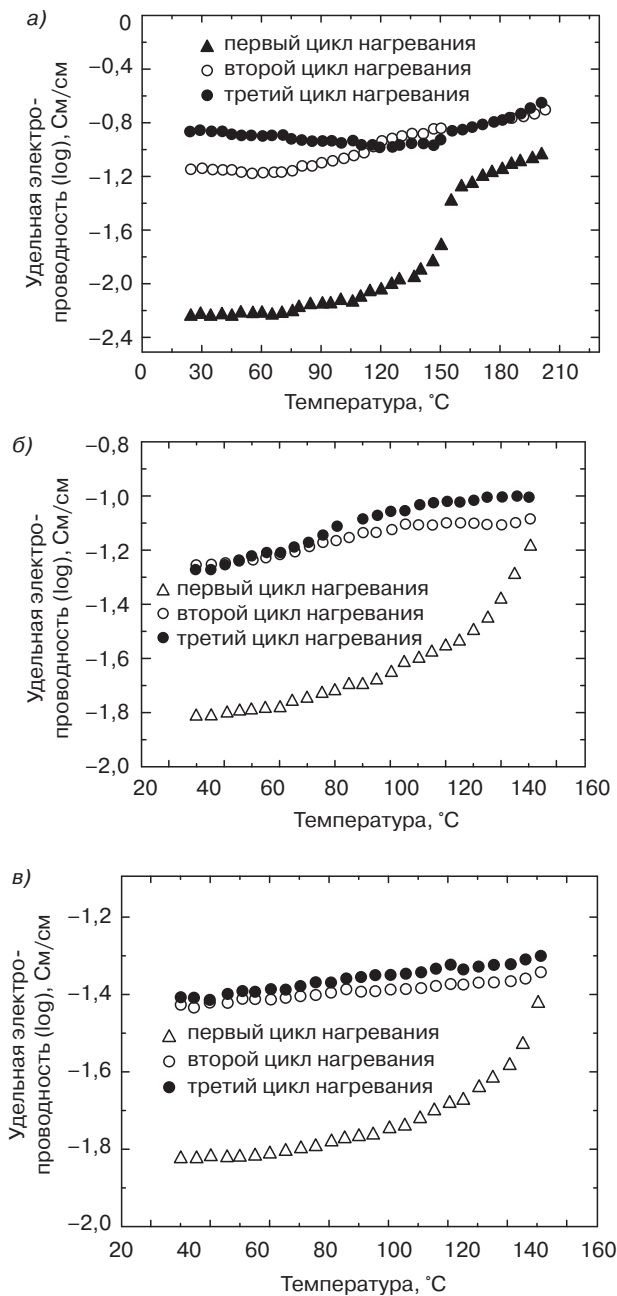


Рис. 17.13. Зависимость значений удельной электропроводности композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ, содержащих 15 %масс. наполнителя, от температуры: а — неориентированные образцы ($\lambda = 1$), б — ориентированные образцы с кратностью вытяжки $\lambda = 50$; в — ориентированные образцы с кратностью вытяжки $\lambda = 100$ (заимствовано из литературы [18])

Было также определено, что при втором и третьем циклах нагревания при росте температуры величина удельной электропроводности увеличивается совсем незначительно, намного в меньшей степени, чем при первом цикле нагревания. Повышение значения удельной электропроводности объясняется тем, что при увеличении температуры растет эффективность электронных переходов за счет повышения активности самих электронов. Кроме того, ученые также доказали, что при четвертом цикле нагревания значение удельной электропроводности изменяется при увеличении температуры примерно таким же образом, как и при третьем цикле нагревания, что указывает на то, что за счет термической обработки удастся достигнуть более стабильных электрических свойств материала. Ученые определили, что значение удельной электропроводности для неориентированных пленочных образцов композитов составляет от $10^{-1.8}$ до $10^{-0.7}$ См/см, в то время как для ориентированных образцов материала значение этого параметра составляет от $10^{-1.3}$ до $10^{-1.1}$ См/см. Подобная необычная стабильность значений удельной электропроводности, характерная для композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ, совершенно не свойственна традиционным композитам на основе полимеров и углеродных наполнителей [40]. Это означает, что пленочные образцы композитов СВМПЭ/МСУНТ, содержащих 15 %масс. наполнителя, растянутые до степени вытяжки $\lambda = 100$, являются абсолютно электропроводными материалами, с хорошей термостойкостью и высокой жесткостью.

17.4.4. Влияние йода на электрические и термические свойства композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ

Учеными была также тщательно проанализирована возможность увеличения значений удельной электропроводности некоторых полимеров за счет введения в них йода [41–44]. При введении йода в цепочки полиэтилена, к цепочкам которого предварительно были привиты ионсодержащие заместители, его электропроводность очень резко увеличивается — удельная электропроводность материала повышается на 3–4 порядка [45]. Кроме того, за счет введения в углеродные нанотрубки подходящих донорных или акцепторных добавок [46–48] на практике удастся существенно повысить эффективность передачи электронов между подобными добавками и нанотрубками.

Для увеличения значений удельной электропроводности композитов учеными был осуществлен ряд экспериментов по введению йода в состав высокоориентированных образцов композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ. Ориентированные пленочные образцы композитов при подобных экспериментах помещались в эксикатор, содержащий кристаллы йода. После удаления воздуха эксикатор вместе с помещенными внутрь него образцами нагревался до температуры $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, в результате чего объем эксикатора насыщался парами йода. Образцы выдерживались в атмосфере паров йода в течение 6 ч при температуре $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. После этого образцы композитов удалялись из эксикатора и промывались этанолом до тех пор, пока из образца ни переставал экстрагироваться йод (т. е. растворитель после промывки оставался бесцветным), а затем высушивались в вакууме в течение 24 ч. Значения удельной электропроводности композитов измерялись сразу после извлечения образцов из вакуумной сушилки.

На рис. 17.14 представлены кривые, описывающие зависимости удельной электропроводности ориентированных пленочных образцов (кратность вытяжки $\lambda = 50$) композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ с различным содержанием наполнителя, в которые добавили йод. Величина удельной электропроводности композитов СВМПЭ/МСУНТ, модифицированных йодом, повышается на 1–4 порядка по сравнению со значениями этого параметра, характерными для немодифицированных образцов, однако ученые отмечают, что при введении в материал йода значительно изменяется характер зависимости удельной электропроводности материалов от содержания МСУНТ. Кроме того, было доказано, что удельная электропроводность исходного СВМПЭ после модифицирования его йодом изменяется совсем незначительно.

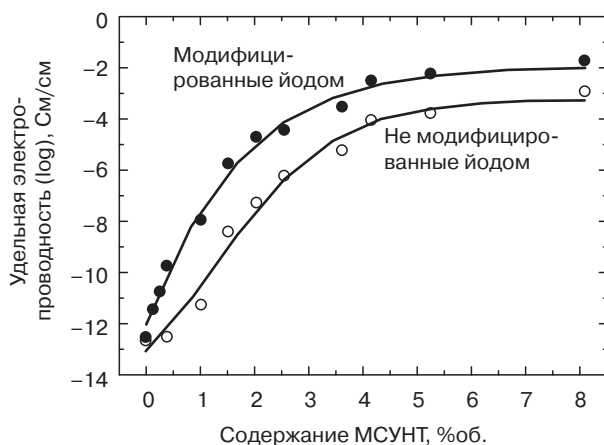


Рис. 17.14. Кривые зависимости значений удельной электропроводности сверхориентированных пленочных образцов (кратность вытяжки $\lambda = 50$) композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ, не модифицированных и модифицированных йодом

Для улучшения понимания причин подобного увеличения удельной электропроводности ученые провели ряд экспериментов по исследованию соответствующих механизмов методом рамановской спектроскопии. На рис. 17.15 представлены рамановские спектры, полученные для композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ с содержанием наполнителя 3 %масс., а именно для исходного композита (а) и композита, модифицированного йодом путем выдержки в эксикаторе в атмосфере паров йода в течение 2 месяцев (б). На спектре, характерном для модифицированного композита, четко проявляются пики, характерные для йода. Как показано на рис. 17.15, б, на спектре просматривается интенсивный и широкий пик в области примерно 175 см^{-1} и очень слабый пик в области 110 см^{-1} . Указанные пики характерны для полийодных цепочек I_5^- и I_3^- соответственно; аналогичные результаты были получены также и другими учеными при исследовании систем на основе однослойных углеродных нанотрубок [49]. На полученном рамановском спектре не было зарегистрировано пиков (обычно проявляются в области 215 см^{-1}), характерных для нейтральных или диссоциированных молекул йода (I_2^0) [50]. Значит,

в исследованном образце материала не содержалось избыточного количества молекул йода. Судя по тому, что на спектре пик, характерный для I_3^- , проявляется в довольно незначительной степени, увеличение значения удельной электропроводности материала объясняется, в основном, наличием в материале частиц I_5^- (на спектре пик, характерный для этой частицы, проявляется намного в большей степени), которые выступают в качестве носителей зарядов, формируя тем самым комплекс, который и обеспечивает перенос зарядов.

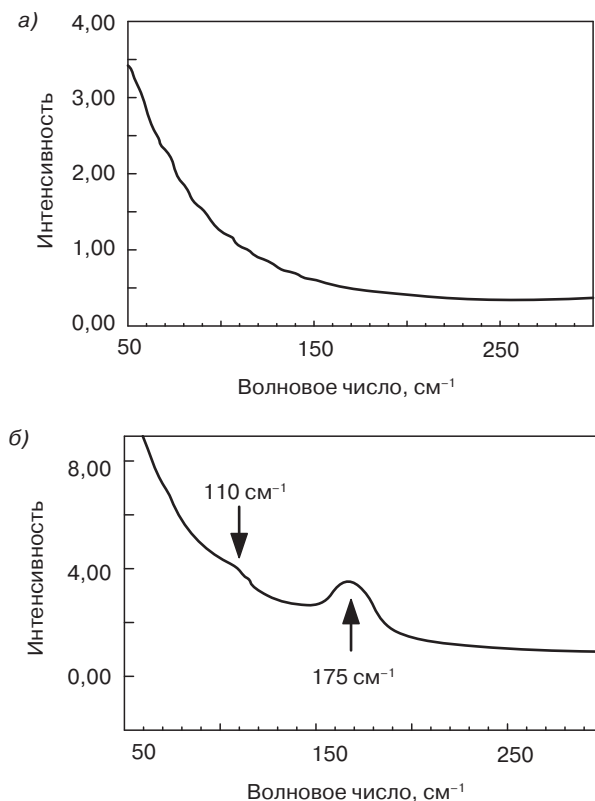


Рис. 17.15. Рамановский спектр, полученный для композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ с содержанием наполнителя 3 %масс., а именно для исходного композита (а) и композита, модифицированного йодом путем выдержки в атмосфере паров йода в течение 2 месяцев (б). На спектре, характерном для модифицированного композита, четко проявляются пики, характерные для йода

На рис. 17.16 представлены рамановские спектры рассеяния, полученные для композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ, а именно для исходного композита (а) и композита, модифицированного йодом путем выдержки в эксикаторе в атмосфере паров йода в течение 2 месяцев (б), на которых через (ZZ) и (ZX) обозначается интенсивность пиков рассеяния поляризующими компонентами, оси цепочек которых

располагаются параллельно и перпендикулярно направлению вытяжки, соответственно. Интенсивность пика (ZZ) намного превосходит интенсивность пика (ZX), что указывает на то, что большая часть МСУНТ в композитах ориентируется в направлении основной оси полимерных цепочек. На спектре, характерном для исходного композита, пики в области 1060, 1129, 1130 и 1418 см^{-1} соответствуют ПЭ. При введении в композиты йода пик рассеяния в области примерно 1130 см^{-1} становится несколько шире, что соответствует растягивающей деформации связей C–C, а также появляется новый пик рассеяния в области 1460 см^{-1} , который соответствует изгибающей деформации группы CH_2 . Подобные различия объясняются уменьшением степени кристалличности СВМПЭ и увеличением доли аморфной фазы в материале. Йод, будучи высоко электроотрицательным атомом, может интенсивно взаимодействовать с кристаллической решеткой материала, в результате чего внутри кристаллитов могут возникать напряжения и деформации, которые могут приводить к изменению структуры материала.

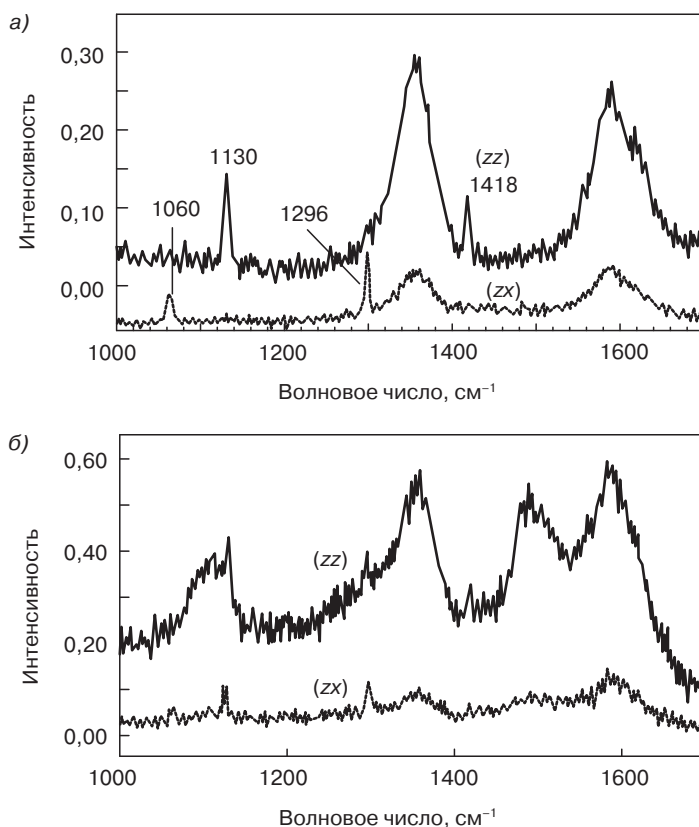


Рис. 17.16. Рамановский спектр, полученный для пленочных образцов композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ с содержанием наполнителя 3 %масс., а именно для исходного композита (а) и композита, модифицированного йодом путем выдержки в атмосфере паров йода в течение 2 месяцев (б) (при измерениях образцы возбуждались излучением с длиной волны 514,5 нм)

Пики рассеяния, располагающиеся в области 1345 и 1582 см^{-1} , соответствуют *D*- и *G*-полосе МСУНТ, соответственно. За счет сравнения кривых, представленных на рис. 17.16, *a* и *б*, ученым удалось доказать, что *G*-полоса после введения в материал йода смещается на 5 см^{-1} в область более высоких значений волнового числа. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами исследований, проведенных Камбедоузу и его сотрудниками [51]. За счет введения в материал йода ученым удалось повлиять на степень колебаний внешних трубок. В своих работах Михел и его сотрудники [52], а также Чжоу и его сотрудники [53] говорят о том, что йод адсорбируется преимущественно на поверхности МСУНТ. Таким образом, за счет изменения содержания МСУНТ и степени кристалличности СВМПЭ можно влиять на концентрацию вводимого йода, а следовательно, получать материалы со слегка отличающимися значениями удельной электропроводности (как это показано на рис. 17.14).

Кроме того, ученые исследовали зависимость значений удельной электропроводности ориентированных пленочных образцов (кратность вытяжки до 50) немодифицированных и модифицированных композитов СВМПЭ/МСУНТ от температуры. На рис. 17.17 и 17.18 представлены результаты испытаний, при которых исследуемые образцы три раза последовательно нагревались (и охлаждались) в диапазоне температур от 25 до 150 $^{\circ}\text{C}$, т. е. подвергались первому, второму и третьему циклу нагревания. Для образцов немодифицированного наноккомпозита, содержащего 3 %масс. МСУНТ, на протяжении всех трех циклов нагревания не было зарегистрировано какой-либо четкой зависимости изменения значений удельной электропроводности, что указывает на то, что изменения скорости передачи электронов в подобных материалах происходит не плавно, а скачкообразно.

В рассматриваемом случае ключевую роль в формировании электропроводной сетки играет содержание в материале МСУНТ, т. е. влияние термической обработки материала на величину скорости передачи электронов между несвязанными (или слегка связанными) узлами электропроводной сетки, является нестабильным и мало предсказуемым. После введения в материал йода изменение значений удельной электропроводности становится более предсказуемым и плановым, т. е. частицы I_5^- могут выступать в качестве своеобразных перемычек между соседними несвязанными нанотрубками, что позволяет сократить длину траектории перемещения электрического заряда и, как следствие, повысить величину удельной электропроводности. При первом цикле нагревания очень резкое увеличение электропроводности материала происходит в области температуры плавления полимерной матрицы, т. е. СВМПЭ. При втором и третьем цикле нагревания удельная электропроводность композита имеет несколько большее значение, чем при первом цикле нагревания. Кроме того, при сравнении модифицированных и немодифицированных композитов можно легко заметить, что пленочные образцы материалов, в которые был введен йод, в течение всех трех циклов нагревания характеризуются более высокой стойкостью к действию температуры. Помимо этого, ученые также доказали, что при четвертом цикле нагревания значение удельной электропроводности изменяется при увеличении температуры примерно таким же образом, как и при третьем цикле нагревания, т. е. за счет термической обработки удается достигнуть более стабильных электрических свойств материала.

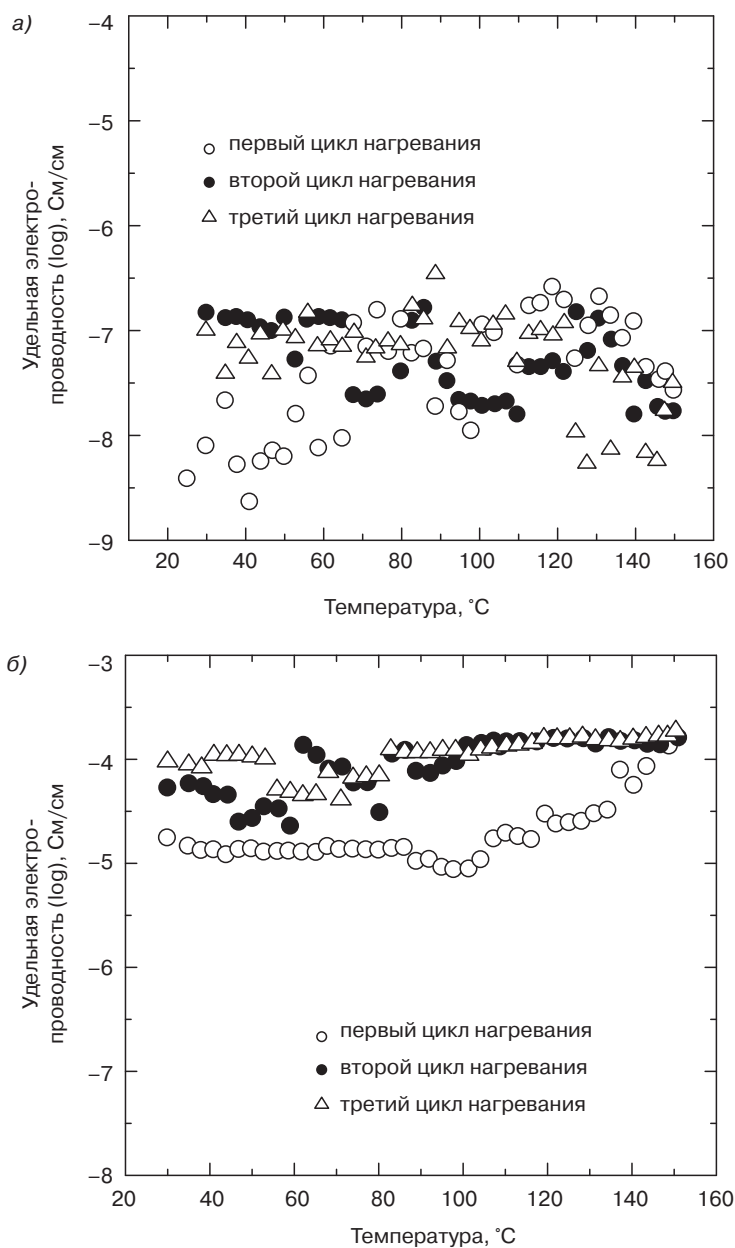


Рис. 17.17. Изменение значений удельной электропроводности ориентированных пленочных образцов (кратность вытяжки $\lambda = 50$) композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ с содержанием наполнителя 3 % масс., исходного композита (а) и композита, модифицированного йодом (б)

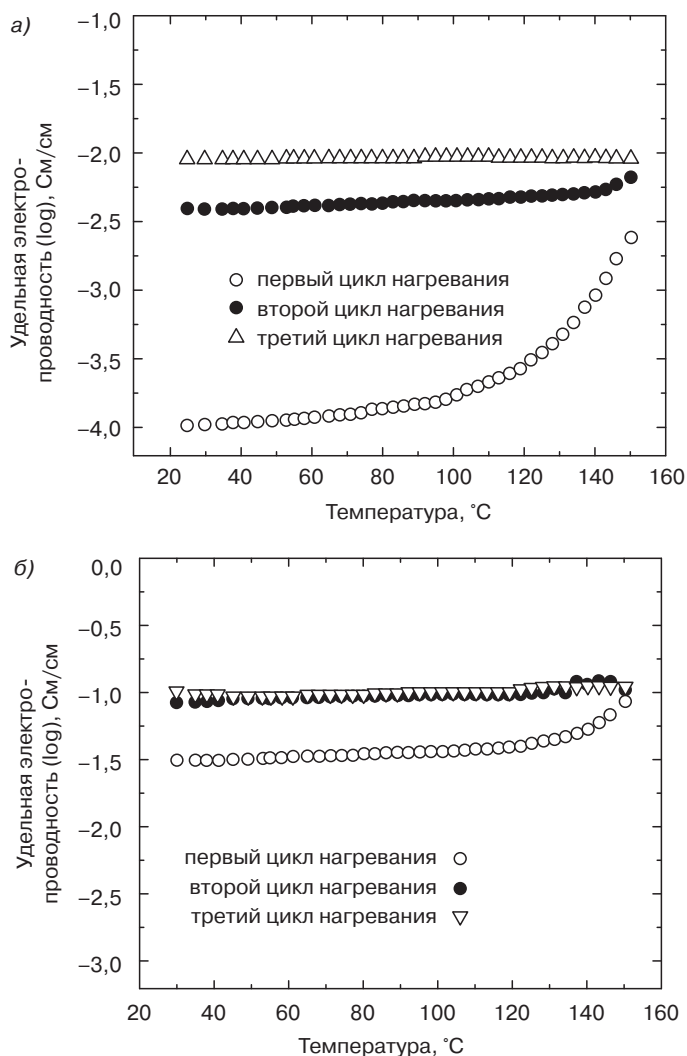


Рис. 17.18. Изменение значений удельной электропроводности ориентированных пленочных образцов (кратность вытяжки $\lambda = 50$) композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ с содержанием наполнителя 8 %масс., а именно исходного композита (а) и композита, модифицированного йодом (б)

В композите, содержащем 8 %масс. МСУНТ, имеется достаточное количество электропроводных участков, а поэтому при нагревании подобного материала от 25 до 120 °C его удельная электропроводность увеличивается относительно медленно. При первом цикле нагревания повышение температуры до уровня свыше 120 °C приводит к существенному увеличению значения удельной электропроводности. Однако при втором цикле нагревания значения удельной электропроводности остаются практически неизменными при увеличении температуры вплоть до 130 °C и увеличиваются очень

медленно. Ученые предположили, что подобное изменение характеристик нанокompозита СВМПЭ/МСУНТ объясняется тем, что при нагревании материала свыше температуры плавления СВМПЭ цепочки полимера приобретают повышенную подвижность. В результате МСУНТ приобретают возможность активно перемещаться и переориентироваться в массе материала, а это приводит к увеличению точек контакта между различными нанотрубками и, как следствие, к увеличению значения удельной электропроводности. Однако термическое расширение СВМПЭ осуществляется не слишком в большой степени, а следовательно, контакт между отдельными нанотрубками при нагревании композита сохраняется, т. е. сохраняются и имеющиеся электропроводные участки в массе материала. Электропроводность композита СВМПЭ/МСУНТ при втором цикле термического воздействия при нагревании до температуры 130 °С практически не изменяется, указывая на то, что после первого цикла термического воздействия силы адгезии между отдельными соседними многослойными углеродными нанотрубками становятся больше сил, обусловленных термическим расширением СВМПЭ. Ученые отмечают, что увеличение значений удельной электропроводности было зафиксировано как в случае немодифицированных композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ с содержанием наполнителя 3 %масс., так и в случае модифицированных композитов. Кроме того, при втором и третьем циклах нагревания значения удельной электропроводности композитов остаются практически неизменными.

На рис. 17.19 представлена зависимость значений модулей E' и E'' , измеренных для композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ, содержащих 3 и 8 %масс. наполнителя, от температуры. На указанном рисунке представлены кривые для исходного композита, композита, модифицированного йодом, а также композита, модифицированного йодом и термообработанного при температуре 150 °С в течение 30 мин. Сравнивая значения, представленные на рис. 17.19, *а* и *б*, можно легко заметить, что значения динамического модуля упругости композита, содержащего 3 %масс. МСУНТ, в незначительной степени превышают значения этого параметра, характерные для пленочных образцов композита, содержащего 8 %масс. МСУНТ. Предположительно подобная тенденция объясняется тем, что образование в композите сеток МСУНТ препятствует ориентации цепочек СВМПЭ. Динамический модуль упругости композитов, содержащих 8 %масс. МСУНТ, имеет более низкое значение по сравнению со значением этого параметра у модифицированного йодом композита, в определенном температурном диапазоне, однако следует отметить, что после осуществления термической обработки значения динамического модуля упругости модифицированного композита снова приближаются к значениям, характерным для исходного материала. Что касается образцов композитов, содержащих 3 %масс. МСУНТ, то после термической обработки значения динамического модуля упругости подобных материалов практически не изменяются. В случае всех указанных композитов пик α -дифракции не претерпевает каких-либо изменений. Проанализировав рис. 17.17–17.19, можно прийти к выводу о том, что за счет осуществления термической обработки образцов композитов можно в некоторой степени повысить стабильность их электрических и теплофизических характеристик. Таким образом, очевидно, что процессы модифицирования йодом и термообработки играют важную роль в улучшении таких характеристик высокоориентированных образцов композитов ПЭ/МСУНТ, как удельная электропроводность и термостойкость.

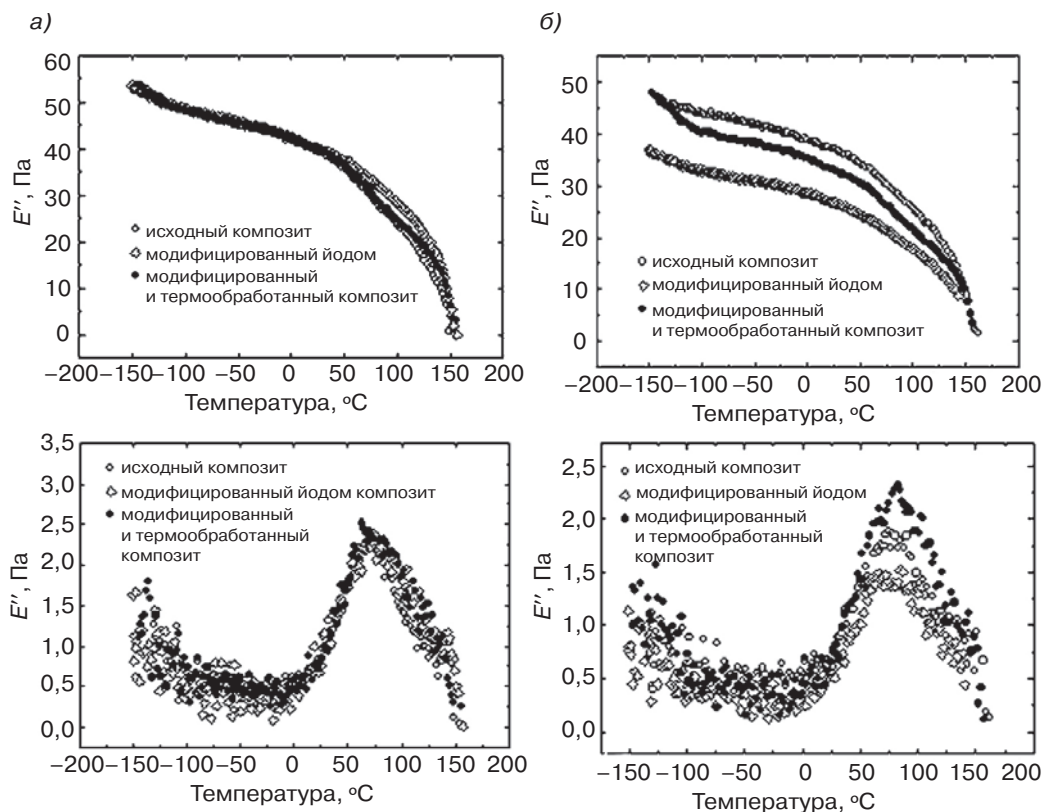


Рис. 17.19. Зависимость значений динамического модуля упругости и модуля динамических потерь для ориентированных образцов (кратность вытяжки 50) композитов от температуры: а — композит с содержанием МСУНТ 3 %масс.; б — композит с содержанием МСУНТ 8 %масс.

17.5. Однородное смешение СВМПЭ и жестких многослойных нанотрубок с упорядоченными графеновыми пластинками

В работе, описанной в настоящей главе, использовались многослойные углеродные нанотрубки, которые характеризуются более высокой степенью графитизации по сравнению с многослойными углеродными нанотрубками, использованными в предыдущих работах (что доказывается результатами рамановской спектроскопии, представленными на рис. 17.1, б). При использовании в качестве наполнителей многослойных углеродных нанотрубок с высокоупорядоченными искривленными графеновыми пластинками в некоторой степени снижается возможность равномерного распределения СМУНТ в полимерной матрице (СВМПЭ), однако подобная проблема решается за счет введения в СВМПЭ небольшого количества СЭММА, характеристики которого представлены в табл. 17.1. Таким образом, в подобных композитах в качестве полимерной матрицы выступает смесь СВМПЭ/СЭММА.

При получении однородных композиционных материалов на основе СВМПЭ/СЭММА и МСУНТ в работе использовался раствор СВМПЭ в декалине с концентрацией 1 г полимера/100 мл растворителя. Методом проб и ошибок ученым удалось доказать, что подобная концентрация полимера является оптимальной, поскольку в этом случае удастся достигнуть равномерного распределения МСУНТ в растворе, содержащем смесь СВМПЭ и СЭММА. На первой стадии раствор МСУНТ в декалине подвергался обработке ультразвуком в течение более чем 24 часов периодическим способом с интервалом 20 минут (обработка в течение 15 минут и 5 минут «отдыха») при комнатной температуре. После этого в раствор МСУНТ в декалине добавлялись СВМПЭ и СЭММА, и полученная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 30 минут. На следующей стадии смесь нагревалась до температуры 150 °С со средней скоростью нагревания 2–3 °С/мин, после чего выдерживалась при температуре 150 °С в условиях перемешивания в течение 40 мин. После этого нагретый гомогенизированный раствор довольно резко охлаждался за счет переливания его в алюминиевый лоток, охлажденный до комнатной температуры, в результате чего и формировался гелеобразный материал. На следующей стадии осуществлялся процесс испарения декалина из гелеобразного материала при обычных условиях. Практически высушенный гелеобразный материал на следующем этапе подвергался дополнительной сушке в вакуумной сушилке в течение 24 ч, что позволило ученым удалить из материала остаточные количества декалина. Высушенный пленочный образец смесового материала был разрезан исследователями на ряд полосок длиной 30 мм и шириной 10 мм. Пленка впоследствии зажималась в ручном растягивающем устройстве и растягивалась в нагретой печи при температуре 135 °С в атмосфере аргона.

На рис. 17.20 представлена зависимость значений удельной электропроводности композитов на основе СЭММА (0/1), СВМПЭ (1/0) и смеси СВМПЭ/СЭММА (соотношение компонентов 6/1) в зависимости от содержания в них наполнителя (МСУНТ), измеренная при комнатной температуре. Подобные измерения были проведены учеными с целью определения влияния СЭММА на значения удельной электропроводности композитов. Было выявлено, что при увеличении содержания МСУНТ значения удельной электропроводности композитов также увеличиваются и, в конечном итоге, даже достигают некоторого постоянного значения, что указывает на то, что при определенной концентрации наполнителя в материале образуется достаточно большое количество электропроводных участков. В установившемся состоянии величина удельной электропроводности композитов, в которых в качестве полимерной матрицы используется СЭММА, имеет наибольшее значение по сравнению с двумя другими типами композитов. Максимальное значение этого параметра для композита СЭММА/МСУНТ достигается уже при 3%-ном содержании наполнителя. С другой стороны, величина удельной электропроводности композитов в установившемся состоянии имеет наименьшее из всех трех композитов значение, которое, к тому же, достигается при содержании МСУНТ примерно 13 %масс. Максимальное значение удельной электропроводности композитов, в которых в качестве полимерной матрицы используется смесь СВМПЭ и СЭММА с соотношением компонентов 6/1, достигается при содержании наполнителя 5 %масс. На основании информации о достижении постоянства значений удельной электропроводности при изменении содержания МСУНТ в композитах на основе СЭММА и смеси СВМПЭ/СЭММА (соотношение

компонентов 6/1) ученые сделали вывод о том, что при дальнейших экспериментах целесообразно анализировать композиты, в которых содержится 5 %масс. наполнителя.

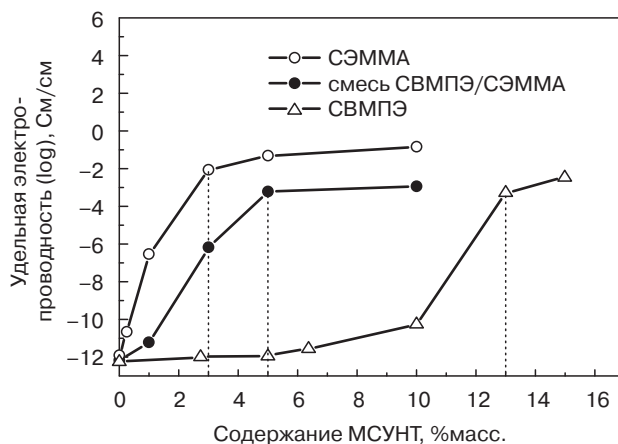


Рис. 17.20. Зависимость значений удельной электропроводности композитов от содержания в них наполнителя (МСУНТ). Многослойные углеродные нанотрубки, вводимые в СВМПЭ, отличаются от нанотрубок, вводимых в СЭММА и смесь СВМПЭ/СЭММА (заимствовано из литературы [19])

На рис. 17.21, *а* и *б* представлена зависимость значений удельной электропроводности, измеренных, соответственно, для композитов СЭММА/МСУНТ и СВМПЭ/СЭММА/МСУНТ, содержащих 5 %масс. наполнителя, от температуры. Нагревание образцов осуществлялось учеными троекратно, т. е. было проведено три цикла термической обработки (нагрева). Как показано на рис. 17.21, *а*, значения удельной электропроводности композита СЭММА/МСУНТ при первом цикле нагрева при увеличении температуры до 70 °С повышаются незначительно. При этом следует отметить, что значения, полученные в течение второго и третьего циклов нагрева, практически не отличаются от значений, полученных при первом цикле нагрева. Кроме того, можно заметить, что зависимость значений удельной электропроводности, характерных для пленочных образцов композита на основе СЭММА, содержащих 10 %масс. МСУНТ, зависят от температуры примерно в такой же степени, поскольку, как уже было отмечено ранее (при анализе рис. 17.20), при 5%-ном содержании МСУНТ в композите достигается своеобразное «насыщенное» состояние, после которого величина удельной электропроводности материала при увеличении содержания наполнителя не повышается. Зависимость значений удельной электропроводности от температуры представлена на указанном графике как для исходных пластинок МСУНТ, так и для композита на основе СЭММА и МСУНТ. Значения удельной электропроводности были измерены для МСУНТ за счет испытания пленочных (неориентированных) образцов, полученных в результате смешения МСУНТ с метанолом и последующей фильтрации полученной смеси. Следует отметить, что измеренные величины удельной электропроводности обычно имеют несколько более низкое значение по сравнению с теоретическими значениями, представленными в различных литературных источниках [54, 55]. Подобное явление объясняется тем, что в искривленных

графеновых пластинках МСУНТ, содержащих аморфные углеродные области, имеется достаточно большое количество дефектов, что приводит к увеличению гибкости МСУНТ. Последнее повышает вероятность образования переплетений между нанотрубками. Если в МСУНТ не будет содержаться дефектов, то они будут представлять собой прямые нанотрубки. Несмотря на переплетение МСУНТ, значения удельной электропроводности, измеренные для пленок МСУНТ, намного превышают значения удельной электропроводности, характерные для композитов СЭММА/МСУНТ. Это указывает на то, что при диспергировании МСУНТ в СЭММА нанотрубки, возможно, покрываются очень тонким слоем сополимера; образованный таким образом полимерный слой может выступать в качестве своеобразной изоляции и ограничивать скорость передачи электронов между соседними нанотрубками.

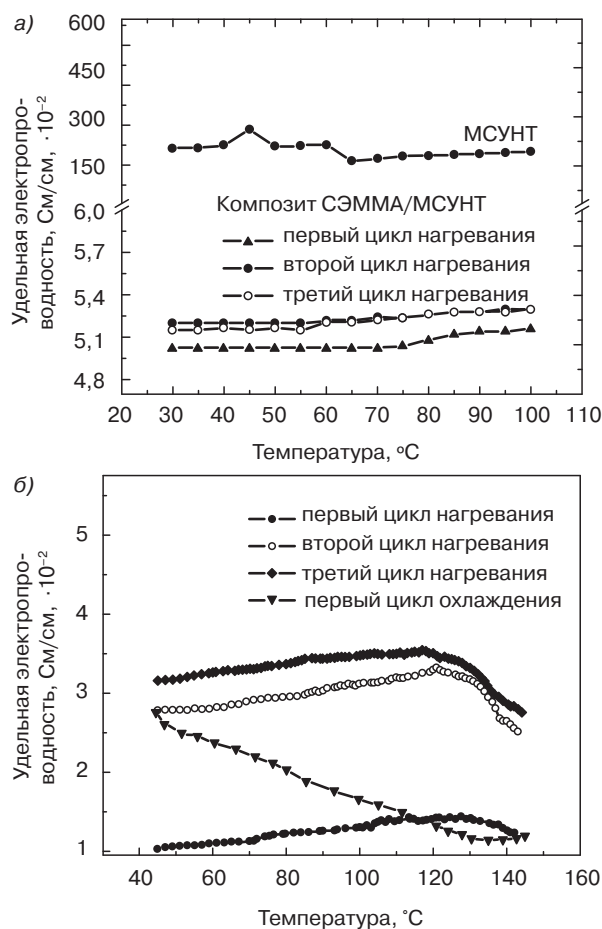


Рис. 17.21. Зависимость значений удельной электропроводности, измеренных для композитов на основе СЭММА (а) и смеси СВМПЭ/СЭММА (соотношение компонентов 6/1) (б), содержащих 5 %масс. наполнителя (МСУНТ), от температуры (заимствовано из литературы [19])

На рис. 17.21, б представлена зависимость от температуры значений удельной электропроводности, измеренных для композита на основе СВМПЭ/СЭММА (соотношение компонентов 6/1) с содержанием МСУНТ 5 %масс. в течение нескольких последовательных циклов нагревания. Проанализировав рисунок, можно легко заметить, что при повышении температуры увеличивается и значение удельной электропроводности, однако при дальнейшем нагревании материала свыше температуры 120 °С значение электропроводности в некоторой степени уменьшается. После первого цикла нагревания при испытаниях образец охлаждался до комнатной температуры. В процессе охлаждения материала значение его удельной электропроводности увеличивалось. Подобный характер изменения электропроводности совершенно отличается от тенденций, которые были зарегистрированы для композитов СВМПЭ/МСУНТ (рис. 17.12 и 17.13). При втором цикле нагревания значение удельной электропроводности материалов при увеличении температуры в некоторой степени повышается, однако после температуры 120 °С также начинает постепенно снижаться. Аналогичная тенденция проявляется и при третьем цикле нагревания. Кроме того, ученые отмечают, что подобное поведение характерно также и для композитов на основе СВМПЭ/СЭММА с соотношением компонентов 2/1 и 1/1, содержащих такое же количество наполнителя (МСУНТ), т. е. 5 %масс. Методом СЭМ было доказано, что среднее значение толщины слоя СВМПЭ/СЭММА на поверхности МСУНТ при увеличении количества циклов термической обработки постепенно уменьшается, однако больше всего толщина этого слоя уменьшается при первом цикле нагревания. Это указывает на то, что на поверхности МСУНТ при охлаждении материала не происходит процесса перекристаллизации расплава смеси СВМПЭ/СЭММА.

Как было описано в разделах 17.3 и 17.4, значения удельной электропроводности композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ, содержащих 5 %масс. наполнителя, при нагревании увеличивается с 10^{-12} до 10^{-5} См/см. При первом цикле нагревания значение удельной электропроводности увеличивается при повышении температуры вплоть до тех пор, пока композит не нагревается до температуры плавления СВМПЭ. После охлаждения значение удельной электропроводности термообработанного композита превышает значение удельной электропроводности исходного композита. При втором цикле нагревания значение удельной электропроводности остается практически постоянным вплоть до температуры 130 °С, после чего начинает в некоторой степени уменьшаться. При втором цикле нагревания изменение значений удельной электропроводности композита на основе СВМПЭ и МСУНТ при увеличении температуры очень напоминает характер изменения этого параметра для композита СВМПЭ/СЭММА/МСУНТ, хотя при этом следует отметить, что в заданном диапазоне температур значение удельной электропроводности, характерное для композита СВМПЭ/СЭММА/МСУНТ, превышает значение этого параметра, характерное для композита СВМПЭ/МСУНТ.

Ученые до сих пор не могут достаточно четко объяснить, почему при увеличении температуры композита вплоть до 120 °С значение его удельной электропроводности увеличивается независимо от порядкового номера цикла нагревания, однако после 120 °С начинает постепенно понижаться. Подобное поведение материалов ранее не описывалось в литературе, однако для композитов на основе СВМПЭ и технического углерода (сажи) учеными были получены противоположные результаты [24, 40].

Для получения более подробной информации об особенностях поведения материалов учеными были получены кривые дифракции рентгеновского излучения (РД), характерные для композитов на основе смеси СВМПЭ/СЭММА (соотношение компонентов 6/1), содержащих 5 % масс. МСУНТ, при различных значениях температуры. Указанные кривые дифракции представлены на рис. 17.22, *а* и *б*. При нагревании вплоть до температуры 100 °С интенсивность пиков дифракции остается практически неизменной. В этой температурной области значение удельной электропроводности при повышении температуры постепенно увеличивается (рис. 17.21, *б*). Однако при температуре примерно 120 °С интенсивность пиков РД довольно резко снижается. При этой же температуре начинается также и снижение значений удельной электропроводности композитов (рис. 17.21, *б*), а также начинается процесс плавления кристаллитов (рис. 17.22, *в*). При дальнейшем увеличении температуры до 135 °С интенсивность пиков дифракции рентгеновского излучения очень резко снижается, что также связывают со значительным уменьшением значений удельной электропроводности композитов. При охлаждении композитов от 140 до 27 °С (рис. 17.22, *б*) при постепенном уменьшении температуры интенсивность пиков дифракции постепенно повышается, однако это увеличение ученые объясняют протеканием процесса перекристаллизации материала. При этом отмечается, что в результате увеличения интенсивность пика не приобретает своего первоначального значения, т. е. нагретый и охлажденный композит характеризуется несколько меньшей интенсивностью пика РД по сравнению с пиком дифракции, характерным для исходного, термически необработанного композита.

Так, например, очевидно, что после первого цикла нагревания образец композита обладает несколько иной морфологией по сравнению с морфологией первоначального пленочного образца, полученного методом гелеобразования/кристаллизации из раствора, морфология которого аналогична морфологии расплавленной пленки. Подобный характер изменения интенсивности пиков РД согласуется с характером изменения теплофизических характеристик, определенных по кривым, полученным методом дифракционной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 17.22, *в*). Кривые ДСК соответствуют вышеупомянутым циклам нагревания. Так, например, наличие интенсивного эндотермического пика при первом цикле нагревания указывает на то, что первоначальный пленочный образец характеризуется высокой степенью кристалличности. Однако при этом следует отметить, что при первом цикле охлаждения наблюдается намного менее интенсивный экзотермический пик, что указывает на то, что пленочный образец, полученный в результате охлаждения нагретой исходной пленки, характеризуется намного меньшей степенью кристалличности (по сравнению с первоначальным образцом). Само собой разумеется, что при втором цикле нагревания эндотермический пик имеет намного более низкую интенсивность по сравнению с пиком, полученным в результате нагревания исходной пленки, и сама кривая больше напоминает кривую РД, полученную при первом цикле охлаждения. Конечно, на поверхности МСУНТ процесс перекристаллизации СВМПЭ/СЭММА не происходит, в результате чего толщина слоя СВМПЭ/СЭММА (на поверхности нанотрубок) постепенно уменьшается, а поэтому в течение первого цикла нагревания и охлаждения значение удельной электропроводности материала довольно значительно увеличивается.

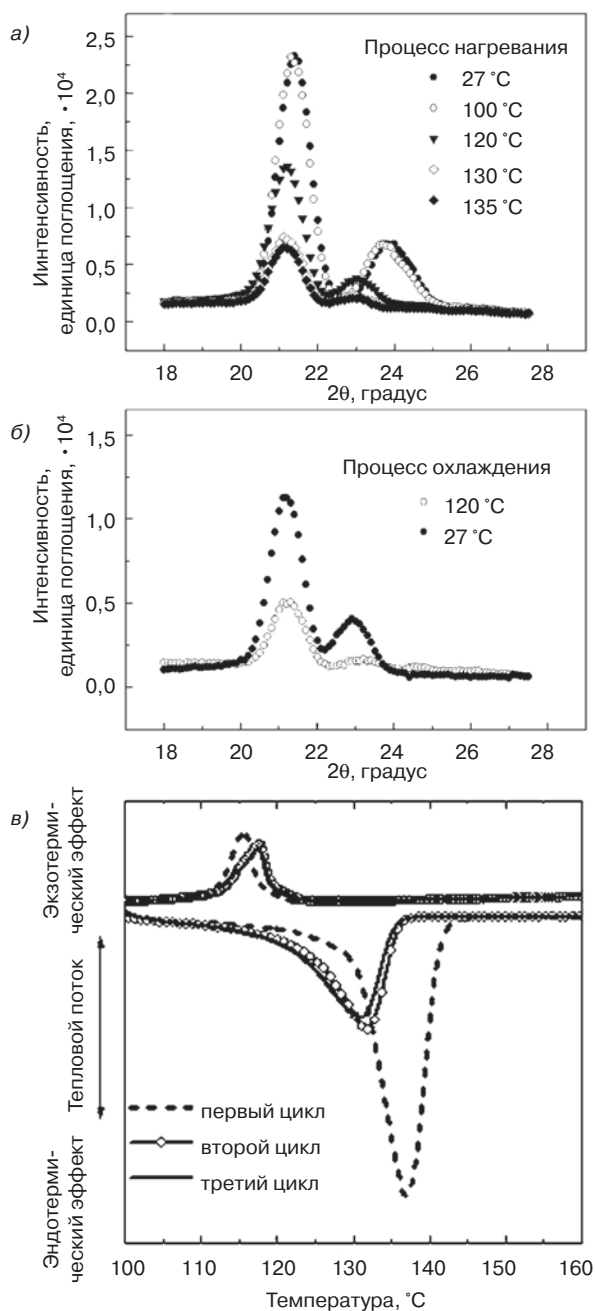


Рис. 17.22. Кривые дифракции рентгеновского излучения, полученные при различных температурах, характерные для неориентированных образцов композитов на основе СВМПЭ/СЭММА (соотношение компонентов 6/1), содержащих 5% МСУНТ: а — процесс нагревания; б — процесс охлаждения; в — результаты анализа образца методом ДСК (заимствовано из литературы [19])

На рис. 17.23 представлена зависимость значений удельной электропроводности ориентированных пленочных образцов композитов на основе смеси СВМПЭ/СЭММА (соотношение компонентов 6/1) и МСУНТ от температуры. Интересно отметить, что при увеличении степени вытяжки (ориентации) значение удельной электропроводности в некоторой степени увеличивается. Кроме того, значение электропроводности подобных композитов увеличивается и при нагревании их от комнатной температуры примерно до 140 °С. Подобная тенденция отличается от результатов, полученных для композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ, содержащих 5 и 15 %масс. наполнителя, которые были описаны чуть ранее [18]. В соответствии с данными, полученными учеными [18], величина удельной электропроводности ориентированных пленочных образцов композита СВМПЭ/МСУНТ, содержащего 5 %масс. наполнителя, снижается в значительно большей степени, при этом образцы, характеризующиеся кратностью вытяжки 20, вообще рассматриваются как изоляторы. Ученые заявляют о том, что лишь в случае композита, содержащего 15 %масс. МСУНТ, высокоориентированный пленочный образец (кратность вытяжки до 100) может обладать примерно такой же удельной электропроводностью, как и исходный неориентированный образец. Уменьшение значения удельной электропроводности объясняется постепенным снижением количества электропроводных участков в материале вследствие разрушения трехмерной сетки нанотрубок, которое происходит в результате растяжения образца вдоль оси ориентации. С другой стороны, величина удельной электропроводности композита СВМПЭ/СЭММА, содержащего 5 %масс. МСУНТ, намного превышает значение удельной электропроводности, характерное для композита СВМПЭ/МСУНТ с аналогичным содержанием наполнителя. Интересно отметить, что величина удельной электропроводности ориентированных пленочных образцов композитов с кратностью вытяжки $\lambda = 30$ и 50 при нагревании свыше 120 °С становится практически постоянной, хотя для неориентированных образцов характерна совсем другая тенденция — при увеличении температуры подобных образцов свыше 120 °С значение их удельной электропроводности в некоторой степени сокращается (рис. 17.22, б). Для более тщательного исследования подобного явления ученые провели ряд анализов ориентированных образцов (кратность вытяжки $\lambda = 50$) композитов методами РД и ДСК.

На рис. 17.24, а представлены кривые РД, полученные для ориентированных образцов композитов на основе СВМПЭ/СЭММА (соотношение компонентов 6/1), содержащих 5% МСУНТ, при различных значениях температуры на стадии нагревания образцов. При нагревании образцов вплоть до температуры 140 °С интенсивность пиков дифракции остается практически неизменной, однако при температуре 150 °С пик дифракции довольно резко исчезает, но в то же время появляется пик дифракции в области примерно 19,8°, который характерен для аморфной фазы материала, что указывает на то, что при таких условиях в материале происходит плавление кристаллитов. Подобное предположение подтверждается данными, полученными в результате анализа композитов методом ДСК. Характер кривых, полученных методом ДСК (рис. 17.25, б), указывает на то, что частичное плавление материала начинается уже при температуре 135 °С, а соответствующий максимальный эндотермический пик проявляется при температуре 144,7 °С. Подобное поведение материалов согласуется и с другими экспериментальными данными, в частности со значительным снижением интенсивности пика РД в диапазоне температур 140–150 °С (рис. 17.24, а).

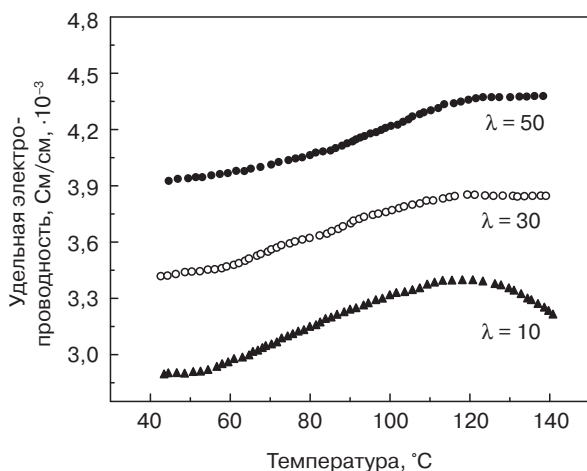


Рис. 17.23. Зависимость значений удельной электропроводности, измеренных для композитов на основе СВМПЭ/СЭММА (соотношение компонентов 6/1), содержащих 5% МСУНТ, от температуры и от степени вытяжки пленочных образцов материалов (заимствовано из литературы [19])

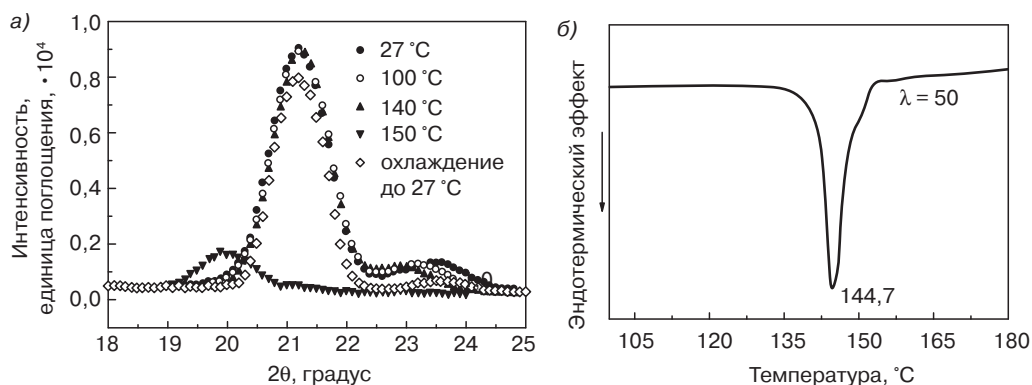


Рис. 17.24. Кривые РД, полученные при различных температурах, характерные для ориентированных образцов (кратность вытяжки $\lambda = 50$) композитов на основе СВМПЭ/СЭММА (соотношение компонентов 6/1), содержащих 5% МСУНТ: а — процесс нагревания, б — результаты анализа образца методом ДСК (заимствовано из литературы [19])

Следует отметить, что интенсивность пиков дифракции, измеренная при температуре 27 °C после охлаждения образца, практически полностью соответствует интенсивности пика дифракции, характерного для исходных образцов композита. Это означает, что даже после того как при нагревании и плавлении из крупных по размерам кристаллитов образуются объемные аморфные области, после охлаждения образца все аморфные области практически полностью превращаются в кристаллиты, т. е. процесс фазовых превращений является практически полностью обратимым. Так, например, в аморфных областях в расплавленном состоянии, по всей логике, должна была сохраняться ориентация (вытяжка) цепочек, поскольку при нагревании длина образца фиксировалась

с целью исключения вероятности возникновения ошибок при анализе образца методом РД. Степень кристалличности подобных образцов остается практически неизменной в диапазоне температур от 27 до 140 °С, при этом ученые отмечают, что при нагревании образцов свыше температуры 120 °С значения удельной электропроводности материалов начинают в некоторой степени увеличиваться (рис. 17.23). С другой стороны, на рис. 17.21, б четко показано, что при нагревании неориентированных образцов свыше температуры 120 °С значения их удельной электропроводности значительно снижаются, а поэтому снижается и степень кристалличности образцов материалов. Соответственно, можно сделать вывод о том, что при нагревании ориентированных образцов свыше температуры 120 °С степень кристалличности материала практически не изменяется; мало того, в случае ориентированного образца с кратностью вытяжки $\lambda = 50$ при нагревании материала свыше указанного значения температуры наблюдается даже некоторое увеличение значений удельной электропроводности композита.

В результате проведения ряда экспериментов ученым удалось доказать, что увеличение значений удельной электропроводности и степени кристалличности объясняется протеканием процессов электронного переноса, при которых облегчается передача электронов в кристаллитах с небольшой длиной полимерных цепочек по сравнению со скоростью передачи электронов через аморфные участки. Таким образом, предполагается, что значения удельной электропроводности ориентированных пленочных образцов с кратностью вытяжки $\lambda = 30$ и 50 превышают значения этого параметра, характерные для неориентированных пленочных образцов. Подобные наблюдения отличаются от результатов, полученных для случая композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ [18].

Как показано на рис. 17.24, б, пики на кривых РД, полученные для ориентированных пленочных образцов (кратность вытяжки $\lambda = 50$) композитов на основе смеси СВМПЭ/СЭММА, содержащих 5% МСУНТ, проявляются при температуре 144,7 °С и характеризуются более низкой интенсивностью по сравнению с пиками, полученными для пленочных образцов исходного СВМПЭ с такой же степенью вытяжки, которые проявляются при температуре 145,8 °С [18]. Полученные результаты указывают на то, что при процессах растяжения и охлаждения композитов в них осуществляются процессы совместной кристаллизации СЭММА и СВМПЭ. Если при растяжении в пленочном образце не будут происходить процессы совместной кристаллизации, то в этом случае в смесевом материале должен сохраняться пик дифракции в области 145,8 °С (который характерен для исходного СВМПЭ), т. е. должен сохраняться пик, соответствующий процессу плавления исключительно кристаллитов СВМПЭ. Судя по тому, что температура плавления СЭММА имеет более низкое значение по сравнению с температурой плавления СВМПЭ, ученые предполагают, что механизм совместной кристаллизации под действием растягивающей нагрузки происходит в результате наличия в материале поверхностей эпитаксиального зародышеобразования. На них при охлаждении материала до комнатной температуры после растяжения из ориентированной последовательности этиленовых звеньев формируются ориентированные цепочки СЭММА. Таким образом, последовательности этиленовых звеньев в расплавленном СЭММА ориентируются под действием сдвиговых напряжений, в результате чего цепочки СВМПЭ ориентируются в направлении вытяжки, а оно повышает скорость роста кристаллитов на поверхности растянутых цепочек кристаллической области СВМПЭ в процессе охлаждения. Это означает, что большая часть цепочек растянутой аморфной области

СЭММА совместно кристаллизуется с цепочками СВМПЭ, располагающимися на границе этой области.

Процесс совместной кристаллизации цепочек СЭММА и СВМПЭ приводит к образованию более равномерной кристаллической решетки, в результате чего в некоторой степени снижается температура плавления гибридных кристаллитов (сокристаллитов) по сравнению с температурой плавления исходных кристаллитов СВМПЭ. Кроме того, ученым удалось подтвердить, что интенсивность эндотермического пика, характерного для ориентированного пленочного образца (кратность вытяжки $\lambda = 50$) композита, имеет максимальное значение по сравнению с образцами с другой степенью вытяжки ($\lambda = 10, 30$ и 50), при этом максимальное значение температуры плавления ($144,7^\circ\text{C}$) также было зарегистрировано для наиболее ориентированного образца. Это означает, что степень кристалличности высокоориентированного образца (кратность вытяжки $\lambda = 50$) композита оказалась максимальной по сравнению с другими исследованными композитами.

На рис. 17.25 представлен микроснимок поверхности ориентированного пленочного образца (кратность вытяжки $\lambda = 50$) композита на основе СВМПЭ и СЭММА (соотношение компонентов 6/1), содержащего 5 %масс. МСУНТ, полученный методом СЭМ. Особенности поверхности композита объясняются тем, что большая часть фибрилл СВМПЭ ориентируется в направлении вытяжки образца, однако некоторые фибриллы все же образуют непрерывные сетки. Кроме того, ученым удалось доказать, что на соответствующих кривых ШПРИ наблюдаются довольно узкие и резкие пики, характерные для плоскостей (110) и (200), тем самым указывая на то, что в подобном материале содержатся высокоориентированные в направлении растяжения кристаллиты. Анализируя рис. 17.25, можно заметить, что среднее значение толщины фибрилл в подобном материале составляет 50–100 нм; помимо этого, на снимке не наблюдается МСУНТ. Это указывает на то, что каждая многослойная углеродная нанотрубка или скопления МСУНТ покрываются тонким слоем смеси СВМПЭ и СЭММА. Следовательно, соседние нанотрубки, покрытые подобным «изоляционным» слоем, по сути, напрямую не контактируют друг с другом.

Ученые проанализировали и микроснимки, полученные для остальных двух ориентированных пленочных образцов (с кратностью вытяжки $\lambda = 10$ и 20) (снимки в этой главе не представлены) методом СЭМ, и на основании результатов анализов сделали вывод о том, что при увеличении кратности вытяжки средние значения ширины фибрилл постепенно уменьшаются. Соответственно, можно ожидать, что при увеличении кратности вытяжки образцов перенос электронов между близко расположенными МСУНТ облегчится, а следовательно, значение удельной электропроводности более высокоориентированной пленки (кратность вытяжки $\lambda = 50$) должно превышать значения этого параметра, характерные для пленок со степенью вытяжки $\lambda = 10$ и 30 . Конечно, при повышенных температурах процесс переноса электронов может в некоторой степени активизироваться, материал будет характеризоваться более высоким значением удельной электропроводности (рис. 17.23). Однако при нагревании до более высоких значений температуры (свыше 140°C) происходит уменьшение степени кристалличности полимерного материала слоя (рис. 17.24, а), в результате чего снижается и значение удельной электропроводности пленочного образца композиционного материала. Подобное явление, возможно, объясняется тем фактом, что вследствие

изменения механизма электропроводности при уменьшении количества кристаллических участков с избыточной плотностью электронного облака передача электронов между соседними МСУНТ становится менее активной.

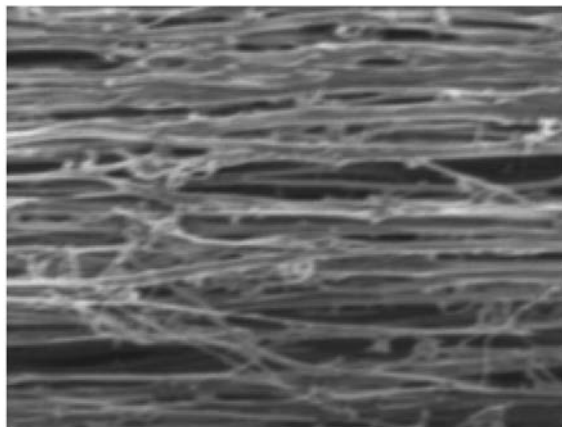


Рис. 17.25. Микроснимок поверхности ориентированного пленочного образца (кратность вытяжки $\lambda = 50$) композита на основе смеси СВМПЭ и СЭММА (соотношение компонентов 6/1), содержащего 5 %масс. МСУНТ, полученный методом СЭМ (заимствовано из литературы [19])

На рис. 17.26 представлена зависимость значений динамического модуля упругости E' и модуля динамических потерь E'' , характерных для композита на основе смеси СВМПЭ и СЭММА (соотношение компонентов 6/1), содержащего 5 %масс. МСУНТ, от температуры. Можно заметить, что при увеличении кратности вытяжки постепенно увеличиваются значения динамического модуля упругости. Хотя ориентированный пленочный образец с кратностью вытяжки $\lambda = 50$ характеризуется меньшим значением E' по сравнению со значением этого параметра, характерным для исходного СВМПЭ [25–27], интересно отметить, что значения E' подобного композита могут превышать 37 ГПа (что соответствует модулю упругости кристаллической решетки ПП вдоль направления цепочек, формирующих кристаллическую область) [56]. Это указывает на то, что подобные системы могут использоваться при получении полимерных материалов с высоким значением модуля упругости и высоким значением удельной электропроводности.

Характер зависимости E'' от температуры определяется степенью вытяжки образца материала. На кривой зависимости, полученной для неориентированной пленки, наблюдается три ярко выраженных пика, которые соответствуют процессам α -, β - и γ -релаксации (последовательность начинается с более высоких значений температуры). Дисперсия α -типа объясняется, в основном, протеканием процесса релаксации кристаллов, образованных в результате процесса совместной кристаллизации СВМПЭ и СЭММА. При увеличении степени вытяжки образца интенсивность указанного пика также увеличивается, а сам пик смещается в область более высоких значений температуры, что указывает на увеличение степени кристалличности материала. Пик, соответствующий процессу α -релаксации, проявляется при температуре -25°C .

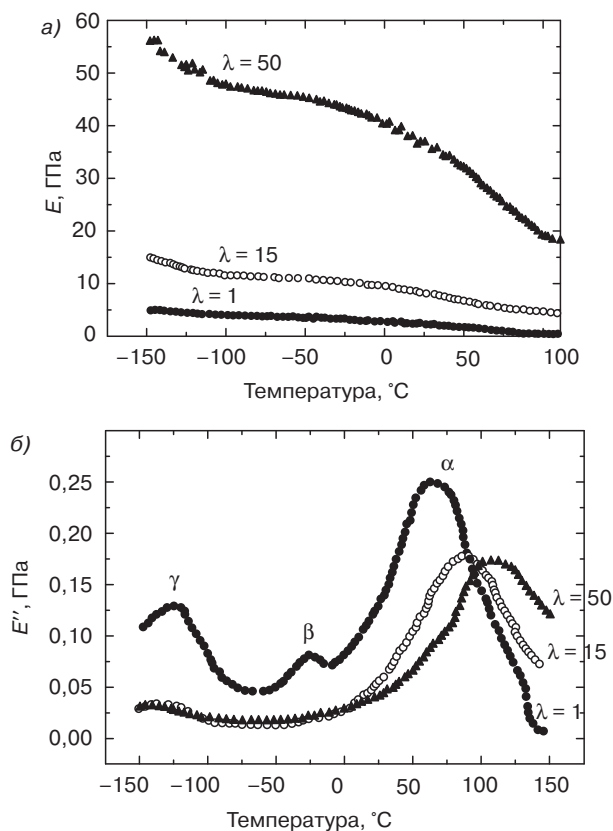


Рис. 17.26. Зависимость значений динамического модуля упругости E' (а) и модуля динамических потерь E'' (б), измеренных для композита на основе смеси СВМПЭ и СЭММА (соотношение компонентов 6/1), содержащего 5 %масс. МСУНТ, от температуры (заимствовано из литературы [19])

На основании информации о режимах релаксации СВМПЭ [57] и смесей СВМПЭ и СЭММА [58], полученной в результате исследований материалов механическими методами и методом аннигиляции позитронов, ученые предположили, что пик β -релаксации соответствует не процессу стеклования, а увеличению подвижности полимерных цепочек, находящихся в аморфной фазе. Интенсивность пика β -релаксации сводится к нулю при увеличении кратности вытяжки образцов композитов примерно до уровня 15. Ученые полагают, что исчезновение пика дифракции объясняется эффектом наличия поверхностей эпитаксиального зародышеобразования, на которых могут ориентироваться этиленовые последовательности СЭММА. Таким образом, цепочки СЭММА, кристаллизующиеся на поверхностях кристаллитов СВМПЭ, проявляют характеристики, отличные от характеристик кристаллов, контактирующих с более подвижными цепочками аморфной фазы, в которой содержится намного большее количество СВМПЭ по сравнению с СЭММА. Однако при анализе высокоориентированных пленочных образцов (кратность вытяжки 100) из смеси, содержащей 50% СЭММА (соотношение компонентов 1/1) было выявлено наличие

пиков β -релаксации, что указывает на то, что большая часть ориентированных цепочек СЭММА в полимерной смеси находится в аморфном состоянии, которое характеризуется высокой степенью упорядоченности расположения молекул и/или нестабильностью состояния, а также значительным колебанием значений расстояния между отдельными элементами системы [58]. В настоящей работе описывается случай, при котором последовательности этиленовых звеньев, входящие в состав СЭММА, кристаллизуются, в основном, одновременно с цепочками СВМПЭ на поверхности МСУНТ (рис. 17.26). Следовательно, при испытании неориентированного образца композита в области температур примерно -130°C проявляется пик, соответствующий процессу γ -релаксации, при котором изменяется расположение отдельных молекул в аморфной фазе, однако при испытании даже относительно слабоориентированных образцов (кратность вытяжки $\lambda = 15$) подобный пик уже не проявляется. Подобные наблюдения довольно хорошо согласуются с характером пиков, соответствующих процессу β -релаксации.

Наконец, следует отметить, что при изучении подобной концепции необходимо рассмотреть ряд результатов других экспериментальных исследований [59–62], в которых изучались электропроводные полимерные материалы с точки зрения механизмов переноса заряда. При изучении этого вопроса необходимо получить более детальную информацию относительно характеристик композитов на основе полимеров и МСУНТ, в частности определить особенности изменения плотности электрического тока при изменении напряжения.

17.6. Выводы

На основании результатов множества экспериментов ученым удалось доказать, что гелеобразование/кристаллизация композитов из раствора — эффективный метод получения электропроводных (токопроводящих) материалов с высоким значением модуля упругости за счет введения многослойных углеродных нанотрубок (МСУНТ) в сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Возможность получения подобных композитов этим методом определяется структурой искривленных графеновых пластинок МСУНТ. Равномерное распределение (смешение) МСУНТ (содержащих некоторое количество дефектов) в полимерной матрице (СВМПЭ) может относительно легко достигаться за счет использования гелеобразования/кристаллизации композита из раствора. С другой стороны, наличие в составе МСУНТ искривленных графеновых пластинок с некоторым количеством дефектов отчасти затрудняет процесс диспергирования нанотрубок в объеме полимерной матрицы (СВМПЭ). Ученые установили, что для улучшения качества смешения компонентов в качестве дополнительного компатибилизатора в СВМПЭ может вводиться некоторое количество сополимера этилена и метилметакрилата (СЭММА), поскольку последний сополимер характеризуется наличием в его полимерной цепи большого количества полярных боковых групп ($-\text{C}=\text{O}$) и заместителей. Ученые доказали, что за счет введения в СВМПЭ некоторого количества СЭММА можно существенно улучшить равномерность распределения МСУНТ в полимерной матрице.

Что касается МСУНТ с определенным количеством дефектов в искривленных графеновых пластинках, то равномерное смешение и распределение подобных нанотрубок может осуществляться за счет регулирования оптимальной концентрации СВМПЭ и скорости нагревания раствора при обработке его ультразвуковыми волнами. Высушенные композиты СВМПЭ/МСУНТ могут растягиваться более чем в 100 раз (кратность вытяжки $\lambda = 100$). Значения удельной электропроводности и модуля упругости Юнга, характерные для подобных материалов, достигают при комнатной температуре 10^{-3} См/см и 58 ГПа соответственно (для композитов, содержащих 15 %масс. МСУНТ). Подобные результаты указывают на то, что в исследованных композитах МСУНТ равномерно распределяются по объему полимерной матрицы (СВМПЭ), а в пленочных образцах, получаемых из подобных композитов, даже образуются непрерывные сетки нанотрубок. Кроме того, подобные сетки МСУНТ располагаются высокоупорядоченно, как и упорядоченные полиэтиленовые фибриллы, ориентированные в направлении растяжения образца. На механические характеристики растянутых образцов композитов СВМПЭ/МСУНТ оказывает влияние степень ориентации многослойных углеродных нанотрубок, а также возможность разрушения фибриллярной структуры и кристаллитов СВМПЭ. Что же касается значений удельной электропроводности, то перколяционный предел в подобных материалах наблюдается при содержании МСУНТ приблизительно 3 %масс., что соответствует примерно 1,52 %об. наполнителя. Значения удельной электропроводности композитов с содержанием наполнителя вблизи этого перколяционного предела при нагревании образцов материалов в диапазоне температур от 25 до 150 °С изменяются без какой-либо закономерности. Однако значения удельной электропроводности композитов на основе СВМПЭ, содержащих более 8 %масс. МСУНТ, при нагревании образцов в указанном температурном диапазоне изменяются более упорядоченно и равномерно.

Увеличить значение удельной электропроводности композитов на основе СВМПЭ и МСУНТ можно также за счет введения в материал йода. В этом случае можно увеличить значение удельной электропроводности модифицированного материала по сравнению с исходным композитом на 1–4 порядка. Кроме того, за счет осуществления модифицирования композитов йодом улучшается стабильность свойств материалов при нагревании их в диапазоне температур от 25 до 150 °С. Результаты, полученные методом рамановской спектроскопии, указывают на то, что за счет введения йода (который присутствует в материале, в основном, в виде частиц I_5^-) в ориентированные образцы композита СВМПЭ/МСУНТ можно в значительной степени повысить величину удельной электропроводности этих образцов. Кроме того, при введении йода в композиты снижается степень кристалличности СВМПЭ, что доказывается результатами исследований образцов методом ДСК. Значения динамического модуля упругости модифицированных образцов сохраняются примерно на таком же высоком уровне, как и значения, характерные для исходных композитов. Значения динамического модуля упругости, характерные для модифицированных йодом образцов, при комнатной температуре достигают 42 ГПа.

Если говорить о МСУНТ, содержащих искривленные графеновые пластинки с небольшим количеством дефектов, то композиционные материалы на основе смеси СВМПЭ и СЭММА, содержащие подобные нанотрубки, также могут получаться методом гелеобразования/кристаллизации из раствора. СЭММА, как и СВМПЭ, также может

выступать в качестве изоляционного слоя, однако ученым удалось добиться резкого увеличения значений удельной электропроводности материалов за счет введения в его состав 5 %масс. МСУНТ. Для композитов СВМПЭ/МСУНТ подобное существенное увеличение значений удельной электропроводности не наблюдается, даже если в материале будет содержаться 15 %масс. МСУНТ. За счет введения СЭММА в СВМПЭ резкого увеличения значения удельной электропроводности можно добиться даже в том случае, если в материале будет содержаться 5 %масс. МСУНТ. При повышении температуры значения удельной электропроводности подобных композитов также увеличиваются, однако вблизи температуры плавления гибридных кристаллитов СВМПЭ/СЭММА начинают постепенно снижаться, что объясняется уменьшением количества кристаллических областей и участков в материале. Это указывает на то, что в результате повышения степени колебания упорядоченных цепочек увеличивается длина неэлектропроводных участков между соседними цепочками. Соответственно, можно сделать вывод о том, что передача электронов между соседними МСУНТ осуществляется по механизму электропроводности, а также о том, что при увеличении количества кристаллических областей (которые характеризуются большей плотностью электронного облака) в материале процесс передачи электронов между нанотрубками в некоторой степени облегчается. При растяжении пленочных образцов композитов на основе смеси СВМПЭ и СЭММА (соотношение компонентов 6/1), содержащих 5 %масс. МСУНТ, до кратности вытяжки 50 значения модуля упругости Юнга материала увеличиваются до 37 ГПа. Таким образом, можно сделать вывод, что предложенный учеными метод полезен при получении композиционных материалов с высокими значениями модуля упругости и удельной электропроводности.

Перечень условных обозначений

УНТ	Углеродные нанотрубки
СВМПЭ	Сверхвысокомолекулярный полиэтилен
СЭММА	Сополимер этилена и метилметакрилата
ОСУНТ	Однослойные углеродные нанотрубки
МСУНТ	Многослойные углеродные нанотрубки
ZZ	Интенсивность пиков рассеяния поляризующими компонентами, оси цепочек которых располагаются параллельно направлению вытяжки (ориентации)
ZX	Интенсивность пиков рассеяния поляризующими компонентами, оси цепочек которых располагаются перпендикулярно направлению вытяжки (ориентации)
\overline{M}_n	Среднечисловая молекулярная масса
\overline{M}_v	Средневязкостная молекулярная масса
λ	Кратность (степень) вытяжки
E'	Динамический модуль упругости
E''	Модуль динамических потерь
α, β, γ	Пики релаксации

Литература

1. M.S.P. Shaffer and A.H. Windle, *Adv. Mater.*, **11**, 937 (1999).
2. M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, and T.M. Gibson, *Nature*, **381**, 680 (1996).
3. E.W. Wong, P.E. Sheenan, and C.M. Lieber, *Science*, **277**, 1971 (1997).
4. A.B. Dalton, S. Collins, E. Munoz, J.M. Razal, V.H. Ebron, J.P. Ferraris, J.N. Coleman, B.G. Kim, and R.H. Baughman, *Nature*, **423**, 703 (2003).
5. M. Cadek, J.N. Coleman, V. Barron, K. Hedicke, and W.J. Blau, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 5123 (2002).
6. M.J. Biercuk, M. Llaguno, M. Radosavljevic, J.K. Hyun, A.T. Johnson, and J.E. Fischer, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2767 (2002).
7. B.E. Kilbride, J.N. Coleman, P. Fournet, M. Cadek, A. Drury, and W.J. Blau, *J. Appl. Phys.*, **92**, 4024 (2002).
8. J.P. Salvetat, J.M. Bonard, N.H. Thomson, A.J. Kulik, L. Forro, W. Benoit, and L. Zuppiroli, *Appl. Phys. A*, **69**, 255 (1999).
9. A.R. Bhattacharyya, P. Pötschke, M. Abdel-Goad, and D. Fischer, *Chem. Phys. Lett.*, **392**, 28 (2004).
10. T. McNally, P. Pötschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, S.E.J. Bell, G.P. Brennan, D. Bein, P. Lemoine, and J.P. Quinn, *Polymer*, **46**, 8222 (2005).
11. J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. Shon, T.R. Lee, D.T. Colbert, and R.E. Smalley, *Science*, **280**, 1253 (1998).
12. J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, and R.C. Haddon, *Science*, **282**, 95 (1998).
13. E.T. Mickelson, I.W. Chiang, J.L. Zimmerman, P.J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R.E. Smalley, R.H. Hauge, and J.L. Margrave, *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 4318 (1999).
14. P.J. Boul, J. Liu, E.T. Mickelson, C.B. Huffman, L.M. Ericson, I.W. Chiang, K.A. Smith, D.T. Colbert, R.H. Hauge, J.L. Margrave, and R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **310**, 367 (1999).
15. K.D. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R.S. Ruoff, and M. Korobov, *J. Phys. Chem. B.*, **104**, 8911 (2000).
16. P. Smith, and P.J. Lemstra, *J. Mater. Sci.*, **15**, 505 (1980).
17. Q. Zhang, D.R. Lippits, and S. Rastogi, *Macromolecules*, **39**, 658 (2006).
18. Y. Bin, M. Kitanaka, D. Zhu, and M. Matsuo, *Macromolecules*, **36**, 6213 (2003).
19. Q. Chen, Y. Bin, and M. Matsuo, *Macromolecules*, **39**, 6528 (2006).
20. G.W. Peng, F. Qiu, V.V. Ginzburg, D. Jasnow, and A. Balazs, *Science*, **288**, 1802 (2000).
21. M. Matsuo, C. Sawatari, and T. Ohhata, *Macromolecules*, **21**, 1317 (1988).
22. D. Stauffer and A. Aharony (eds.), *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis, London, 1994.
23. M. Weber and M.R. Kamal, *Polym. Compos.*, **18**, 711 (1997).
24. C. Xu, Y. Agari, and M. Matsuo, *Polym. J.*, **30**, 372 (1998).
25. M. Matsuo, K. Inoue, and N. Abumiya, *Sen-i-Gakkaishi (Fiber)*, **36**, 696 (1983).
26. M. Matsuo and C. Sawatari, *Macromolecules*, **19**, 2036 (1986).
27. M. Matsuo and C. Sawatari, *Macromolecules*, **21**, 1653 (1988).
28. Y. Shieh and Y. Yang, *Eur. Polym. J.*, **42**, 3162 (2006).
29. R.E. Gibson, E.O. Ayorinde, and Y. Wen, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 1 (2007).
30. J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, and Y.K. Gunko, *Carbon*, **44**, 1624 (2006).
31. Z.M. Li, S.N. Li, M.B. Yang, and R. Huang, *Carbon*, **43**, 2413 (2005).

32. P.J. Flory and A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3548 (1963).
33. J. Brandrup, E.H. Immergut, and E.A. Grulke (eds.). *Polymer Handbook*, 4th edition Wiley, New York, 1999.
34. M. Matsuo and R.S.J. Manley, *Macromolecules*, 16, 1500 (1983).
35. G.R. Ranade, V.M. Nadgir, C.A. Plank, and W.L.S. Laukhuf, *Polym. Eng. Rev.*, 23, 6 (1983).
36. M. Narkis, A. Ram, and Z.J. Stein, *Appl. Polym. Sci.*, 25, 1515 (1980).
37. C. Xu, Y. Bin, Y. Agari, and M. Matsuo, *Colloid Polym. Sci.*, 276, 669 (1998).
38. Y. Bin, C. Xu, D. Zhu, and M. Matsuo, *Carbon*, 40, 195 (2002).
39. Y. Xi, H. Ishikawa, Y. Bin, and M. Matsuo, *Carbon*, 42, 1699 (2004).
40. Y. Bin, C. Xu, Y. Agari, and M. Matsuo, *Colloid Polym. Sci.*, 277, 452 (1999).
41. S.L.A. da Silva, M.L.A. Temperini, and G.G. de Barros, *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 939 (2003).
42. X. Zeng and T.J. Ko, *Polym. Sci. B.*, 35, 1933 (1997).
43. G.G. de Barros, M.J.A. Sales, and A.R.F. de Britto, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1125 (1996).
44. J.N. Mutuku and P.K. Karanja, *J. Polym. Mater.*, 20, 445 (2003).
45. T.J. Lewis and D.M. Taylor, *J. Phys. D Appl. Phys.*, 5, 1664 (1972).
46. M.S. Dresselhouse and P.C. Eklund, *Adv. Phys.*, 49, 705 (2000).
47. T. Michel, L. Alvarez, J.L. Sauvajol, R. Almairac, R. Aznar, O. Mathon, J. L. Bantignies, and E.J. Flahaut, *J. Phys. Chem. Solid*, 67, 1190 (2006).
48. A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, and R.E. Smalley, *Nature*, 388, 257 (1997).
49. L. Grigorian, K. Williams, A.S. Fang, G.U. Sumanasekera, A.L. Loper, E.C. Dickey, S.J. Pennycook, and P.C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.*, 80, 5560 (1998).
50. R.C. Teitelbaum, S.L. Ruby, and T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 7568 (1979).
51. J. Cambedouzou, J.L. Sauvajol, A. Rahmani, E. Flahaut, A. Peigney, and C. Laurent, *Phys. Rev. B*, 69, 235422 (2004).
52. T. Michel, L. Alvarez, J.L. Sauvajol, R. Almairac, R. Aznar, O. Mathon, J.L. Bantignies, and E. Flahaut, *J. Phys. Chem. Solid*, 67, 1190 (2006).
53. W. Zhou, S. Xie, L. Sun, D. Tang, Y. Li, Z. Liu, L. Ci, X. Zou, and G. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2553 (2002).
54. D.J. Yang, S.G. Wang, Q. Zhang, P.J. Sellin, and G. Chen, *Phys. Lett. A*, 329, 207 (2004).
55. W.F. Hoenlein, G.S. Duesberg, A.P. Graham, M. Liebau, R. Seidel, and E. Unger, *Mater. Sci. Eng.*, C23, 663 (2003).
56. C. Sawatari and M. Matsuo, *Macromolecules*, 19, 2653 (1986).
57. M. Matsuo, L. Ma, M. Azuma, C. He, and T. Suzuki, *Macromolecules*, 35, 3059 (2002).
58. L. Ma, M. Azuma, C. He, T. Suzuki, Y. Bin, and M. Matsuo, *Macromolecules*, 37, 7673 (2004).
59. S.V. Novikov, D.H. Dunlap, V.M. Kenkre, P.E. Parris, and A.V. Vannikov, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 4472 (1998).
60. S.V. Novikov, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 41, 2584 (2003).
61. C. Tanase, E.J. Meijer, P.W.M. Blom, and D.M. de Leeuw, *Phys. Rev. Lett.*, 91, 216601 (2003).
62. W.F. Pasveer, J. Cottaar, C. Tanase, R. Coehoorn, P.A. Bobbert, P.W.M. Blom, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 206601 (2005).

Глава 18. ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Лингюй Ли, Бинг Ли, Кристофер И. Ли (*Институт нанотехнологий им. А. Дж. Дрек-селя и Кафедра материаловедения и машиностроения, Университет им. Дрек-селя, Филадельфия, США*), Стив Л. Коджи, (*Arkema Inc., Кинг-оф-Пруссия США*)

18.1. Введение

18.1.1. Структура и свойства углеродных нанотрубок

В 1991 г. Ииджима разработал способ и получил углеродные нанотрубки (УНТ) в форме продолговатых частиц фуллеренов [1]. Как и графит, углеродные нанотрубки состоят из шестичленных колец, построенных из атомов углерода, которые располагаются по всей поверхности нанотрубок. Концы трубок образуются полукуполообразными молекулами фуллеренов в результате возникновения топологических дефектов, таких как образование пятиугольных и семиугольных колец вблизи концов трубок, в результате чего трубки могут «закрываться» [2]. В углеродных нанотрубках графеновые пластины могут поворачиваться таким образом, что вектор графеновой решетки $C_h = na_1 + ma_2$ направляется по окружности трубки (рис. 18.1), где n и m — целые числа, а a_1 и a_2 — векторы отдельных ячеек плоских графеновых пластинок [3]. Пространственная ориентация шестичленных колец в плоских графеновых пластинках вдоль длины углеродных нанотрубок не всегда остается постоянной, при этом расположение их может быть как хиральным, так и ахиральным. В углеродных нанотрубках ахирального типа сотовая (ячеистая) решетка шестичленных колец располагается параллельно оси нанотрубки; подобный тип конфигурации характерен для углеродных нанотрубок типа кресел с ручками, а также нанотрубок типа зигзага. Все остальные конфигурации углеродных нанотрубок, в которых C—C-связи располагаются под углом θ ($0^\circ < \theta < 30^\circ$) по отношению к оси нанотрубки, называются нанотрубками хирального типа. На рис. 18.1, б представлено три типа углеродных нанотрубок, а именно нанотрубки типов кресел с ручками, зигзага, а также нанотрубки хирального типа [4].

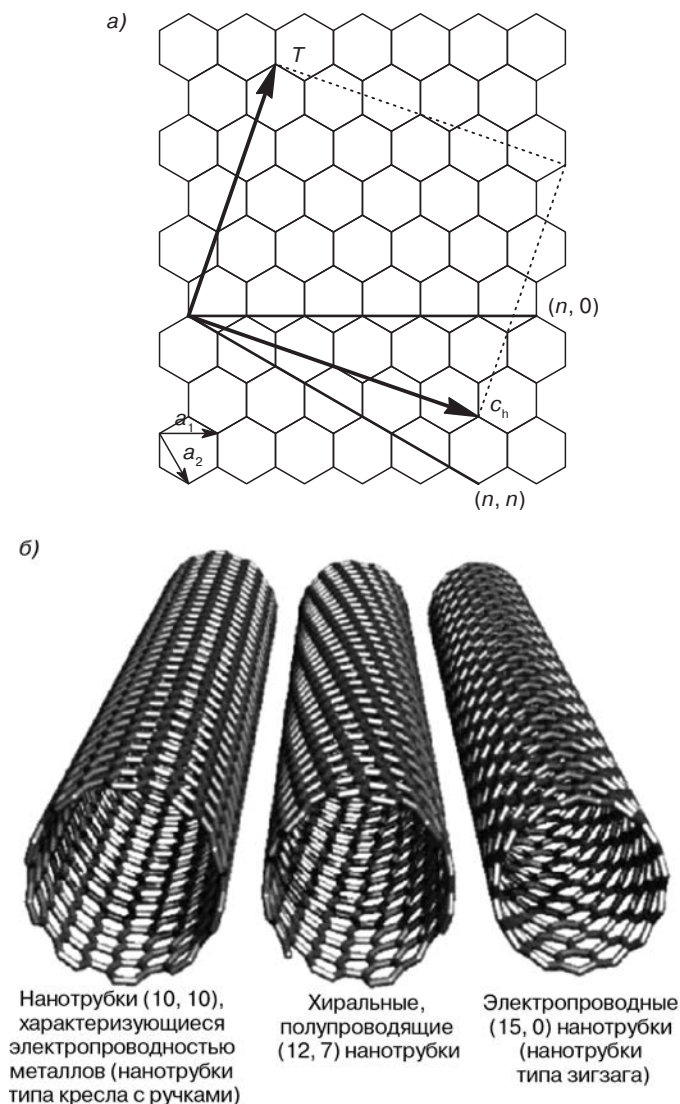


Рис. 18.1. Схематическое изображение поворота графеновых пластинок (а) и три типа углеродных нанотрубок (б)

Результаты теоретических исследований указывают на то, что углеродные нанотрубки обладают интересными и потенциально полезными структурными и электрическими свойствами. Ученые предположили, что уникальные электрические свойства подобных материалов объясняются значительным ограничением подвижности электронов, расположенных перпендикулярно по отношению к оси нанотрубки, а следовательно, подобные электроны могут перемещаться вдоль оси нанотрубки [4]. В зависимости от степени хиральности, углеродные нанотрубки могут либо обладать

электропроводностью металлов, либо выступать в качестве полупроводников. Если разница между хиральными коэффициентами ($n-m$) кратна 3, то такие нанотрубки являются металлическими однослойными углеродными нанотрубками (ОСУНТ); однако в том случае, если разница ($n-m$) не кратна 3, то такие нанотрубки являются полупроводящими.

В результате проведения ряда экспериментальных работ ученым к настоящему времени удалось заглянуть в суть уникальных свойств углеродных нанотрубок. Электрические свойства углеродных нанотрубок исследовались учеными за счет использования метода сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), а также методов спектрального анализа [3]. Ученые измерили также значения удельной электропроводности для однослойных углеродных нанотрубок, и предложили использовать их при производстве канальных (полевых, униполярных) транзисторов [5, 6]. За счет анализа эмиссионных свойств УНТ [7–9] ученым удалось продемонстрировать высокую плотность автоэмиссионного тока, создаваемого углеродными нанотрубками при относительно низком эмиссионном пределе — это явление может использоваться при производстве плоских дисплеев и электронных пушек, которые, в свою очередь, могут применяться во многих отраслях науки и техники [10–12].

Электрические, химические и механические свойства углеродных нанотрубок позволяют использовать их при получении образцов для сканирующей туннельной микроскопии и атомной силовой микроскопии (АСМ) [3, 13]. Кроме того, углеродные нанотрубки могут также функционализироваться, что позволяет использовать их в медицине в качестве носителей лекарственных средств, а также при процессах химического моделирования [14, 15]. Довольно перспективным является использование углеродных нанотрубок в сферах производства (выработки) и хранения энергии; ученые предложили использовать УНТ при производстве литиевых перезаряжаемых аккумуляторов [16, 17]. В углеродных нанотрубках могут возникать значительные по величине капиллярные силы. Величина подобных сил достаточна для удержания в подобных материалах газов или жидкостей [18]. Полые нанотрубки могут использоваться в качестве образцов (шаблонов) при производстве нанопроводников и нанокapсул [19].

Несмотря на то что в результате исследований ученые определяли совершенно различные значения таких показателей, как жесткость и прочность УНТ, большинство специалистов соглашаются, что превосходные механические характеристики углеродных нанотрубок объясняются высокой прочностью располагающихся в одной плоскости связей углерод-углерод графеновых слоев [20–25]. Трисе в своей работе заявил о том, что значения модуля упругости Юнга, характерные для однослойных углеродных нанотрубок, составляют примерно 1 ТПа [12]. В результате проведения ряда экспериментальных исследований с использованием однослойных углеродных нанотрубок Ю также удалось доказать тот факт, что значение модуля упругости Юнга для таких нанотрубок составляет примерно 1 ТПа, а значение предела прочности при разрыве — примерно 30 ГПа [15]. Несмотря на столь высокие значения модуля упругости, характерные для УНТ, методом атомной силовой микроскопии ученым удалось доказать, что углеродные нанотрубки являются гибкими, стойкими к разрушению материалами, которые могут подвергаться большой по величине обратимой деформации [26].

18.1.2. Нанокompозиты, содержащие углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки обладают превосходными свойствами, а поэтому они могут вводиться в полимеры в качестве наполнителей при производстве полимерных нанокompозитов на основе углеродных нанотрубок (ПУНТК). В промышленности нанокompозиты на основе полимеров и углеродных нанотрубок потенциально могут использоваться (и зачастую уже широко используются) при производстве элементов с повышенной электропроводностью, деталей, рассеивающих заряды статического электричества, а также в производстве элементов конструкций для нужд аэрокосмической промышленности [27–29]. В результате развития сферы производства углеродных нанотрубок ученые выдвинули предположение о том, что за счет дальнейшего развития этой сферы в скором времени можно будет разработать способ передачи привлекательных механических, электрических и оптических свойств УНТ с нано- на макроуровень. ПУНТК могут обладать свойствами, которые очень сильно отличаются от свойств исходной полимерной матрицы. Для ученых особенно интересной является возможность использования углеродных нанотрубок в качестве армирующих агентов, поскольку нанотрубки характеризуются высоким значением характеристического отношения и превосходными механическими характеристиками [20].

Ученые исследовали огромное множество нанокompозитов, содержащих углеродные нанотрубки, в которых применялись различные по природе полимерные материалы (в зависимости от того, какие свойства композита ученые намеревались изменять). Так, например, ученые провели ряд исследований по получению нанокompозитов на основе аморфных полимеров, таких как полистирол [30–32], полиметилметакрилат [33–36], жестких полимеров, таких как поли(*пара*-фениленбензобисоксазол) [37], сшитых полимеров, таких как отвержденные эпоксидные смолы [38–40], а также электропроводных полимеров, таких как полианилин и полипирролидон [41–44]. В недавнем прошлом учеными были получены ПУНТК на основе углеродных нанотрубок и частично кристаллизующихся полимеров, таких как изотактический полипропилен (иПП) [45–49], полиэтилен (ПЭ) [50], поливиниловый спирт (ПВС) [51], полиакрилонитрил (ПАН) [52–54], термопластичные полиимиды [55], сопряженные органические полимеры [56], а также на основе термоэластопластов, таких как система на основе полиуретанов [57–59]. За счет проведения неизотермических и изотермических испытаний методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) ученым удалось доказать, что при увеличении содержания углеродных нанотрубок в ПУНТК значения $t_{1/2}$, характерные для композитов, постепенно уменьшаются. Наиболее подробно учеными был изучен процесс кристаллизации нанокompозитов на основе иПП и УНТ. Грэди и его сотрудники в своих работах доказали, что при введении в иПП углеродных нанотрубок увеличивается содержание β -формы полимера, в то время как Ассулин и его сотрудники доказали, что многослойные углеродные нанотрубки (МСУНТ) могут выступать в качестве α -нуклеирующих агентов (т. е. могут увеличивать содержание α -формы полимера) [28, 48]. Келаракис и его сотрудники тщательно изучили процесс кристаллизации композита на основе статистического сополимера этилена и пропилена (СЭП) (84,3 %масс. пропиленовых звеньев) и модифицированных углеродных нановолокон (МУНВ) [47]. Ученые определили, что при введении в иПП МУНВ в массу материала увеличивается содержание α -формы полимера. Кроме того, ученые также доказали тот факт, что растянутые до высокой

степени вытяжки образцы ПУНТК содержат большее количество неориентированных кристаллов, характеризуются более низкой степенью ориентации кристаллов, а также содержат большее количество γ -формы кристаллов, что указывает на то, что в подобных материалах передача нагрузки от полимерной матрицы к МУНВ осуществляется очень эффективно. Чанг и его сотрудники в своей работе доказали, что под действием напряжений в наноккомпозитах на основе изотактического полипропилена и однослойных углеродных нанотрубок образуются кристаллы иПП β -формы [45]. Кроме того, было определено, что за счет введения углеродных нанотрубок (в количестве 1–5 %об.) в некоторые термоэластопласты (в частности, в материал *Morthane*) увеличивается скорость процесса кристаллизации материала под действием напряжений, что позволяет увеличить значение модуля упругости материала в 2–5 раз и повысить его формоустойчивость [57, 59]. Для «нагрева» углеродных нанотрубок учеными использовалось ИК-излучение из ближней области. За счет нагрева частиц наполнителя исследователям удалось повысить подвижность компонентов в точках физической сшивки (взаимодействия) материалов (частично расплавить полимерные кристаллы), и на 50% увеличить значение максимально допустимых напряжений по сравнению с исходным полимером [59].

Уини и его сотрудники исследовали процесс нуклеации полиэтилена под действием однослойных углеродных нанотрубок [60]. Кинетика процесса кристаллизации наноккомпозитов на основе ПЭ и ОСУНТ, полученных в результате смешения компонентов в растворе и последующей коагуляции с образованием соответствующего осадка, была изучена учеными за счет использования уравнения Аврами, с помощью которого исследователям удалось доказать, что поверхности однослойных углеродных нанотрубок могут выступать в качестве центров нуклеации, а следовательно, присутствие нанотрубок в композите позволяет повысить скорость роста кристаллов ПЭ. Кроме того, ученые доказали, что в подобном наноккомпозите происходит двумерный (в плоскости) рост кристаллов, в то время как в исходном ПЭ при таких же условиях осуществляется трехмерный (в пространстве) рост сферолитов. МакНелли и его сотрудники [61] исследовали морфологию и характер распределения многослойных углеродных нанотрубок в наноккомпозитах на основе МСУНТ и ПЭ, переработанных в расплаве, методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), широкоугольной дифракции рентгеновского излучения (ШДРИ) и рамановской спектроскопии. В настоящей главе основное внимание уделяется результатам изучения особенностей процесса кристаллизации полиэтилена в композитах на основе ПЭ и УНТ. В главе будут подробно обсуждаться такие вопросы, как морфология, структура и свойства наноккомпозитов на основе полипропилена и углеродных нанотрубок.

18.2. Испытания

18.2.1. Материалы

Углеродные нанотрубки приобретались учеными по каталогам компаний *Aldrich* и *Carbon Nanotechnologies Inc.* Характеристики использованных в работе материалов представлены в табл. 18.1. Перед применением углеродные нанотрубки подвергались

промывке в 2,4 М азотной кислоте в течение 30 минут. Промытые таким образом углеродные нанотрубки впоследствии центрифугировались, собирались в специальные емкости и высушивались в вакуумной сушилке. Кроме того, по каталогу компании *Aldrich* ученые приобрели также линейный полиэтилен (ПТР = 12 г/10 мин), *n*-пара-ксилол, 1,2-дихлоробензол (ДХБ) и глицерин, которые также использовались при проведении исследований.

Таблица 18.1. Характеристики использованных углеродных нанотрубок

Тип УНТ	Метод синтеза	Производитель/ поставщик	Внешний диаметр, нм	Длина, мкм
ОСУНТ (однослойные углеродные нанотрубки)	КОУВД (конверсия оксида углерода под высоким давлением)	<i>Carbon Nanotechnology Inc.</i>	0,8–1,3	–1
МСУНТ-10 (многослойные углеродные нанотрубки) (материал #406074)	Дуговой разряд	<i>Sigma</i>	5–15	1–10
МСУНТ-25 (многослойные углеродные нанотрубки) (материал #1240XH)	Химическое осаждение из паровой фазы (ХОПФ)	<i>Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.</i>	20–30	0,5–2
УНВ (углеродные нановолокна) (материал PR-19-NHT)	Химическое осаждение из паровой фазы (ХОПФ)	<i>Applied Science Inc.</i>	100–300	30–100

18.2.2. Метод испытаний

Функционализированные углеродные нанотрубки были получены учеными за счет осуществления процесса кристаллизации из раствора, при котором в качестве зародышей кристаллообразования использовались исходные УНТ. При процессах кристаллизации полиэтилена из раствора в качестве растворителей использовались *n*-пара-ксилол и ДХБ. На первой стадии 0,5 мг ПЭ растворяли в 4 г *n*-пара-ксилола при температуре 120 °С. Затем 0,1 мг МСУНТ-10 смешивали с 1 г раствора на основе *n*-пара-ксилола. В течение 2–3 часов компоненты подвергались обработке ультразвуком при температуре 45 °С, после чего наполнитель вводился в раствор ПЭ в *n*-пара-ксилоле. Температура смеси поддерживалась на заранее заданном уровне, соответствующем температуре кристаллизации материала ($T_{кр} = 103$ °С). Продолжительность процесса кристаллизации в работе поддерживалась на уровне 0,5–3 часа. После проведения процесса кристаллизации образец подвергался фильтрованию в изотермических условиях, что позволяло удалить из материала неакристаллизовавшийся материал. При втором виде опытов в процессе кристаллизации ПЭ в качестве растворителя использовался 1,2-дихлоробензол (ДХБ). В этом случае в полимерный материал в качестве наполнителя вводились однослойные углеродные нанотрубки в количестве от 0,01 до 0,1 %масс. Значение $T_{кр}$ в этом случае поддерживалось

на уровне 80–91 °С. Исследования материалов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводились учеными на микроскопе *JEOL-2000 FX* (величина ускоряющего напряжения при анализе составляла 120 кВ). Суспензия наногибридных структур типа «шиш-кебаб» (НГШК) накапливалась на ПЭМ-сетке, покрытой слоем углерода. При исследованиях использовались как непомеченные образцы, так и образцы, помеченные платиной (Pt). Анализ образцов методом СЭМ проводился учеными за счет использования сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией *FEI/Phillips XL30* (величина ускоряющего напряжения при анализе составляла 15 кВ). В этом случае суспензия НГШК накапливалась на предметных стеклах. После испарения растворителя наногибридные структуры типа «шиш-кебаб» в течение 25 с обрабатывались Pt, после чего полученные образцы непосредственно исследовались методом СЭМ. Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводились учеными с использованием прибора *DSC7* компании *Perkin-Elmer*, при исследованиях анализируемые образцы нагревались и охлаждались в заданном диапазоне температур со скоростью 10 °С/мин в атмосфере азота. Перед проведением анализа образцы массой 3,6 мг помещались в герметичные алюминиевые емкости. Температура и тепловой поток калибровались за счет использования стандартных материалов (индий) при различных скоростях охлаждения и нагревания в диапазоне от 5 до 40 °С/мин. Исследования материалов методом термогравиметрического анализа (АТГ) проводились учеными на приборе *TGA 7* компании *Perkin-Elmer* в атмосфере воздуха и азота (N₂) при скорости подачи материала 40 мл/мин. При АТГ примерно 3–6 мг образца нагревалось в диапазоне температур 30–600 °С со скоростью 10 °С/мин.

18.3. Результаты испытаний и их интерпретация

18.3.1. Получение наногибридной структуры типа «шиш-кебаб» наноккомпозита на основе ПЭ и углеродных нанотрубок с методом кристаллизации из раствора

В большинстве работ, в которых исследовались гибридные материалы на основе частично кристаллизующихся полимеров и углеродных нанотрубок, особое внимание уделялось особенностям протекания процессов кристаллизации наноккомпозитов. Следует также отметить, что в исследованиях в полимерные композиты иногда вводились другие углеродные материалы, такие как углеродные волокна (УВ) с диаметром ~10 мкм, что позволяло ученым повысить скорость кристаллизации полимера («транскристаллизация» или «перекристаллизация»). Учеными был исследован целый ряд полимеров, таких как иПП, ПЭ, поли(гексаметилен адипамид) (полиамид-6,6, ПА-6,6), полифениленсульфид (ПФС), полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) и т. д. [62–64]. В случае композитов на основе иПП и углеродных волокон наличие в материале УВ, полученных на основе смол, повышает скорость и плотность образования центров зародышеобразования вдоль всей поверхности волокон, на которых и происходит формирование кристаллов иПП [62]. В результате роста кристаллов центр кристаллизации постоянно перемещается на вновь образованные структуры, в результате чего

кристаллы растут и накапливаются в направлении, перпендикулярном по отношению к оси волокна. Последнее приводит к тому, что рост ламелей и ПП ориентирован в направлении от поверхности волокна к термопластичной матрице, в результате чего на поверхности волокон образуется своеобразный слой перекристаллизованного материала [62]. Именно поэтому учеными был исследован также процесс эпитаксиального роста кристаллов таких полимеров, как ПЭ, ПА-6 и сложные полиэферы, на поверхности графита, при этом при исследованиях ученые использовали все те же методы СТМ и ПЭМ [65, 66]. Анализируя всю представленную информацию, можно прийти к выводу о том, что углеродные нанотрубки могут выступать в качестве эффективных нуклеирующих агентов, существенно повышающих скорость кристаллизации полимеров.

Совсем недавно ученые разработали метод получения композитов путем кристаллизации их из растворов полимеров, и предложили использовать его при исследовании особенностей процессов кристаллизации композитов на основе ПЭ и УНТ. При указанных исследованиях в качестве растворителя ученые использовали *пара*-ксилол, что позволяло им в некоторой степени регулировать процесс кристаллизации из раствора [67]. На рис. 18.2 представлено два микроснимка, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии для образцов полимерных нанокомпозитов. Нанокомпозиты, представленные на снимках, были получены учеными в результате проведения процесса кристаллизации ПЭ на поверхности однослойных углеродных нанотрубок в течение 30 минут при температуре 104°C. Кристаллизация полимера производилась при относительно высоком значении $T_{кр}$, которое превышает значение температуры просветления раствора ПЭ в *пара*-ксилоле. Подобный выбор значения температуры кристаллизации обуславливается тем, что ученые намеревались обеспечить высокую равномерность процесса нуклеации ПЭ, поскольку при таких условиях рост всех кристаллов ПЭ инициируется именно углеродными нанотрубками и осуществляется по гетерогенному механизму нуклеации. Анализируя снимки, можно легко заметить, что в результате процесса углеродные нанотрубки модифицируются дископодобными объектами (показаны стрелками), которые представляют собой монокристаллические ламели ПЭ (вид сбоку). Кристаллическая природа дискообразных объектов была подтверждена учеными за счет проведения ряда экспериментов методами ДСК и ШДРИ. Средний поперечный размер указанных ламелей в анализируемых структурах составил, по оценкам ученых, ~50–80 нм. Интересно также отметить тот факт, что подобные ламели ПЭ располагаются на однослойных углеродных нанотрубках в среднем на расстоянии ~40–50 нм друг от друга. Подобная структура, состоящая из дисков, связанных между собой фибриллами, напоминает классическую структуру кристаллов полимеров типа «шиш-кебаб», которая образуется под действием сдвиговых напряжений. Впервые указанная структура была описана еще в 1960-х гг. Гейлом, Ренекером (которые назвали структуру «изгородью») [67] и Пеннингсом [68]. Кристаллы полимеров со структурой типа «шиш-кебаб» обычно состоят из центральных фибрилл («шиш» или ось) и дискообразных ламелей свернутых полимерных цепочек («кебаб»), которые ориентируются перпендикулярно по отношению к основной оси структуры (рис. 18.3, а). На рис. 18.3, б представлено схематическое изображение структуры, показанной на микроснимке (рис. 18.2).

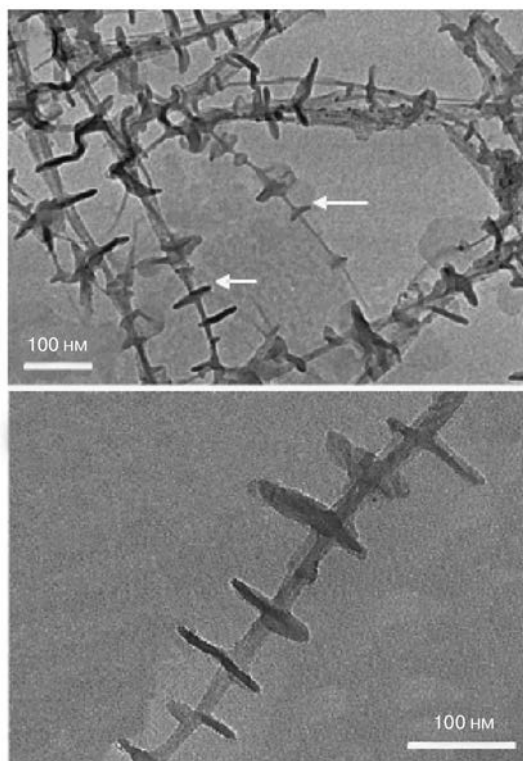


Рис. 18.2. Полученный методом ПЭМ снимок, на котором просматриваются модифицированные однослойные углеродные нанотрубки с периодически располагающимися кристаллическими ламелями ПЭ; указанные структуры были получены учеными в результате проведения процесса кристаллизации ПЭ на поверхности ОСУНТ из его раствора в *пара*-ксилоле при температуре 104°C в течение 0,5 часа (а); концентрация ПЭ и ОСУНТ в растворе составляла 0,01 и 0,002 %масс., соответственно. В наногибридной структуре типа «шиш-кебаб» имеются переплетения однослойных углеродных нанотрубок (б)

Проанализировав рисунок, можно сделать вывод о том, что двум структурам присущи некоторые общие черты: *a* — обе структуры состоят из центральной фибриллярной части (сердцевины), при этом диаметр указанной сердцевины составляет обычно примерно от 1 до нескольких десятков нанометров; *b* — на сердцевинах в обеих указанных структурах располагаются дискообразные монокристаллические ламели, при этом толщина каждой ламели обычно составляет несколько десятков нанометров; *c* — монокристаллические ламели располагаются перпендикулярно по отношению к центральной фибриллярной части; *d* — подобные ламели с определенной периодичностью располагаются на одномерной (1D) сердцевине. Вследствие того что центральная часть (сердцевина, «шиш») в подобной структуре представляет собой углеродную нанотрубку, а дискообразные ламели образуются монокристаллами ПЭ, как это показано на рис. 18.3, б, то подобная новая структура была названа учеными наногибридной структурой типа «шиш-кебаб».

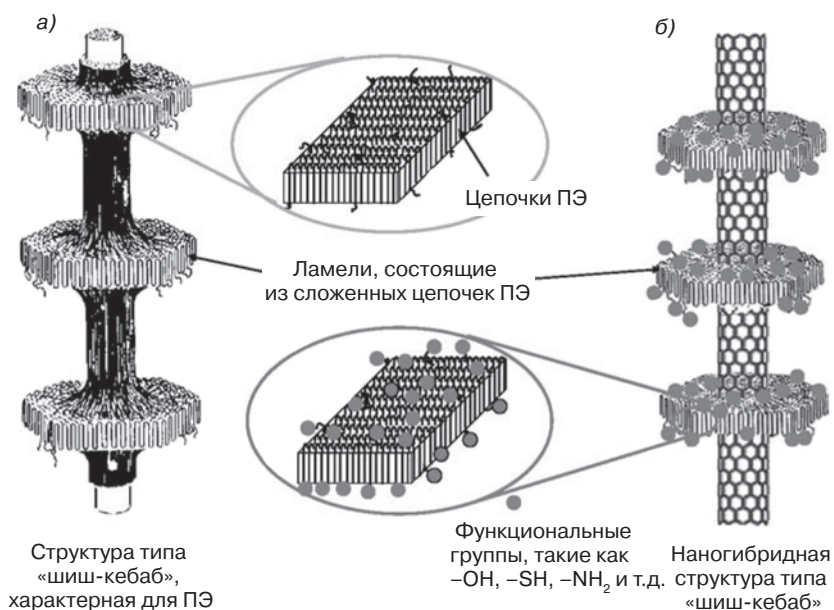


Рис. 18.3. Схематическое изображение кристаллической структуры типа «шиш-кебаб», характерной для полимера (а), а также наногибридной структуры типа «шиш-кебаб», характерной для нанокомпозита на основе ПЭ и УНТ. Периодическое расположение различных функциональных групп может достигаться за счет проведения процесса кристаллизации полимеров с различными концевыми группами, такими как $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ и $-\text{NH}_2$. Подобные концевые группы являются своеобразными «дефектами» полимерных монокристаллов, а поэтому, скорее всего, будут «выдавливаться» на поверхности кристаллов (б). Степень функциональности может в значительной степени регулироваться за счет корректировки размеров кристаллов полимера

Традиционные структуры типа «шиш-кебаб», характерные для полимеров, формируются в растворах или расплавах полимеров под действием больших по величине сдвиговых напряжений. В случае растворов полимеров (например, раствор ПЭ в кислоте концентрацией 5%), на которые действуют растягивающие или сдвиговые напряжения, полимерные цепочки, которые обычно принимают конформацию свернутого клубка, могут в некоторой степени распрямляться, принимая вид плоского зигзага или жесткой палочки [69]. Если длина цепи будет превышать величину критической молекулярной массы (M^*), то распрямленные и растянутые полимерные цепочки могут образовывать скопления (агрегаты или пачки), в результате чего образуются фибриллярные кристаллы с распрямленными цепочками [70]. Остальные полимерные цепочки с конформацией скрученного клубка впоследствии могут кристаллизироваться на поверхности фибриллярных кристаллов в форме периодически сложенных структур, в результате чего и образуется материал с морфологией типа «шиш-кебаб». Распрямленные, вытянутые полимерные цепочки в этом случае выступают в качестве сердцевин («шиш»), а сложенные, упакованные ламели — в качестве дискообразных объектов («кебаб»). В своей работе при осуществлении процесса кристаллизации нанокомпозитов ученые не прикладывали к раствору, содержащему ОСУНТ

и ПЭ, каких-либо растягивающих или сдвиговых напряжений. Однослойные углеродные нанотрубки характеризуются наличием нанопериодической структуры, а поэтому поверхность нуклеации в исследуемой системе является одномерной (1D). Для осуществления процесса кристаллизации полимера на поверхности УНТ и формирования наногибридной структуры типа «шиш-кебаб» к подобным системам не нужно прикладывать дополнительных сдвиговых напряжений, что и было продемонстрировано учеными. Следует также отметить, что некоторые однослойные углеродные нанотрубки присутствовали в системе в форме небольших скоплений (пачек). Это объясняется тем, что ОСУНТ характеризуются относительно плохой растворимостью в *пара*-ксилоле, а поэтому растворитель не может полностью разделить ОСУНТ на отдельные нанотрубки до того момента, как на поверхности этих нанотрубок не начинают кристаллизоваться цепочки полимеров. Таким образом, некоторая часть однослойных углеродных нанотрубок на стадии кристаллизации ПЭ все еще находится в виде агломератов, а поэтому полимер «обволакивает» всю пачку нанотрубок, препятствуя их дальнейшему разделению, т. е. в растворе *пара*-ксилола углеродные нанотрубки могут присутствовать в виде определенных агломератов.

Анализ особенностей наногибридных структур типа «шиш-кебаб» позволяет ученым задумываться о вопросах периодической функционализации углеродных нанотрубок. Периодическая функционализация углеродных нанотрубок является очень перспективной областью для дальнейших исследований, поскольку за счет осуществления подобного модифицирования ученым, возможно, удастся создать одномерные (1D) углеродные нанотрубки с функционализированной, упорядоченной структурой, которые можно будет использовать при изготовлении изделий электрического и оптического назначения. Тем не менее, следует понимать, что вопросы периодической функционализации углеродных нанотрубок являются крайне сложными, поскольку нанотрубки имеют чрезвычайно малые размеры. Пока учеными было проведено и описано слишком малое количество работ по исследованию процессов функционализации УНТ, направленных на изучение особенностей распределения функциональных групп на поверхности углеродных нанотрубок. Уорсли и его сотрудники очень тщательно исследовали структуру углеродных нанотрубок, функционализированных в результате реакции Бингеля [71]. Указанным ученым удалось доказать, что функциональные группы располагаются на поверхностях отдельных нанотрубок довольно упорядоченно, даже в большом масштабе. При функционализации sp^2 -гибридизация атомов углерода решетки нанотрубок превращается в sp^3 -гибридизацию (образуются циклопропановые структуры), в результате чего изменяются и электрические свойства нанотрубок, а также увеличивается ширина запрещенной (энергетической) зоны (в зависимости от степени функционализации). Ученые заявили о том, что им удалось получить снимки отдельных функциональных групп на скоплениях и агломератах нанотрубок с довольно высоким качеством разрешения. По полученным снимкам было выявлено, что периодичность расположения функциональных групп в указанных системах составляет ~4,6 нм. В рассмотренном случае ученым удалось доказать, что функционализация углеродных нанотрубок в условиях кристаллизации полимерных материалов (ФУНТКП) осуществляется с высокой степенью периодичности. Кроме того, по сравнению с ранее описанными методами способ функционализации углеродных нанотрубок в условиях кристаллизации полимерного материала является уникальным и очень перспективным, поскольку:

1) позволяет осуществлять периодическую функционализацию, при этом периодичность может корректироваться в пределах от 20 до 150 нм (в зависимости от требований), в то время как при периодической функционализации по реакции Бингеля периодичность составляет всегда примерно 4,6 нм; 2) подобный тип функционализации по своей природе является нековалентным, а поэтому в результате модифицирования не нарушается целостность нанотрубок; 3) при подобном способе на концах цепочек могут размещаться совершенно различные функциональные группы, которые впоследствии могут вводиться в состав углеродных нанотрубок; 4) степень функционализации может довольно легко регулироваться за счет увеличения размера ламелей, входящих в состав структуры типа «шиш-кебаб».

Для демонстрации общих принципов указанного метода ученые использовали в работе различные типы углеродных нанотрубок. Так, для демонстрации возможностей метода функционализации УНТ ученые успешно использовали многослойные углеродные нанотрубки, синтезированные методами дугового разряда и химического осаждения из паровой фазы (ХОПФ), а также углеродные нановолокна. На первом этапе работы ученые использовали многослойные углеродные нанотрубки, синтезированные методами дугового разряда и химического осаждения из паровой фазы (ХОПФ). Согласно представленной информации, диаметр МСУНТ указанных типов составлял 5–15 нм и 20–30 нм соответственно. Таким образом, в работе указанные нанотрубки обозначались как МСУНТ-10 и МСУНТ-25. На рис. 18.4, а представлены полученные методом ПЭМ микроснимки МСУНТ-10, функционализированных полиэтиленом в результате осуществления процесса кристаллизации из раствора компонентов в *пара*-ксилоле при температуре 103 °С в течение 30 минут и при концентрации ПЭ в растворе 0,01 %мас. Очевидно, что дискообразные монокристаллические ламели ПЭ периодически располагаются вдоль оси нанотрубки и перпендикулярно по отношению к этой оси. В рассматриваемом случае ламели располагаются в среднем на расстоянии примерно 50–70 нм друг от друга, т. е. несколько реже, чем в структурах на основе однослойных углеродных нанотрубок. Диаметр дискообразных ламелей в рассматриваемом случае составляет примерно 50–70 нм. Наногибридные структуры типа «шиш-кебаб» с более равномерным распределением МСУНТ-10 могут получаться в том случае, если при кристаллизации в качестве растворителя использовать ДХБ, однако подобный случай более подробно будет описываться в последующем разделе.

На рис. 18.4, б представлен микроснимок МСУНТ-25, функционализированных молекулами полиэтилена (кристаллизация осуществлялась в *пара*-ксилоле при температуре $T_{кр} = 97^\circ\text{C}$). Используемые в этом случае нанотрубки характеризуются большей степенью кривизны и содержат большее количество дефектов по сравнению с многослойными углеродными нанотрубками, синтезированными методом дугового разряда, а также однослойными углеродными нанотрубками, полученными методом конверсии оксида углерода под высоким давлением (КОУВД). Тем не менее, и в этом случае на микроснимке четко просматривается наногибридная структура типа «шиш-кебаб». Внешний диаметр МСУНТ-25 составляет примерно 30 нм. Дискообразные монокристаллические ламели ПЭ располагаются вдоль оси нанотрубки, однако располагаются они не настолько равномерно, как в случае структуры на основе МСУНТ-10, что, возможно, объясняется тем, что на поверхности МСУНТ-25 имеется достаточно большое количество дефектов и/или относительно низким значением $T_{кр}$. Предполагается, что

одной из причин неравномерности расположения ламелей в наногибридной структуре (в отличие от структуры на основе МСУНТ-10) является то, что МСУНТ-25 характеризуется меньшей степенью упорядоченности слоистой структуры.

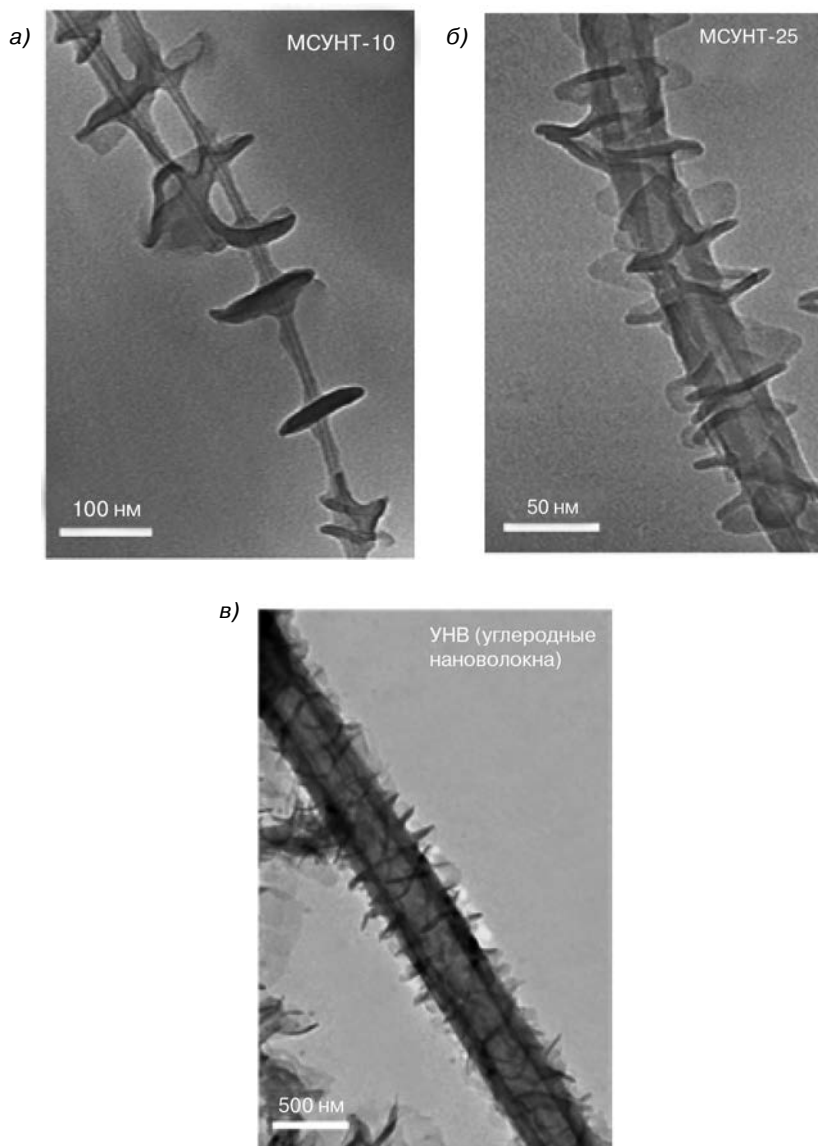


Рис. 18.4. Полученные методом просвечивающей электронной микроскопии снимки наногибридных структур типа «шиш-кебаб», характерных для наноккомпозитов ПЭ/МСУНТ-10 (а), ПЭ/МСУНТ-25 (б) и ПЭ/УНВ (в), полученных в результате осуществления процесса кристаллизации ПЭ на поверхности различных углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон из раствора компонентов в *пара*-ксилоле в течение 0,5 часа при температуре 103, 97 и 97°C соответственно. Концентрация ПЭ и ОСУНТ в растворе составляла 0,01 и 0,002 %масс. соответственно

Для демонстрации потенциала предложенного метода ученые использовали также в работе углеродные нановолокна, которые характеризуются намного большими размерами. Одним из основных преимуществ углеродных нановолокон с практической точки зрения является их относительно низкая стоимость. Внешний диаметр углеродных нановолокон составляет 100–300 нм; внутри нановолокон имеется полость. Их длина составляет примерно 30–100 мкм. На рис. 18.4, в представлен полученный методом ПЭМ снимок наногибридной структуры типа «шиш-кебаб» с ламелями ПЭ, в которой в качестве центральной части используются углеродные нановолокна. Кристаллизация полимера на поверхности нановолокон осуществлялась из раствора компонентов в *пара*-ксилоле при температуре $T_{кр} = 97^{\circ}\text{C}$. Очевидно, что цепочки полиэтилена образуют на центральных углеродных нановолокнах монокристаллические ламели. В этом случае ПЭ ламели имеют достаточно большой размер — их диаметр составляет примерно 500 нм. Проанализировав три представленных снимка, можно прийти к выводу о том, что ПЭ может успешно использоваться при получении наногибридных структур типа «шиш-кебаб» на основе углеродных нанотрубок с диаметром от менее чем 1 нм примерно до 300 нм.

Процесс формирования наногибридной структуры типа «шиш-кебаб» на основе углеродных нанотрубок достаточно интересен. Один из важных и интересных моментов состоит в том, что в наногибридной структуре на основе ПЭ и ОСУНТ цепочки располагаются в ламелях параллельно центральной оси нанотрубок, в результате чего поверхности ламелей ортогонально ориентируются относительно оси нанотрубки. Ученые предположили, что на процесс роста наногибридной структуры типа «шиш-кебаб» могут оказывать влияние два фактора: во-первых — эпитаксиальный рост кристаллов ПЭ на поверхности углеродных нанотрубок. Во-вторых, определенное влияние оказывают также геометрические ограничения, характерные для УНТ. Углеродные нанотрубки характеризуются небольшим диаметром, а поэтому они могут рассматриваться как жесткие макромолекулы, а поэтому полимерные цепочки с большей вероятностью будут располагаться вдоль оси нанотрубок, независимо от особенностей решетки (взаимодействия) между полимерными цепочками и графитовыми пластинами. Подобный механизм зачастую называется «умеренным эпитаксиальным ростом», при котором не требуется образование строго ориентированной кристаллической решетки. Подобный механизм роста кристаллов может проявляться в различных структурах, а скорость роста кристаллов зависит от размера компонентов (рис. 18.5). Обычно значение радиуса инерции, характерное для большинства полимеров, составляет ~10 нм [74]. Поскольку макромолекулы подобного размера могут диффундировать к поверхности нановолокон/нанотрубок и кристаллизоваться на них, то скорость процесса образования кристаллов в значительной степени определяется диаметром нановолокон/нанотрубок. В случае волокон большего диаметра (т. е. углеродные волокна диаметром 10 мкм) поверхность волокон является менее искривленной, поэтому приближенно можно считать, что она является плоской. Основными механизмами роста кристаллов в этом случае являются формирование выпрямленных участков решетки и эпитаксия. В случае волокон меньшего размера ситуация несколько отличается. При увеличении диаметра волокон до значения $R_{инт}$, характерного для полимерной цепочки, внешняя поверхность волокна приобретает «молекулярную кривизну». Подобная искривленная

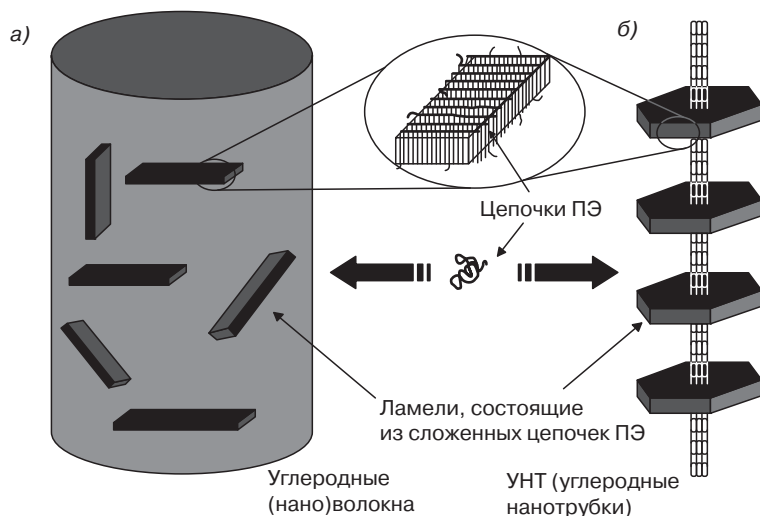


Рис. 18.5. Схематическое изображение предложенного механизма роста кристаллов «умеренная эпитаксия в зависимости от размера нановолокна (нанотрубки)». В случае углеродных нановолокон большего диаметра ламели ПЭ неупорядоченно, случайным образом располагаются (ориентируются) по отношению к поверхности волокон (а), в то время как в случае углеродных нанотрубок меньшего диаметра рост кристаллов осуществляется по механизму умеренной эпитаксии, в результате чего цепочки ПЭ располагаются и ориентируются параллельно по отношению к оси нанотрубок, что приводит к тому, что поверхности ламелей ПЭ ориентируются ортогонально по отношению к оси углеродных нанотрубок (б)

поверхность в значительной степени влияет на стабильность кристаллов, особенно в тех случаях, когда полимерная цепочка и ось волокна не совсем точно ориентируются по отношению друг к другу, что может приводить к образованию искривленных кристаллов и деформированной решетки. Таким образом, в начале процесса кристаллизации полимера на поверхности волокна может наблюдаться две ситуации (для примера используются цепочки ПЭ; для осуществления роста кристаллов по механизму эпитаксии необходимо, чтобы плоскость $\langle 001 \rangle$ цепочек полимера была параллельна плоскости $\langle 2-1-10 \rangle$ графита) [75, 76]: 1) если решетка графитовых пластинок будет ориентироваться таким образом, что плоскость $\langle 2-1-10 \rangle$ будет располагаться параллельно оси углеродных нанотрубок (нанотрубка (n, n)), то геометрические ограничения и ориентация решетки приведут к тому, что цепочки полимера будут располагаться параллельно по отношению к оси углеродных нанотрубок; 2) если плоскость $\langle 2-1-10 \rangle$ не будет располагаться параллельно оси нанотрубок (нанотрубка (n, m) , $n \neq m$), то геометрические ограничения будут влиять на особенности ориентации решетки (или наоборот), что будет определять характер ориентации цепочек в формирующейся структуре. В том случае, если при уменьшении диаметра волокна в большей степени начинают проявляться геометрические ограничения, то можно предположить, что при уменьшении диаметра углеродных нанотрубок наиболее существенное влияние на характер расположения полимерных цепочек будут оказывать именно геометрические ограничения, а следовательно, полимерные цепочки

будут располагаться в структуре строго параллельно оси нанотрубок, вне зависимости от хиральности УНТ. Вследствие этого в рассматриваемом случае кристаллические ламели («кебаб») будут располагаться перпендикулярно по отношению к оси углеродных нанотрубок и будут характеризоваться ортогональной ориентацией. В случае углеродных нановолокон большего диаметра геометрические ограничения проявляются в меньшей степени, а поэтому основное влияние на характер расположения полимерных цепочек будет оказывать ориентация решетки в структуре нанотрубок (нановолокон). Поскольку в углеродных нановолокнах графитовые пластинки могут ориентироваться различным образом, то рост кристаллов полимера будет осуществляться, в основном, по механизму эпитаксии, а следовательно, кристаллы и ламели полимера не всегда будут ориентироваться перпендикулярно по отношению к оси нановолокна.

Для подтверждения подобной гипотезы ученые проанализировали образцы ПЭМ и СЭМ методами, что позволило им более точно проанализировать особенности ориентации ламелей на поверхности углеродных нанотрубок или нановолокон. На рис. 18.2 показано, что ламели ПЭ располагаются перпендикулярно по отношению к оси однослойных углеродных нанотрубок, что указывает на то, что цепочки полимеров ориентируются параллельно по отношению к оси нанотрубок. Для сравнения, на рис. 18.6 представлен микроснимок наногибридной структуры типа «шиш-кебаб» для композита на основе углеродных волокон и ПЭ, полученный методом сканирующей электронной микроскопии. Проанализировав изображение, можно отметить, что ламели ПЭ в подобной структуре ориентируются в различных направлениях: ламели могут располагаться параллельно, перпендикулярно или под наклоном по отношению к оси нановолокон. Подобная ориентация ламелей указывает на то, что вследствие относительно большого диаметра волокон (100–300 нм) существенно снижается кривизна внешней поверхности УНВ, в частности, по сравнению с радиусом инерции макромолекул ПЭ, в результате чего кристаллизация полимера на поверхности углеродных нановолокон осуществляется, в основном, по механизму эпитаксии решетки. Таким образом, методом сканирующей электронной микроскопии было доказано, что механизм кристаллизации полимера на частицах нанотрубок/нановолокон зависит от их размера.

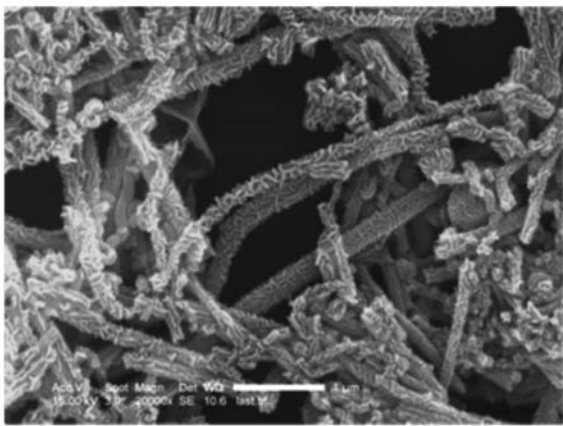


Рис. 18.6. Полученный методом СЭМ снимок углеродных нановолокон, периодически функционализированных цепочками ПЭ, полученных в результате осуществления процесса кристаллизации ПЭ на поверхности УНВ при температуре 97 °С в течение 0,5 ч из раствора компонентов в *пара*-ксилоле. Можно легко заметить, что ламели ПЭ неупорядоченно ориентируются на поверхности углеродных нановолокон. Концентрация ПЭ и УНВ в растворе составляла 0,01 и 0,002 %масс. соответственно

18.3.2. Получение наногибридной структуры типа «шиш-кебаб» наноккомпозита на основе ПЭ и углеродных нанотрубок методом осаждения из паровой фазы

В настоящей главе уже обсуждались различные аспекты трехмерной (3D) наногибридной структуры типа «шиш-кебаб», которая является идеальным армирующим материалом и может использоваться при получении наноккомпозитов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Однако при получении различного рода наноструктур желательно использовать материалы с двумерной (2D) наноструктурой. Для получения двумерной наногибридной структуры типа «шиш-кебаб» в недавнем прошлом ученые предложили использовать метод физического осаждения из паровой фазы (ФОПФ). Небольшая капля раствора ОСУНТ в ДХБ на первой стадии процесса помещается на покрывное стекло (на которое предварительно был нанесен слой углерода) или на ПЭМ-сетку методом центрифугирования. Центрифугирование осуществлялось в течение 60 с при скорости вращения 3000 об./мин. Подобные ОСУНТ, нанесенные на ПЭМ-сетку или на покрывное стекло с защитным слоем углерода, на следующей стадии процесса обрабатываются и покрываются парами ПЭ за счет использования метода физического осаждения парок [77]. На рис. 18.7 представлен микроснимок нанесенной на сетку ПЭ пленки, полученный методом ПЭМ. Для улучшения контрастности изображения образец материала был помечен тонким слоем Pt/Pd. Проанализировав микроснимок, можно легко заметить, что в субстрате имеется множество мелких «островков» со средним размером ~10 нм (размер этих островков был определен по углу затенения; указанные значения подтверждаются также результатами экспериментов, проведенных с использованием метода атомной силовой микроскопии (АСМ), которые будут более подробно обсуждаться в следующем разделе).

Интересно отметить, что на снимке имеется достаточно большое количество игольчатых объектов (помечены стрелками). При тщательном анализе изображения можно сделать вывод о том, что подобные игольчатые объекты представляют собой однослойные углеродные нанотрубки (или скопления ОСУНТ), модифицированные цепочками ПЭ: ОСУНТ формируют основное «тело» (сердцевину) подобных объектов, а цепочки ПЭ образуют «иголки». Подобные «иголки» представляют собой объекты длиной примерно 120 нм и шириной приблизительно 10 нм. В отличие от других «островков» ПЭ, образованных на поверхности углеродной пленки, «игольчатые» структуры полиэтилена, присоединенные к однослойным углеродным нанотрубкам, ориентируются по отношению к оси нанотрубок более равномерно — длинная сторона таких объектов располагается перпендикулярно по отношению к осям ОСУНТ. Подобная специфическая морфология напоминает наногибридную структуру типа «шиш-кебаб», которая более подробно описывалась ранее. Однако между указанными структурами имеются и существенные различия. Одно из различий состоит в том, что наногибридные структуры типа «шиш-кебаб», образованные в результате процесса кристаллизации из раствора являются трехмерными (3D), в то время как структуры, полученные в результате осаждения из паровой фазы, т. е. гибридные игольчатые структуры, являются двумерными, поскольку входящие в их состав объекты — иголки ПЭ и однослойные углеродные нанотрубки — по своей природе одномерные (1D) объекты. Таким образом, ученые назвали подобную уникальную структуру двумерной наногибридной структурой типа «шиш-кебаб» (2D). В подобной структуре центральная часть (шиш) формируется углеродными нанотрубками, в то время как «иголки» ПЭ формируют перемычки (кебаб).

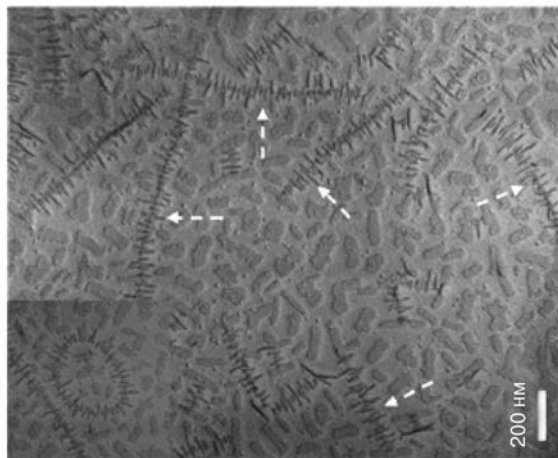


Рис. 18.7. Полученные методом ПЭМ однослойные углеродные нанотрубки, модифицированные цепочками ПЭ. Стрелками показаны двумерные (2D) «наноигольчатые» структуры, которые были названы учеными двумерными наногибридными структурами типа «шиш-кебаб». Центральная часть или тело игольчатой структуры (шиш) формируется однослойными углеродными нанотрубками, в то время как «иголочки» ПЭ формируют перемины (кебаб). Кристаллические «иголочки» полиэтилена располагаются перпендикулярно по отношению к осям однослойных углеродных нанотрубок. На вставке (внизу слева) представлена «нанопепочка», образованная замкнутой цепочкой однослойной углеродной нанотрубки, модифицированной макромолекулами ПЭ. Следует отметить, что даже в этой структуре «иголочки» ПЭ располагаются перпендикулярно по отношению к оси нанотрубок

Ученые очень заинтересовались механизмом образования подобных двумерных наногибридных структур типа «шиш-кебаб». При физическом осаждении из паровой фазы в течение процесса нагревания в условиях вакуума (обычно 10^{-4} – 10^{-5} торр) наблюдается процесс разделения цепочек ПЭ, а образующиеся при этом пары состоят из материала с молекулярной массой (M_w) примерно 1300 г/моль [78, 79]. При осаждении частиц на твердую поверхность подобные олигомерные молекулы ПЭ подвергаются кристаллизации, в результате чего образуются ранее упомянутые «игольчатые» объекты, которые представляют собой кристаллы на основе распрямленных цепочек ПЭ, в которых оси цепочек ориентируются перпендикулярно по отношению к длинной оси «иголки». Ширина каждой «иголки» ПЭ составляет примерно 10 нм, т. е. молекулярная масса цепочки полимера составляет ~1300 г/моль. Цепочки полимера располагаются в подобных структурах в виде распрямленных молекул. Важнее всего, что подобные кристаллические «иголочки» ПЭ периодически располагаются на отдельных однослойных углеродных нанотрубках и размещаются друг от друга на расстоянии $\sim 37,4 \pm 7,9$ нм. Несмотря на то что некоторые «иголочки» располагаются немного под наклоном по отношению к оси нанотрубок, большинство из них все же ориентируются перпендикулярно по отношению к оси ОСУНТ. На вставке, представленной на рис. 18.7 (снизу слева), представлен полученный методом ПЭМ снимок «нанопепочки», образованной замкнутой однослойной углеродной нанотрубкой, модифицированной макромолекулами ПЭ. И хотя ОСУНТ

характеризуются эллиптической формой (большая ось эллипса составляет ~200 нм, а меньшая ось — ~110 нм), на замкнутой цепочке однослойной углеродной нанотрубки могут образовывать «игольчатые» кристаллы ПЭ, при этом располагаются эти «иголки», чаще всего, перпендикулярно по отношению к осям ОСУНТ. Предполагается, что предложенный метод физического осаждения из паровой фазы может в некоторой степени корректироваться и использоваться для получения структур на основе сложных скоплений УНТ, при этом «иголки» ПЭ в образующихся структурах обычно ориентируются в соответствии с ориентацией оси углеродных нанотрубок.

Параметры двумерной наногибридной структуры типа «шиш-кебаб» могут быть определены методом АСМ. На рис. 18.8 представлены микроснимки, полученные методом АСМ, на которых изображены однослойные углеродные нанотрубки, модифицированные цепочками ПЭ. Проанализировав снимки с масштабом 5 мкм (а) и 2,5 мкм (б), можно сделать вывод о том, что поверхность однослойных углеродных нанотрубок, модифицированных цепочками ПЭ, является плоской. Модифицирование УНТ цепочками ПЭ происходит достаточно равномерно — все нанотрубки модифицируются кристаллическими «иголками» ПЭ. На рис. 18.8, в, г и д представлены микроснимки с масштабом 1 мкм. На указанных снимках представлена высота, амплитуда структур, а также вид сверху на указанные структуры соответственно. «Иголки» ПЭ довольно равномерно располагаются вдоль всей длины ОСУНТ. На рис. 18.8, д представлен профиль высот структур вдоль длины однослойных углеродных нанотрубок, определенный методом АСМ. Среднее значение высоты структур, измеренное этим методом в трех различных точках вдоль длины однослойных углеродных нанотрубок, модифицированных цепочками ПЭ (на рис. 18.8, д и е указаны зелеными, красными и белыми стрелками), составляет 12,4 нм, в то время как размер исходных ОСУНТ составляет ~2,4 нм. Относительно большое значение диаметра указывает на то, что в массе материала образуются небольшие скопления однослойных углеродных нанотрубок (в каждой пачке содержится 2–4 ОСУНТ), что не является таким уж удивительным, поскольку процесс агрегации нанотрубок в указанном случае определяется степенью проникновения растворителя (ДХБ) в однослойные углеродные нанотрубки (в более концентрированных растворах могут содержаться более крупные скопления, состоящие из большего количества отдельных нанотрубок). Двумерная наногибридная структура типа «шиш-кебаб» может также формироваться и на отдельных однослойных углеродных нанотрубках (рис. 18.8, в). В результате определения методом АСМ высоты профиля было выявлено, что диаметр нанотрубки составляет ~1,2 нм, т. е. в материале не происходит образования скоплений нанотрубок. Таким образом, можно сделать вывод о том, что образование двумерной наногибридной структуры типа «шиш-кебаб» несущественно влияет на возможность образования агрегатов (скоплений) однослойных углеродных нанотрубок. На всех указанных снимках представлены «игольчатые» структуры ПЭ, образованные на вершинах указанных однослойных углеродных нанотрубок (скоплений нанотрубок) и ортогонально ориентированные по отношению к оси нанотрубок.

Ориентация «иголок» ПЭ, полученных методом ФОПФ, использовалась учеными в качестве маркера при определении направления, в котором складываются цепочки полимера и формируются монокристаллы полимера [78, 80, 81]. В рассматриваемом случае «иголки» ориентируются ортогонально по отношению к оси нанотрубок, означая, что большая часть олигомерных цепочек ПЭ располагается параллельно по

отношению к поверхности углеродных нанотрубок. Как было заявлено ранее, в описываемом исследовании использовались однослойные углеродные нанотрубки, полученные методом конверсии оксида углерода под высоким давлением (КОУВД), которые могут иметь различные хиральные конфигурации [82, 83], а поскольку цепочки ПЭ в исследованных структурах ориентируются достаточно равномерно, то ученые сделали вывод о том, что эпитаксия не является основным фактором, который

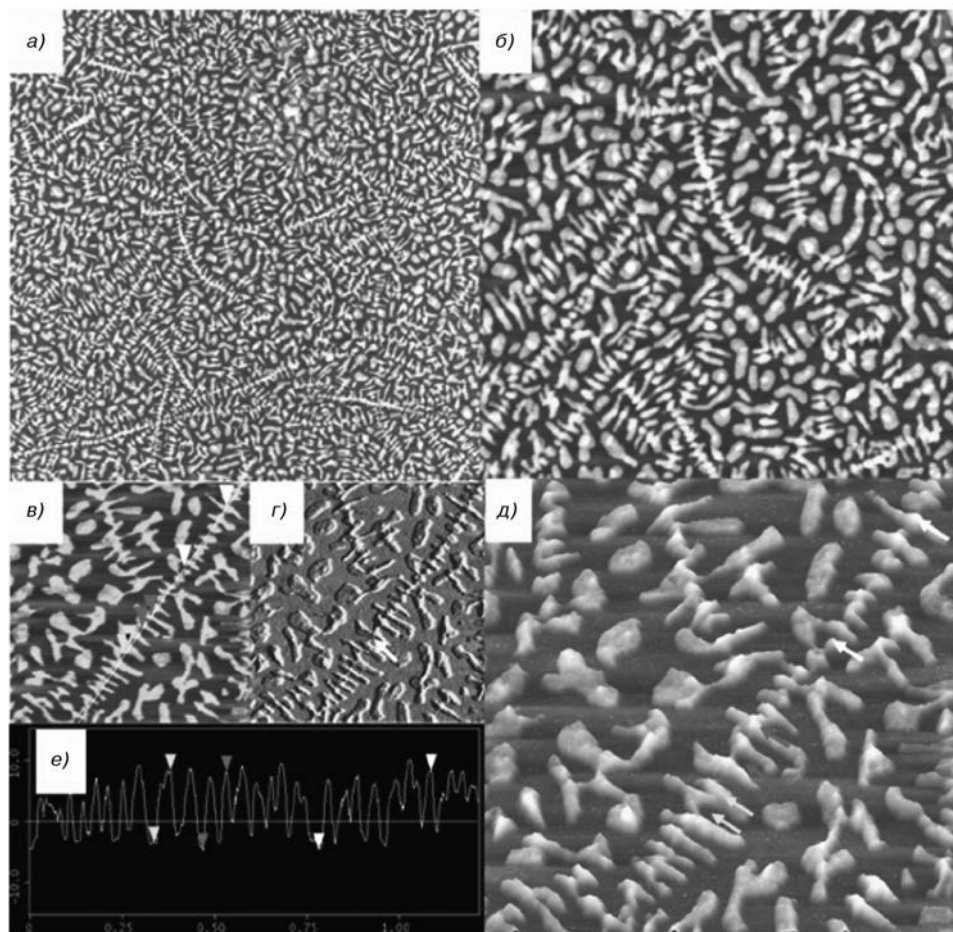


Рис. 18.8. Микроснимки однослойных углеродных нанотрубок, модифицированных цепочками ПЭ, полученные методом АСМ: а и б — снимки высоты структур с масштабом 5 и 2,5 мкм соответственно; в, г, и д — снимки высоты, амплитуды структур, а также вид сверху на структуры с масштабом 1 мкм соответственно; е — высота профиля двумерной наногибридной структуры типа «шиш-кебаб» вдоль длины однослойных углеродных нанотрубок

определяет особенности ориентации ПЭ в структуре. Подобное явление можно объяснить также небольшим диаметром однослойных углеродных нанотрубок: вследствие

того что углеродные нанотрубки характеризуются небольшим значением диаметра, то можно выделить два фактора, которые могут влиять на особенности ориентации цепочек ПЭ — эпитаксия и геометрические ограничения. Эпитаксия наблюдается в том случае, если плоскости $\langle 001 \rangle_{\text{ПЭ}}$ и $\langle 2-1-10 \rangle_{\text{графит}}$ ориентируются параллельно друг другу. Углеродные нанотрубки с различной степенью хиральности в результате осуществления эпитаксии цепочки ПЭ могут ориентироваться различным образом (располагаться параллельно или под углом по отношению к оси нанотрубки). Однако вследствие того, что ОСУНТ характеризуются чрезвычайно низкими значениями диаметра, а следовательно, поверхность нанотрубок является очень искривленной, то согласно геометрическим ограничениям цепочки ПЭ должны располагаться параллельно по отношению к оси однослойных углеродных нанотрубок, независимо от степени хиральности нанотрубок [84]. Учитывая то, что ОСУНТ и «иголки» ПЭ ориентируются всегда ортогонально по отношению друг к другу, можно предположить, что основным фактором, который определяет ориентацию цепочек ПЭ в структуре, являются геометрические ограничения. Поскольку для роста кристаллов в рассматриваемом случае не требуется идеальное строение цепочки, то ученые назвали подобный механизм роста кристаллов «умеренной эпитаксией». На рис. 18.9 представлено схематическое изображение двумерной наногибридной структуры типа «шиш-кебаб». В случае однослойных углеродных нанотрубок типа кресла с ручками, зигзага, а также хиральных нанотрубок плоскости $\langle 001 \rangle_{\text{ПЭ}}$ или цепочки ПЭ всегда ориентируются параллельно по отношению к осям нанотрубок.

Вследствие того что «иголки» в двумерных наногибридных структурах типа «шиш-кебаб» представляют собой кристаллы на основе олигомерных цепочек ПЭ, процесс формирования подобных структур включает в себя две стадии. На первой стадии частично деструктурированные олигомерные цепочки ПЭ ($M_w \sim 1300$ г/моль) осаждаются на твердой поверхности, в результате чего на поверхности субстрата образуется тонкий слой полимера. На этой стадии олигомерные цепочки ПЭ равномерно покрывают поверхность субстрата не зависимо от химического строения этой поверхности. На второй стадии подобные олигомеры самоорганизуются, в результате чего образуются монокристаллы. Если в качестве субстрата используется аморфный углерод, то при формировании кристаллы ПЭ ориентируются случайным образом. Однако в случае углеродных нанотрубок последние могут выступать в качестве нуклеирующих участков. Нуклеирующие участки (зародыши кристаллов) образуются на поверхности углеродных нанотрубок, при этом олигомерные цепочки ПЭ постепенно диффундируют к подобным участкам и кристаллизуются на них. Особенности ориентации нуклеирующих участков определяют характеристики окончательной ортогональной ориентации «иголок» ПЭ по отношению к оси углеродных нанотрубок. Таким образом, на второй стадии осуществляется процесс поверхностной диффузии и кристаллизации.

Для подтверждения высказанной гипотезы о двухступенчатом процессе формирования ученые планировали эксперимент таким образом, чтобы разделить эти две стадии во времени, при этом использовали при получении соответствующих структур метод ФОПФ, а в качестве субстрата применяли углеродную сетку *lacey*. Подобная углеродная сетка состоит из «разорванной» аморфной углеродной пленки с большим количеством «отверстий» ($\sim 3\text{--}5$ мкм), что позволяет использовать ее при проведении исследований методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР).

При модифицировании углеродных нанотрубок, нанесенных на углеродную сетку *lacey*, молекулами ПЭ, некоторые нанотрубки могут отделяться от твердой поверхности в области «отверстий», а поэтому олигомерные цепочки ПЭ теряют возможность диффундировать к поверхности подобных цепочек и образовывать в дальнейшем монокристаллы.

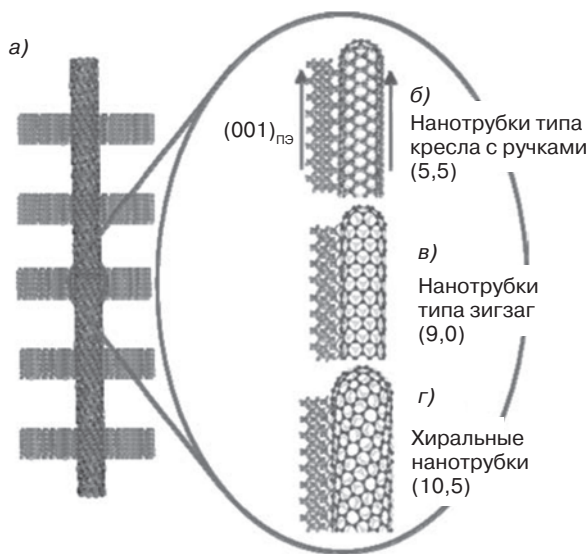


Рис. 18.9. Схематическое представление двумерной наногибридной структуры типа «шиш-кебаб» (a); Однослойные углеродные нанотрубки формируют центральную часть (шиш). ПЭ формирует монокристаллы с растянутыми, распрявленными цепочками. Оси цепочек ПЭ располагаются перпендикулярно по отношению к кристаллическим «иголкам» ПЭ, а также параллельно осям однослойных углеродных нанотрубок; б, в и г — ориентация цепочек ПЭ по отношению к углеродным нанотрубкам с различной степенью хиральности. Вне зависимости от типа нанотрубок (кресла с ручками (б), зигзаг (в) или хиральные нанотрубки (г)), цепочки ПЭ всегда располагаются параллельно по отношению к оси УНТ, т. е. предполагается, что рост кристаллов осуществляется по механизму «умеренной эпитаксии»

Таким образом, все нанотрубки, которые отделяются от твердой поверхности субстрата в области «отверстий» углеродной сетки *lacey*, не могут участвовать в образовании двумерной наногибридной структуры типа «шиш-кебаб». Действительно, двумерные наногибридные структуры типа «шиш-кебаб» не образуются в области «отверстий» сетки. На рис. 18.10 представлен микроснимок подобной многослойной углеродной нанотрубки, полученный методом ПЭМВР. Стенка указанной МСУНТ образована тремя слоями графеновых пластинок. Кроме того, на снимке можно заметить, что на поверхности УНТ имеется защитный слой ПЭ (на рисунке указан стрелками). Слой ПЭ является непрерывным. Средняя толщина этого слоя составляет примерно ~1–2 нм. Ученые предполагают, что подобное непрерывное полиэтиленовое покрытие образуется в самом начале процесса физического осаждения из паровой фазы (стадия 1). При отделении УНТ от твердой поверхности субстрата олигомерные цепочки

ПЭ теряют возможность диффундировать к поверхности этих нанотрубок, в результате чего рост кристаллов на поверхностях подобных УНТ полностью прекращается. С другой стороны, олигомерные цепочки УНТ, адсорбированные на поверхности УНТ на первых стадиях процесса, не имеют возможности отделяться и диффундировать от поверхности подобных нанотрубок в массу материала. Поэтому на представленном снимке изображается некое промежуточное состояние материала, в котором протекает процесс формирования двумерной наногибридной структуры. Тем не менее, на непрерывных пленочных участках углеродной сетки может протекать и вторая стадия процесса формирования структуры. На вставке к рис. 18.10 представлена образованная двумерная наногибридная структура типа «шиш-кебаб». Таким образом, ученым удалось подтвердить, что процесс образования наногибридных структур осуществляется по двухстадийному механизму.

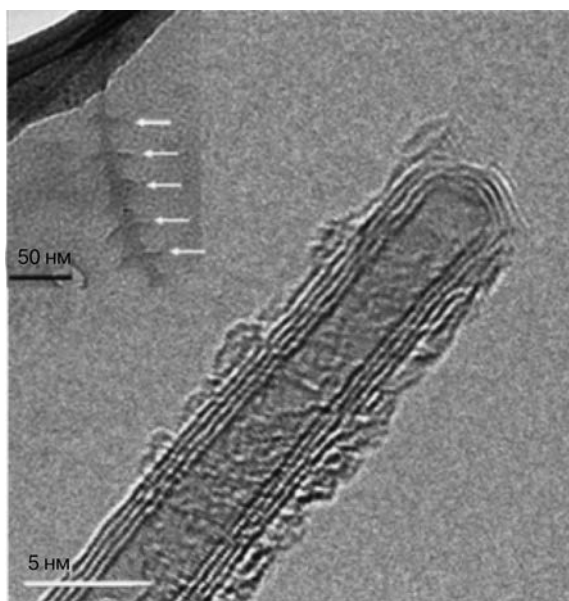


Рис. 18.10. Микроснимок AD-МСУНТ, модифицированной цепочками ПЭ, полученный методом ПЭМВР. Представленная на снимке многослойная углеродная нанотрубка размещается в области «отверстия» углеродной сетки *laseu*. На снимке представлено некое промежуточное состояние материала, в котором протекает процесс модифицирования нанотрубок цепочками ПЭ. Тонкий слой молекул ПЭ осаждается на поверхности многослойных углеродных нанотрубок. На поверхности УНТ не образуются кристаллы ПЭ, поскольку в области «отверстий» МСУНТ отделяются от твердой поверхности субстрата; в результате всех изменений существенно усложняется диффузия олигомерных цепочек ПЭ к поверхности УНТ. На вставке (вверху слева) представлен полученный методом ПЭМ снимок AD-МСУНТ, модифицированной цепочками ПЭ, которая располагается на непрерывной области углеродной пленки. Белые стрелки указывают на кристаллы ПЭ

18.3.3. Наноккомпозиты на основе ПЭ и углеродных нанотрубок

Однослойные (ОСУНТ) и многослойные (МСУНТ) углеродные нанотрубки использовались учеными для получения наноккомпозитов с улучшенными эксплуатационными характеристиками и минимальным содержанием УНТ в полимерной матрице. Несмотря на многие попытки ученых, при получении наноккомпозитов на основе полимеров и углеродных нанотрубок может возникать ряд проблем. Основная из проблем состоит в том, что углеродные нанотрубки могут образовывать скопления или агломераты, что затрудняет процесс разделения агломератов на отдельные нанотрубки, а также распределение полученных нанотрубок в полимерной матрице. Ученые разработали ряд методов модифицирования поверхности углеродных нанотрубок, с помощью которых можно изменить степень взаимодействия между отдельными нанотрубками и повысить их совместимость с полимерной матрицей [85–92], а также ряд методов переработки полимерных наноккомпозитов, с помощью которых можно повысить равномерность распределения УНТ в полимерной матрице [60, 61, 93–97]. К таким методам можно отнести:

1. Смешение углеродных нанотрубок и полимерных материалов в расплаве [61, 93, 94].
2. Смешение в растворе углеродных нанотрубок и растворенных полимерных материалов [60, 92, 95, 96].
3. Процесс полимеризации мономера в частичках наполнителя (углеродных нанотрубок) [98, 99].

При процессе смешения в расплаве используются достаточно высокие температуры и значительные сдвиговые усилия. Подобный процесс осуществляется в обычном или компаундирующем (смесительном) экструдере, что позволяет довольно равномерно перемешивать и распределять углеродные нанотрубки по всему объему полимерной матрицы. При методе смешения в растворе осуществляется распределение углеродных нанотрубок в подходящем растворителе за счет воздействия на них ультразвуком, смешение полученной системы с раствором полимера, а также осаждение полученной системы с целью формирования определенного наноккомпозита. При методе смешения с одновременной полимеризацией углеродные нанотрубки первоначально распределяются в растворителе в присутствии поверхностно-активных веществ, после чего осуществляется процесс полимеризации мономера.

Метод смешения полимеров и углеродных нанотрубок в растворе использовался учеными в связи с тем, что он позволяет улучшить степень эксфолиирования углеродных нанотрубок по сравнению с методом смешения в расплаве. Кроме того, ученые использовали три типа исходных материалов: исходные углеродные нанотрубки и углеродные нанотрубки, модифицированные монокристаллами ПЭ (ПЭ НГШК), из которых были получены полимерные наноккомпозиты СО-ПУНТК (приставка СО означает процесс соосаждения) и Н-ПУНТК (приставка Н означает НГШК), соответственно. На рис. 18.11 представлены снимки, полученные с использованием микроскопа с поляризованным светом для образцов СО-ПУНТК и Н-ПУНТК, как на основе однослойных (ОСУНТ), так и на основе многослойных (МСУНТ) углеродных нанотрубок. Образцы материалов помещались между двумя предметными стеклами, спрессовывались в расплавленном состоянии при температуре 190 °С, а затем довольно быстро охлаждались до температуры 110 °С, после чего и производились

непосредственные исследования. Проанализировав представленные снимки, становится очевидным, что: 1) углеродные нанотрубки равномерно распределяются в ПЭ матрице, при этом в полимере практически отсутствуют агломераты крупных размеров, что указывает на то, что метод смешения в растворе позволяет намного качественнее распределить углеродные нанотрубки в массе полимера по сравнению с методом смешения в расплаве; 2) сферолиты ПЭ не наблюдаются ни на одном снимке; подобная ситуация характерна для кристаллических ПУНТК, поскольку углеродные нанотрубки (как и другие неорганические наполнители, такие как наноглина) существенно ограничивают рост кристаллов ПЭ, а следовательно и минимизируют возможность образования сферолитов. Однако кристаллическая природа ПУНТК подтверждается большим значением коэффициента двойного лучепреломления.

Более подробно морфология полимерных наноккомпозитов на основе углеродных нанотрубок была изучена учеными за счет исследования материалов методом СЭМ; примеры микроснимков материалов представлены на рис. 18.12. Следует отметить, что представленные на снимках образцы не подвергались спрессовыванию в расплавленном состоянии. На рис. 18.11, *а* представлен пример микроснимка, полученного для образца композита СО-ПУНТК. На снимке четко просматриваются скругленные агрегаты ПЭ, которые образуются в системе за счет осуществления процесса осаждения или разделения фаз. Сферические частицы ПЭ имеют достаточно грубую поверхность; внутри осажденных сфер образуются небольшие ламели. Ламели в каждой сферической частице достаточно плотно упаковываются. Средний размер сферических частиц составляет ~2–3 мкм. Следует отметить, что подобные сферические частицы напоминают «глобулы» ПЭ, которые описали Гарбер и Гейл в своих работах, в которых ученые осуществляли резкое охлаждение раствора ПЭ (марка *Marlex 6050*) в ксилоле (концентрация раствора 0,05%) до температуры 86 и 70 °С.

Ученые предположили, что образование подобных глобул происходит вследствие осуществления процесса разделения фаз, который наблюдается при резком охлаждении образцов материалов [100]. На представленных микроснимках довольно трудно заметить углеродные нанотрубки, что указывает на то, что высокая скорость процесса осаждения является причиной высокого значения скорости разделения фаз в ПЭ при осаждении его из раствора. В материале в этом случае образуются микросферы, в результате чего углеродные нанотрубки могут находиться внутри этих сферических полиэтиленовых частиц. На рис. 18.12, *б* и *в* представлены микроснимки образцов наноккомпозитов Н-ПУНТК, в которых содержится 0,1% углеродных нанотрубок.

На рис. 18.12, *б* представлен микроснимок образца наноккомпозита, полученного на основе ОСУНТ, в то время как на рис. 18.12, *в* — микроснимок ПУНТК, полученного на основе МСУНТ. Морфология указанных композитов значительно отличается от морфологии СО-ПУНТК. Углеродные нанотрубки покрываются слоем монокристаллов ПЭ. Несмотря на то что углеродные нанотрубки на микроснимке непосредственно не видны, очевидно, что в Н-ПУНТК ламели ПЭ образуются на поверхности УНТ. Пунктирные линии, представленные на рис. 18.12, *б*, указывают на ориентацию углеродных нанотрубок. На снимке можно заметить что монокристаллические ламели ПЭ располагаются перпендикулярно или под углом по отношению к оси нанотрубок. На рис. 18.12, *б* и *в* можно наблюдать результаты чрезмерного роста кристаллов при формировании наногибридной структуры типа «шиш-кеаб».

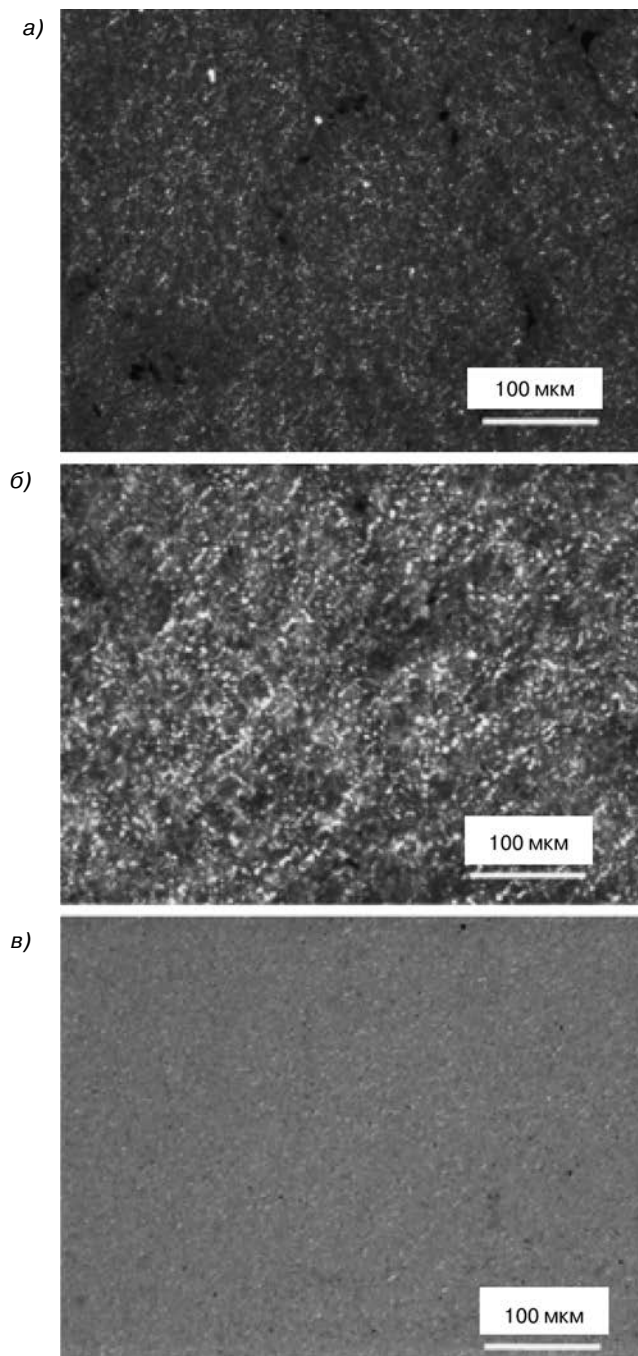


Рис. 18.11. Микроснимок, полученный с помощью микроскопа с поляризованным светом для полимерных нанокомпозитов на основе ПЭ и УНТ: а — СО-ПУНТК на основе ОСУНТ (0,5%); б — Н-ПУНТК на основе ОСУНТ (0,25%); в — Н-ПУНТК на основе МСУНТ (0,25%)

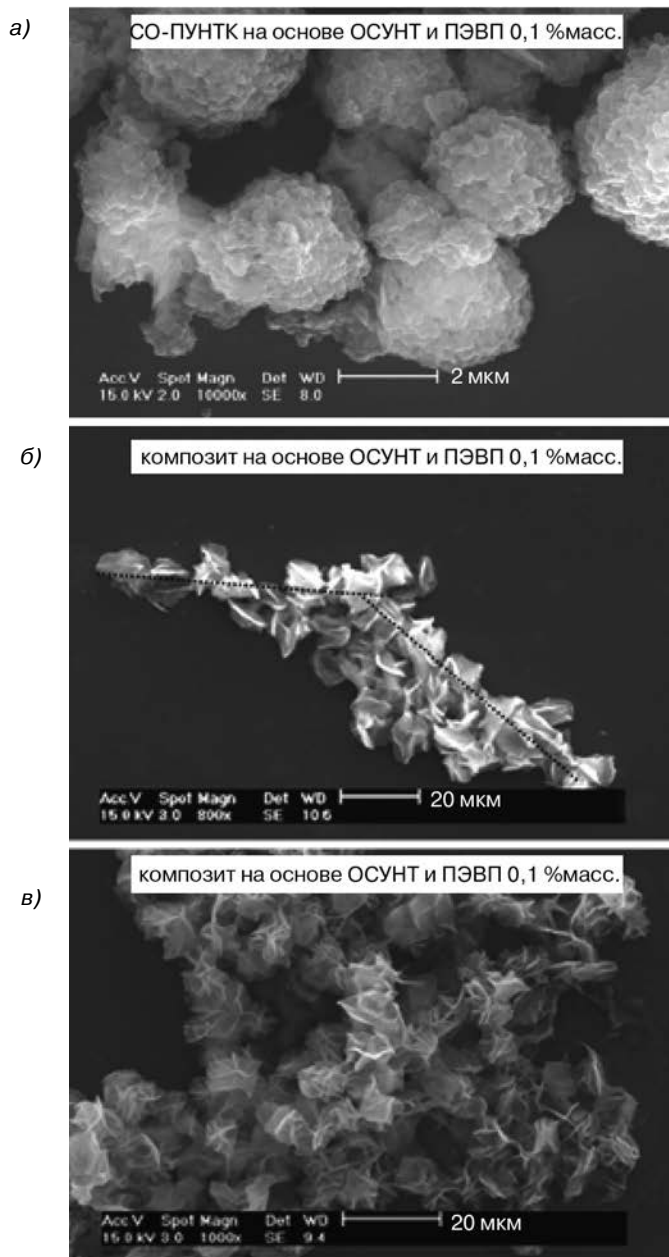


Рис. 18.12. Микроснимок, полученный методом СЭМ для полимерных нанокomпозитов на основе ПЭ и УНТ: а — СО-ПУНТК на основе ОСУНТ (0,1%); б — Н-ПУНТК на основе ОСУНТ (0,1%); в — Н-ПУНТК на основе МСУНТ (0,1%)

Особенности неізотермического процесса кристаллизации ПЭ и нанокомпозитов на основе ПЭ и УНТ были изучены учеными методом дифференциальной сканирующей калориметрии. ПЭ, СО-ПУНТК и Н-ПУНТК при испытаниях охлаждались от 200 до 30 °С со скоростью 10 °С/мин и нагревались с такой же скоростью; результаты испытаний представлены на рис. 18.13, а значения параметров ($T_{\text{нач}}$, $T_{\text{пик}}$, $\Delta H_{\text{пл}}$ и степень кристалличности) перечислены в табл. 18.2 и 18.3. Характер кривых охлаждения указывает на то, что исходный ПЭ кристаллизуется при температуре 110,8 °С, а также на то, что при введении в материал ОСУНТ значения $T_{\text{кр}}$ существенно не изменяются. При введении в композицию 1 %масс. наполнителя значение температуры начала процесса кристаллизации увеличивается примерно на 3 °С. Увеличение значения $T_{\text{кр}}$ объясняется протеканием процесса гетерогенной нуклеации, который обусловлен наличием в материале углеродных нанотрубок. Соответствующая величина количества теплоты, выделяющегося в течение процесса кристаллизации, уменьшается примерно на 11 Дж/г, что соответствует уменьшению степени кристалличности материала примерно на 4%.

На рис. 18.13, б представлена вторая кривая нагревания. Кристаллы в чистом, исходном ПЭ подвергаются плавлению при температуре 125 °С; можно легко заметить, что при введении в полимерный материал наполнителя значения температуры плавления композита изменяются незначительно — так, для образцов композитов с содержанием УНТ 0,1, 0,25, 0,5 и 1,0 %масс. значения температуры плавления составляют 125,2, 127,4, 127,7 и 126,2 °С соответственно. Соответствующие значения теплоты спекания, которые зависят от степени кристалличности материала, для исходного ПЭ и полимерных композитов, содержащих 0,1, 0,25, 0,5 и 1,0 %масс. углеродных нанотрубок, составляют 176,2, 173,0, 173,2, 174,6 и 169,3 Дж/г соответственно.

Ученые установили, что степень кристалличности в указанном ряду композитов снижается, что в некоторой степени отличается от данных представленных в литературе, согласно которым при введении в полимер углеродных нанотрубок его степень кристалличности увеличивается [28]. В рассматриваемом случае ученые предположили, что снижение степени кристалличности полимерных композитов объясняется тем, что углеродные нанотрубки могут нарушать непрерывность полимерной матрицы, следовательно в полимере не могут образовываться крупные, равномерные ламеллы (рис. 18.12). В случае полимерных нанокомпозитов образуется большее количество границ зерен, а также дефектов, в результате чего в некоторой степени снижается степень кристалличности материала. Проанализировав данные, полученные методом ДСК, можно заметить, что в использованных образцах ПЭ цепочки полимера могут содержать небольшое количество ответвлений, поскольку подобные образцы характеризуются достаточно низкими значениями температуры плавления и степени кристалличности по сравнению с линейным ПЭ.

В случае образцов нанокомпозитов Н-ПУНТК, полученных на основе ПЭ/НГШК, параметры $T_{\text{кр}}$ и $T_{\text{пл}}$ имеют одинаковые значения. Одно существенное различие состоит в том, что величина теплоты плавления при первом цикле нагревания значительно превышает значение теплоты плавления при втором цикле нагревания, в то время как для $T_{\text{пл}}$ наблюдается противоположная тенденция. Подобное явление может объясняться тем, что кривая, характерная для первого цикла процесса нагревания, описывает процесс плавления образцов, закристаллизованных/осажденных из раствора,

Таблица 18.2. Результаты исследований наноккомпозитов СО-ПУНТК на основе ПЭ методом ДСК

Образец	Цикл	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$	Теплота плавления $H_{\text{пл}}, \text{Дж/г}$	Степень кристалличности, %
ПЭ	Первый цикл нагревания	116,6	123,0	203,5	69,0
	Цикл охлаждения	112,5	110,8	157,5	54,0
	Второй цикл нагревания	120,2	125,2	176,2	60,0
Наноккомпозит ОСУНТ/ПЭ (содержание наполнителя 0,1 %масс.)	Первый цикл нагревания	116,6	124,3	189,2	64,4
	Цикл охлаждения	112,6	109,1	151,1	55,6
	Второй цикл нагревания	121,0	125,2	173,0	59,1
Наноккомпозит ОСУНТ/ПЭ (содержание наполнителя 0,25 %масс.)	Первый цикл нагревания	119,7	127,4	173,3	59,1
	Цикл охлаждения	114,7	112,0	151,4	51,5
	Второй цикл нагревания	119,7	127,4	173,2	59,1
Наноккомпозит ОСУНТ/ПЭ (содержание наполнителя 0,5 %масс.)	Первый цикл нагревания	121,5	127,7	186,9	63,3
	Цикл охлаждения	113,2	110,1	155,2	55,4
	Второй цикл нагревания	120,6	127,7	174,5	59,3
Наноккомпозит ОСУНТ/ПЭ (содержание наполнителя 1 %масс.)	Первый цикл нагревания	120,4	127,2	170,6	58,0
	Цикл охлаждения	115,2	112,6	148,1	50,5
	Второй цикл нагревания	117,9	126,2	169,3	57,6

Таблица 18.3. Результаты исследований наноккомпозитов Н-ПУНТК на основе ПЭ методом ДСК

Образец	Цикл	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$	Теплота плавления $H_{\text{пл}}, \text{Дж/г}$	Степень кристалличности, %
ПЭ	Первый цикл нагревания	116,6	123	203,5	69
	Цикл охлаждения	112,5	110,8	157,5	54
	Второй цикл нагревания	120,2	125,2	176,2	60
Наноккомпозит ОСУНТ/ПЭ (содержание наполнителя 0,1 %масс.)	Первый цикл нагревания	113,9	121,5	206,5	70,1
	Цикл охлаждения	114,0	112,0	157,4	54,1
	Второй цикл нагревания	119,2	125,0	175,8	60,1
Наноккомпозит ОСУНТ/ПЭ (содержание наполнителя 0,25 %масс.)	Первый цикл нагревания	115,9	121,2	207,5	70,2
	Цикл охлаждения	115,0	112,0	157,2	53,3
	Второй цикл нагревания	119,3	125,2	176,6	60,2
Наноккомпозит ОСУНТ/ПЭ (содержание наполнителя 0,5 %масс.)	Первый цикл нагревания	117,0	122,8	206,0	70,4
	Цикл охлаждения	114,3	112,1	155,9	53,3
	Второй цикл нагревания	119,7	125,9	175,2	60,0
Наноккомпозит ОСУНТ/ПЭ (содержание наполнителя 1 %масс.)	Первый цикл нагревания	118,9	127,8	181,2	61,6
	Цикл охлаждения	114,7	112,0	153,6	52,5
	Второй цикл нагревания	119,2	126,4	174,5	59,4

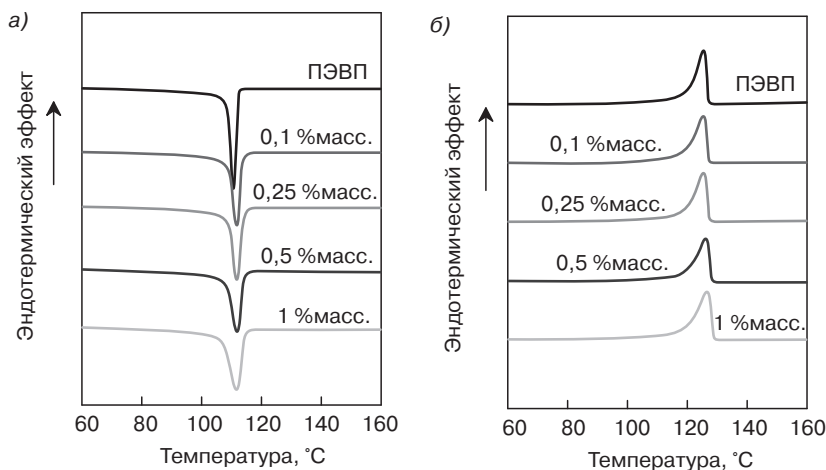


Рис. 18.13. Полученные методом ДСК термограммы нанокомпозитов Н-ПУНТК на основе ПЭ и УНТ после первого цикла охлаждения (а) и второго цикла нагревания (б)

в то время как кривая, характерная для второго цикла процесса нагревания, описывает процесс плавления образцов, закристаллизованных из расплава в неизотермических условиях. В отличие от процесса кристаллизации в расплаве, процесс кристаллизации/осаждения из раствора осуществляется в более разбавленной среде, а следовательно, процесс кристаллизации протекает в большей степени (и $\Delta H_{пл}$ имеет большее значение). Однако большая часть кристаллов в образцах, полученных подобным образом, образуется в результате кристаллизации/осаждения из раствора при температуре 80 °C. $T_{кр}$ имеет относительно низкое значение по сравнению со значениями, характерными для процесса неизотермической кристаллизации из расплава; в результате этого на кривой, соответствующей первому циклу нагревания, наблюдаются относительно низкие значения $T_{пл}$. Следует отметить, что при увеличении содержания в материале УНТ подобные различия в некоторой степени минимизируются, что, возможно, объясняется тем, что сетка углеродных нанотрубок обеспечивает эффект локализации на наноуровне (при увеличении содержания УНТ увеличиваются значения $T_{пл}$, но уменьшается степень кристалличности материала).

По сравнению с нанокомпозитами СО-ПУНТК, значения температуры кристаллизации и плавления Н-ПУНТК в значительной степени не изменяются, за исключением незначительного влияния содержания ОСУНТ на степень кристалличности материала. Подобное явление, возможно, объясняется тем, что нанокомпозиты на основе ПЭ и УНТ с гибридной структурой обладают более открытой морфологией (рис. 18.12). Вследствие того что ламели в ПУНТК с наногибридной структурой типа «шиш-кебаб» располагаются перпендикулярно или под определенным углом по отношению к оси углеродных нанотрубок, то наличие подобной структуры приводит к тому, что в массе материала образуется больше свободного пространства, в котором и может осуществляться рост кристаллов ПЭ, а поэтому введение и локализация углеродных нанотрубок не оказывает существенного влияния на степень кристалличности композита.

Кроме того, учеными был исследован также и процесс изотермической кристаллизации, при этом на рис. 18.14 представлены кривые изотермической кристаллизации ПЭ и ПУНТК при температуре 115 °С, а также кривые, описывающие зависимость $t_{1/2}$ от содержания в материале углеродных нанотрубок.

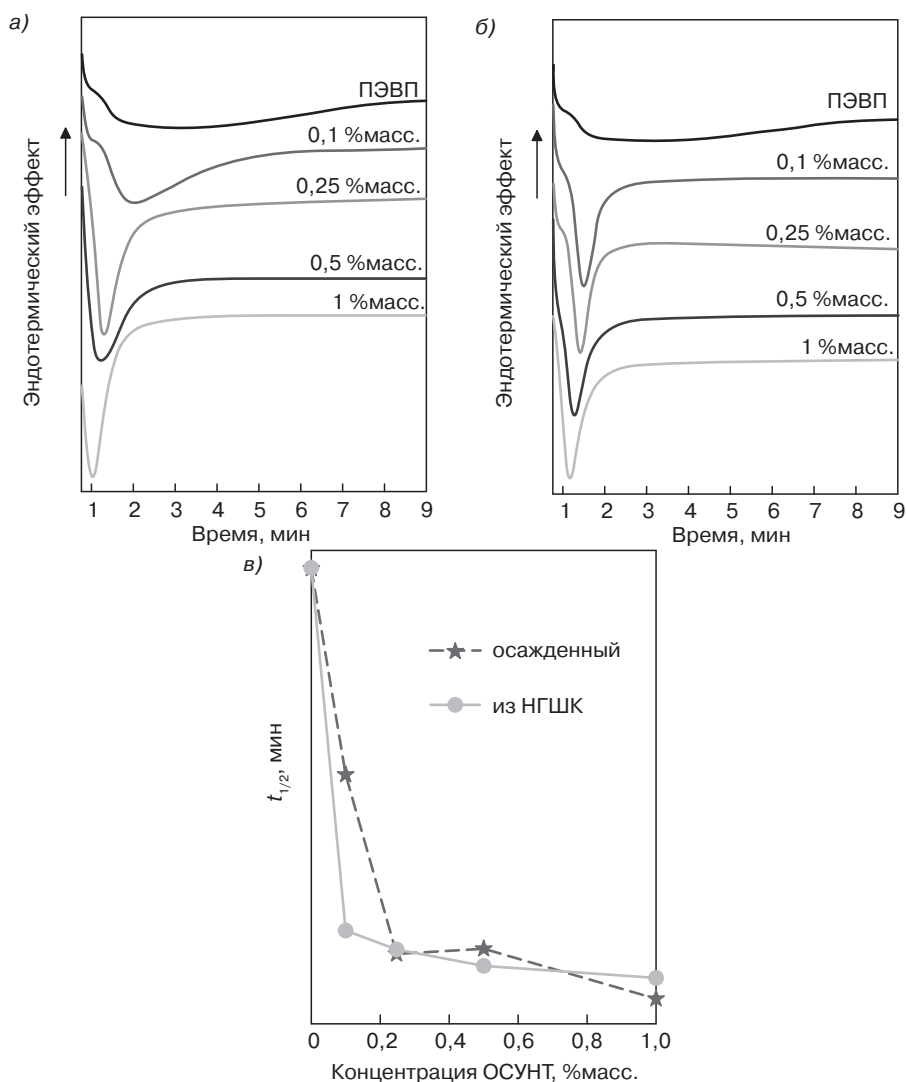


Рис. 18.14. Кривые, описывающие особенности протекания процесса изотермической кристаллизации при температуре 115 °С наноккомпозитов СО-ПУНТК (а) и Н-ПУНТК (б), а также кривые, характеризующие изменение значения $t_{1/2}$ при изменении содержания ОСУНТ в композите (в)

Проанализировав график, можно сделать вывод о том, что процесс кристаллизации как в наноккомпозитах СО-ПУНТК, так и в наноккомпозитах Н-ПУНТК, осуществляется с намного большей скоростью. Значения $t_{1/2}$ характерные для наноккомпозитов

СО-МУНТК и Н-ПУНТК, по сравнению со значениями, характерными для исходного ПЭ, снижаются в значительной степени — с 233 м до 69 с и 77 с соответственно. Для нанокompозита Н-ПУНТК характерны несколько более высокие значения $t_{1/2}$ по сравнению с нанокompозитами СО-ПУНТК, что, возможно, объясняется наличием в Н-ПУНТК открытой структуры. Интересно отметить, что в случае нанокompозитов СО-ПУНТК значение предэкспоненциального коэффициента в уравнении Аврами n практически не изменяется, а в случае нанокompозитов Н-ПУНТК — немного увеличивается (1,59 для ПЭ, 1,55 — для СО-ПУНТК с содержанием наполнителя 1%, 1,78 — для Н-ПУНТК с содержанием наполнителя 1%). То есть углеродные нанотрубки не оказывают существенного влияния на степень роста кристаллов ПЭ и максимальный размер этих кристаллов.

Сравнивая характер и форму кривых изотермической кристаллизации, можно легко заметить, что пик на кривой, характерной для ПЭ, является довольно размытым и широким, указывая на то, что подобный материал кристаллизуется одновременно по различным механизмам и это можно объяснить высокой полидисперсностью материала, а также нелинейностью исследуемого образца (объекта). Однако на кривых изотермической кристаллизации, характерных для нанокompозитов ПУНТК, можно заметить намного более узкие и равномерные пики, указывая на то, что в этом случае процесс нуклеации осуществляется намного более равномерно, а процесс кристаллизации осуществляется по механизму гетерогенной нуклеации. В последнем случае процесс кристаллизации различных цепочек осуществляется одновременно, в результате чего уменьшается ширина пиков на изотермических кривых. Еще одной особенностью процесса изотермической кристаллизации является то, что нанокompозиты ПУНТК характеризуются более низкой степенью кристалличности по сравнению с исходным, чистым ПЭ, на основании чего можно снова выдвинуть предположение о том, что сетка углеродных нанотрубок может существенно ограничивать рост кристаллов полимера.

Ученые провели исследования процессов деструкция исходного, чистого ПЭ, а также композитов в атмосфере воздуха и азота (N_2). На рис. 18.15 представлены кривые, полученные методом АТГ (термогравиметрический анализ), характерные для образцов ПЭ и СО-ПУНТК, испытания которых проводились в атмосфере воздуха и азота (N_2), а на рис. 18.16 — кривые, характерные для образцов нанокompозитов Н-ПУНТК, которые также испытывались в атмосфере воздуха и азота (N_2). Проанализировав кривые, можно заметить, что при нагревании ПЭ в воздушной атмосфере его масса остается практически неизменной вплоть до температуры примерно 240 °С, а при температуре 346,9 °С наблюдается начало стремительной деструкции материала и максимального уменьшения массы композита ($T_{нач}$). На дифференциальных кривых проявляется один пик в области 350,8 °С, который может довольно хорошо коррелировать со значением температуры, при котором наблюдается максимальная потеря массы материала ($T_{макс}$) исходного полимера (на кривой не показано).

Ученые определили, что значение температуры, при которой образец теряет 5% своей массы ($T_{5\%}$), составляет ~315,6 °С. Кроме того, ученые определили, что в атмосфере азота (N_2) значения температур $T_{нач}$, $T_{5\%}$ и $T_{макс}$, характерные для указанного материала, составляют 405,8, 369,0 и 446,9 °С соответственно, т. е. намного превышают значения температур деструкции, полученные при испытаниях материалов в воздушной атмосфере. При нагревании ПЭ до температуры примерно 490 °С он полностью деструктирует, а при дальнейшем нагревании материала масса деструктированного

остатка остается практически постоянной. Кроме того, ученые отмечают, что значения температур $T_{нач}$, $T_{5\%}$ и $T_{макс}$, характерные для образцов наноккомпозитов СО-ПУНТК и Н-ПУНТК (как в воздушной атмосфере, так и в атмосфере азота) существенно превышают значения соответствующих показателей, характерные для исходного ПЭ.

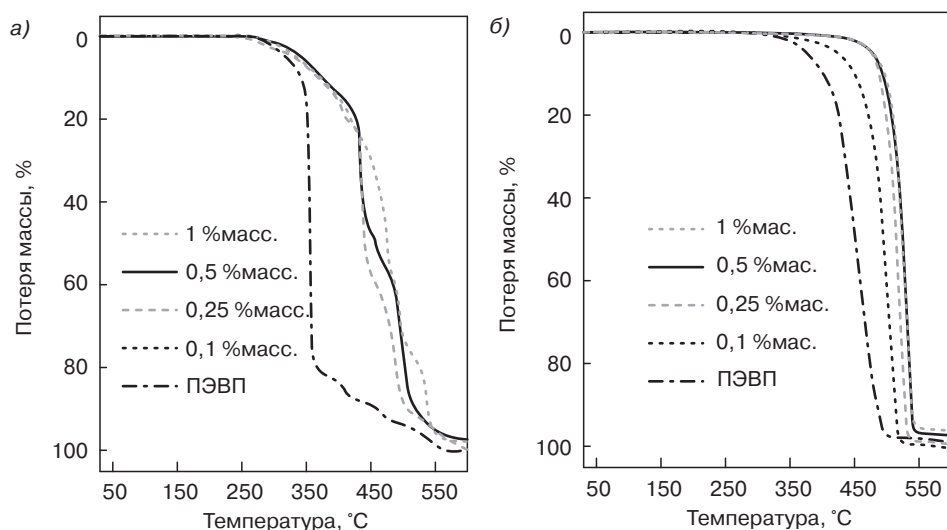


Рис. 18.15. Кривые АТГ, полученные в результате испытаний образцов СО-ПУНТК в воздушной атмосфере (а) и в атмосфере азота (б)

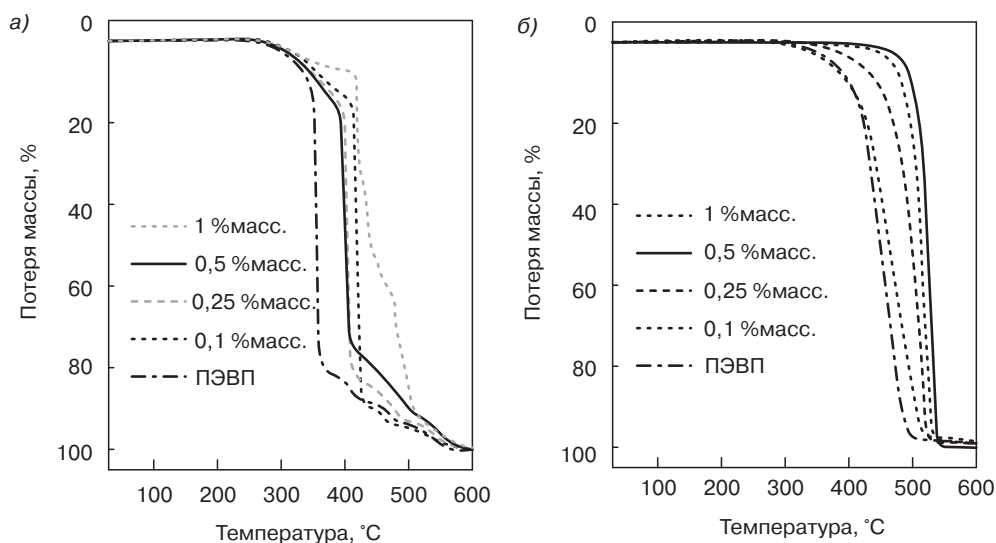


Рис. 18.16. Кривые АТГ, полученные в результате испытаний образцов Н-ПУНТК в воздушной атмосфере (а) и в атмосфере азота (б)

На рис. 18.17 представлены кривые, характеризующие особенности изменения значений $T_{\text{нач}}$, $T_{5\%}$ и $T_{\text{макс}}$ при испытаниях образцов композитов СО-ПУНТК и Н-ПУНТК в атмосфере азота и воздушной атмосфере в зависимости от содержания углеродных нанотрубок в композитах.

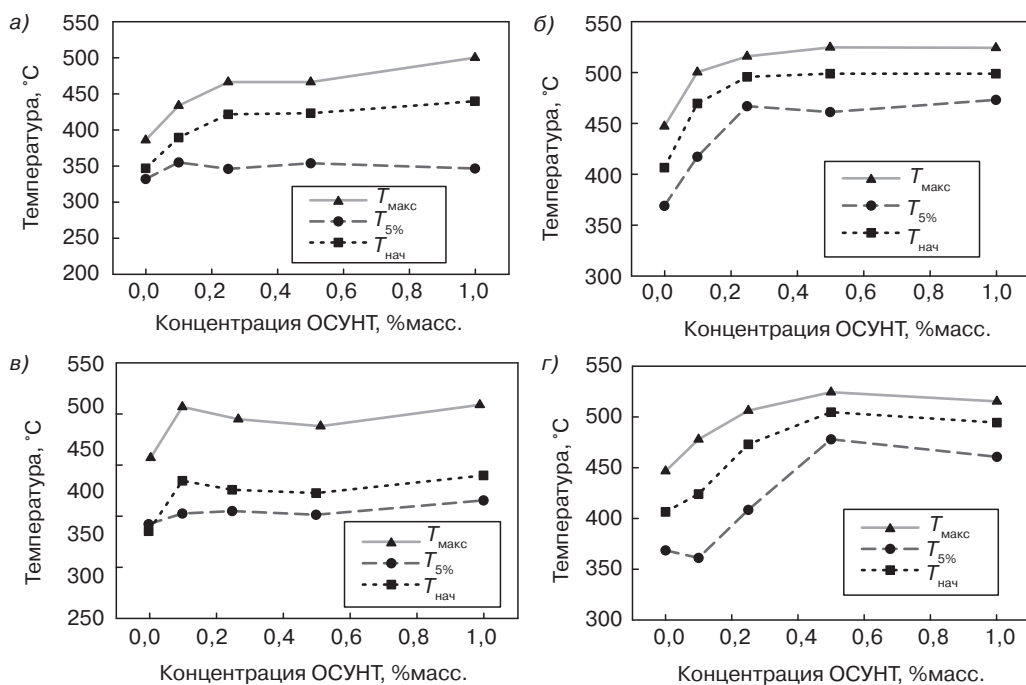


Рис. 18.17. Зависимость значений $T_{\text{нач}}$, $T_{5\%}$ и $T_{\text{макс}}$ от содержания углеродных нанотрубок в материалах, при испытаниях композитов СО-ПУНТК в воздушной атмосфере (а) и атмосфере азота (б), а также при испытаниях композитов Н-ПУНТК в воздушной атмосфере (в) и атмосфере азота (г)

При введении в полимер небольшого количества УНТ значения всех трех температур значительно увеличиваются, однако при дальнейшем увеличении содержания наполнителя значения этих показателей достигают некоего постоянного значения (участок плато). При испытаниях материалов в воздушной атмосфере значение $T_{\text{макс}}$, характерное для композита СО-ПУНТК, повышается по сравнению со значением, характерным для исходного полимера, примерно на 115 °С, в то время как значение $T_{\text{макс}}$, характерное для композита Н-ПУНТК, увеличивается всего на 65 °С. Что же касается дифференциальных кривых, описывающих процесс разложения всех исследованных композитов в воздушной атмосфере, то на них можно заметить несколько пиков, что указывает на то, что деструкция материалов в воздушной атмосфере представляет собой многостадийный процесс, включающий в себя ряд отдельных химических реакций, при которых сначала происходит формирование связей углерод-кислород, а впоследствии происходит их разрушение при более высоких значениях температур. В результате подобных реакций

в материале образуется моноксид и диоксид углерода. Однако независимо от того, что процесс имеет подобную сложную, многостадийную природу, температура деструкции композитов повышается примерно на 65–115 °С, что также отмечается учеными. Ученые зафиксировали наличие отдельных, единичных пиков на дифференциальных АТГ-кривых, полученных в результате испытаний ПУНТК в атмосфере азота (N_2) (на графиках не показаны). При увеличении содержания УНТ значения температуры деструкции материала также повышаются как в случае СО-ПУНТК, так и в случае Н-ПУНТК. Ученые отмечают, что значения температуры деструкции в атмосфере азота для образцов обоих представленных композитов увеличиваются на 70 °С.

Хорошо известно, что термическая деструкция ПЭ происходит за счет разрыва полимерных цепочек случайным образом, в результате чего образуются свободные алкильные или алкилпероксидные радикалы, активность которых может значительно снижаться за счет использования различного рода ингибиторов, связывающих эти свободные радикалы. Углеродные нанотрубки характеризуются высокой степенью сродства с электронами (как и C_{60}), а поэтому ученые предположили, что нанотрубки могут выступать в качестве акцепторов свободных радикалов [101]. За счет введения углеродных нанотрубок в полимеры можно в некоторой степени повысить термостойкость материалов.

Уоттс и его сотрудники в недавнем прошлом заявили о том, что им удалось увеличить значение температуры деструкции ПЭ в атмосфере азота примерно на 18 °С за счет введения в полимер несколько большего количества углеродных нанотрубок (примерно 14% УНТ) [101]. В рассматриваемом случае ученым удалось повысить значение температуры деструкции на целых 70 °С. Подобная существенная разница может объясняться двумя факторами: 1) в работе Уотта исследовались материалы на основе МСУНТ, в то время как в исследованиях, описываемых в настоящей главе, использовались ОСУНТ; 2) Уоттс и его сотрудники осуществляли смешение компонентов в расплаве, в то время как авторы настоящей главы использовали метод смешения в растворе. Для выявления основной причины подобного существенного увеличения термостойкости композитов ученые провели также ряд опытов, в которых исследовали наноккомпозиты на основе МСУНТ. Ученые выявили, что значение $T_{\text{макс}}$ (при испытании материала в атмосфере азота), характерное для наноккомпозитов Н-ПУНТК на основе МСУНТ и ПЭ с содержанием наполнителя 0,25%, составляет 505 °С, т. е. увеличивается по сравнению со значением, характерным для исходного полимера, примерно на 59 °С. Таким образом, ученые в своей работе достигли намного более существенного увеличения термостойкости, чем Уотт и его сотрудники, которым удалось повысить значение $T_{\text{макс}}$ всего на 18 °С.

Таким образом, ученые предположили, что основной причиной более существенного увеличения термостойкости ПУНТК является то, что процесс эксфолиирования УНТ в таких материалах при использовании метода смешения в растворе происходит в несколько большей степени.

С помощью метода смешения в растворе процесс эксфолиирования УНТ можно осуществить в большей степени, т. е. можно минимизировать возможность образования скоплений (агломератов) углеродных нанотрубок в полимерном наноккомпозите. Таким образом, при очень низком содержании углеродных нанотрубок в материале можно значительно повысить эффективность акцепторного действия нанотрубок по отношению к свободным радикалам. Проанализировав рис. 18.17, можно легко заметить, что при

введении в полимер небольшого количества УНТ происходит довольно резкое увеличение значений $T_{\text{нач}}$, $T_{5\%}$ и $T_{\text{макс}}$, характерных для материала. Впоследствии (при дальнейшем увеличении содержания наполнителя) значения температур достигают участка плато и больше практически не изменяются. Подобное наблюдение указывает на то, что при определенной концентрации УНТ в материалах образуется перколяционная сетка углеродных нанотрубок, а поэтому дальнейшее увеличение содержания наполнителя не оказывает существенного влияния на особенности процесса деструкции материала. Предельное значение содержания УНТ составляет примерно 0,2%, т. е. довольно малую величину, что объясняется большим значением характеристического отношения (соотношение геометрических размеров частиц), которое присуще углеродным нанотрубкам.

Следует также отметить, что значения $T_{\text{нач}}$, $T_{5\%}$ и $T_{\text{макс}}$, характерные для соосажденных образцов нанокомпозитов СО-ПУНТК, в некоторой степени превышают значения этих температур, характерные для нанокомпозитов Н-ПУНТК, полученных из НГШК (различие составляет всего несколько градусов Цельсия). Подобное явление может объясняться двумя причинами: 1) вследствие того, что СО-ПУНТК получают сразу после проведения ультразвуковой обработки компонентов, углеродные нанотрубки в подобных композитах, скорее всего, распределяются более равномерно по объему материала, в то время как при получении Н-ПУНТК процесс кристаллизации может осуществляться в течение 0,5–1 часа, а поэтому в массе готового композита может присутствовать некоторое количество агломератов и скоплений нанотрубок; 2) очевидно, что нанокомпозиты Н-ПУНТК обладают более «открытой» морфологией, а поэтому в подобных нанокомпозитах цепочки ПЭ не смогут в такой же степени контактировать с углеродными нанотрубками, как в нанокомпозитах СО-ПУНТК. В подобных нанокомпозитах нанотрубки будут обладать более низкой способностью к поглощению свободных радикалов, что может приводить к некоторому снижению температуры деструкции материала. На основании этого можно сделать вывод о том, что равномерное распределение ОСУНТ по объему материала является одним из основных факторов, отвечающих за степень улучшения теплофизических характеристик композитов. В настоящее время ученые занимаются оценкой возможности использования других растворителей (таких как 1,2-дихлоробензол, который лучше растворяет ОСУНТ) с целью достижения более высокой степени эксфолиирования УНТ. Если ученым удастся добиться определенных успехов в решении этого вопроса, то, скорее всего, им удастся также и увеличить в некоторой степени значения температуры деструкции нанокомпозитов на основе ПЭ и УНТ.

18.4. Выводы

В заключение авторы главы хотели бы продемонстрировать читателям, что метод регулируемой кристаллизации полимера из раствора может использоваться для синтеза наногибридных материалов на основе монокристаллов полимеров и углеродных нанотрубок. Образованные в нанокомпозитах кристаллические ламели располагаются довольно равномерно (периодически) вдоль всей длины углеродных нанотрубок. При проведении исследований ученые зафиксировали новую наногибридную структуру

типа «шиш-кебаб». Для образования подобной наногибридной структуры типа «шиш-кебаб» (НГШК) в своей работе ученые использовали различные по природе углеродные нанотрубки (УНТ) и ПЭ. Механизм образования структуры НГШК был назван учеными «умеренной эпитаксией в зависимости от размера нановолокна (нанотрубки)». В случае углеродных нанотрубок небольшого диаметра ориентация полимерных цепочек в поперечных ламелях («иголках») определяется геометрическими ограничениями, при этом авторы отмечают, что между поверхностью ламелей и осью углеродных нанотрубок наблюдается исключительно ортогональная ориентация. При увеличении диаметра нанотрубок рост кристаллов начинает осуществляться по обычному механизму эпитаксии, а поэтому ламели ПЭ в материалах с подобными углеродными нанотрубками, могут ориентироваться совершенно различным образом. Наноккомпозиты на основе ПЭ и ОСУНТ были получены учеными за счет использования метода смешения компонентов в растворе. При получении полимерных наноккомпозитов в работе использовались как исходные ОСУНТ, так и промежуточные материалы с уникальной наногибридной структурой типа «шиш-кебаб».

В обоих случаях ученым удалось добиться равномерного распределения ОСУНТ по всей массе полимерного материала. Методом СЭМ было доказано, что наноккомпозиты СО-ПУНТК, полученные на основе исходных однослойных углеродных нанотрубок, обладают более плотной структурой, в то время как в наноккомпозитах Н-ПУНТК (которые получают из промежуточных материалов со структурой НГШК) монокристаллические ламели располагаются перпендикулярно или под наклоном по отношению к оси нанотрубок, в результате чего структура подобных полимерных наноккомпозитов является более «открытой». Такие факторы, как несущественное увеличение значений температуры кристаллизации и уменьшение значений $t_{1/2}$ при изотермической кристаллизации материала, доказывают, что углеродные нанотрубки инициируют процесс кристаллизации ПЭ. Кроме того, при введении в материалы УНТ удается значительно увеличить термостойкость ПЭ — ученым удалось повысить значение $T_{\text{макс}}$ на 115 °С. Повышение термостойкости материала объясняется тем, что из однослойных углеродных нанотрубок в материале формируется сетка, которая способна выступать в качестве акцептора свободных радикалов.

Благодарность

Описанная в настоящей главе работа осуществлялась при финансовой поддержке Научного Фонда США (грант Научного Фонда США DMR-0239415 и DMI-0508407), а также компаний 3M и DuPont.

Перечень условных обозначений

АСМ
АТГ

Атомно-силовая микроскопия
Термогравиметрический анализ

УВ	Углеродные волокна
УНВ	Углеродные нановолокна
УНТ	Углеродные нанотрубки
СО-ПУНТК	Полимерные нанокompозиты на основе УНТ, полученные методом соосаждения
ХОПФ	Химическое осаждение из паровой фазы
ДХБ	Дихлоробензол
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
НГШК	Наногибридная структура типа «шиш-кебаб»
КОУВД	Конверсия оксида углерода под высоким давлением (<i>HiPCO</i>)
ПЭМВР	Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
иПП	Изотактический полипропилен
МУНВ	Модифицированные углеродные нановолокна
ПТР	Показатель текучести расплава
M_w (ММ)	Молекулярная масса
МСУНТ	Многослойные углеродные нанотрубки
Н-ПУНТК	Полимерные нанокompозиты на основе УНТ, полученные за счет использования материала с НГШК
ПАН	Полиакрилонитрил
ФУНТКП	Функционализация углеродных нанотрубок в условиях кристаллизации полимерных материалов
ПУНТК	Полимерные нанокompозиты на основе УНТ
ПЭ	Полиэтилен
МПС	Микроскопия в поляризованном свете
ПВС	Поливиниловый спирт
ФОПФ	Физическое осаждение из паровой фазы
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
СТМ	Сканирующая туннельная микроскопия
ОСУНТ	Однослойные углеродные нанотрубки
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
ШДРИ	Широкоугольная дифракция рентгеновского излучения
$t_{1/2}$	Полупериод процесса кристаллизации
$T_{кр}$	Температура кристаллизации
$T_{пл}$	Температура плавления
$T_{макс}$	Температура, при которой происходит максимальная потеря массы образца
$T_{нач}$	Температура, при которой начинается резкое снижение массы образца
$T_{пик}$	Пиковое значение температуры
$T_{5\%}$	Температура, при которой масса образца снижается на 5%
1D	Одномерный
2D	Двумерный
3D	Трехмерный
$\Delta H_{пл}$	Теплота плавления

Литература

1. S. Iijima, *Nature*, 354, 56–58. (1991).
2. P.J. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
3. T.W. Odom, J.L. Huang, and C.M. Lieber, *Nature*, 391, 62 (1998).
4. R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, London and Imperial College Press, London, 1998.
5. A. Noy, C.H. Sanders, D.V. Vezenov, S.S. Wong, and C.M. Lieber, *Langmuir*, 14, 1508 (1998).
6. S.S. Wong, J.D. Harper, P.T.J. Lansbury, and C.M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 603 (1998).
7. B. Gao, A. Kleinhammes, X.P. Tang, C. Bower, L. Fleming, Y. Wu, and O. Zhou, *Chem. Phys. Lett.*, 307, 153 (1999).
8. E. Frackowiak, S. Gautier, H. Gaucher, S. Bonnamy, and F. Beguin, *Carbon*, 37, 61 (1999).
9. M.R. Pederson and J.Q. Broughton, *Phys. Rev. Lett.*, 69, 2689 (1992).
10. P.M. Ajayan and O.Z. Zhou, *Top. Appl. Phys.*, 80, 391 (2001).
11. D.H. Robertson, D.W. Brenner, and J.W. Mintmire, *Phys. Rev. B*, 45, 12592 (1992).
12. M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, and J.M. Gilson, *Nature*, 381, 678 (1996).
13. A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, P.N. Yianilos, and M.M.J. Treacy, *Phys. Rev. B*, 58, 14013 (1998).
14. E.W. Wong, P.E. Sheedan, and C.M. Lieber, *Science*, 277, 1971 (1997).
15. M.F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, and R.S. Ruoff, *Science*, 287, 637 (2000).
16. M.R. Falvo, *Nature*, 389, 582 (1997).
17. Y. Maniwa and H. Suematsu, *Phys. Rev. B*, 64, 241402 (2001).
18. P. Kim, L. Shi, and P.L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.*, 87, 215502 (2001).
19. J. Hone, M. Whitney, and A. Zettle, *Synth. Met.*, 103, 2498 (2003).
20. J.C. Charlier, T.W. Ebbesen, and P. Lambin, *Phys. Rev. B*, 53, 11108 (1996).
21. T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi, and T. Thio, *Nature*, 382, 54 (1996).
22. S.J. Tans, M.H. Devoret, M.H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, J. Geerligs, and C. Dekker, *Nature*, 386, 474 (1997).
23. R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, T. Hertel, and P. Avouris, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 2447 (1998).
24. A.Y. Kasumov, R. Deblock, M. Kociak, B. Reulet, H.B. Ouchiat, I.I. Khodos, Y.B. Gorbатов, V.T. Volkov, C. Journet, and M. Burghard, *Science*, 284, 1508 (1999).
25. A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S.G. Kim, D. Tománek, P. Nordlander, D.T. Colbert, and R.E. Smalley, *Science*, 269, 1550 (1995).
26. P.M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, and D. Trauth, *Science*, 265, 1212 (1994).
27. R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, and W.A. de Heer, *Science*, 297, 787 (2002).
28. A. Allaoui, S. Bai, H.M. Cheng, and J.B. Bai, *Compos. Sci. Technol.*, 62, 1993 (2002).
29. Z. Jin, K.P. Pramoda, G. Xu, and S.H. Goh, *Chem. Phys. Lett.*, 337, 43 (2001).
30. B.M. Besancon and P.F. Green, *Macromolecules*, 38, 110 (2005).
31. Y. Sabba and E.L. Thomas, *Macromolecules*, 37, 4815 (2004).
32. D.E. Hill, Y. Lin, A.M. Rao, L.F. Allard, and Y.P. Sun, *Macromolecules*, 35, 9466 (2002).
33. T. Kashiwagi, F.M. Du, K.I. Winey, K.A. Groth, J.R. Shields, S.P. Bellayer, H. Kim, and J.F. Douglas, *Polymer*, 46, 471 (2005).
34. F.M. Du, R.C. Scogna, W. Zhou, S. Brand, J.E. Fischer, and K.I. Winey, *Macromolecules*, 37, 9048 (2004).
35. F.M. Du, J.E. Fischer, and K.I. Winey, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 41, 3333 (2003).
36. R. Haggemueller, H.H. Gommans, A.G. Rinzler, J.E. Fischer, and K.I. Winey, *Chem. Phys. Lett.*, 330, 219 (2000).

37. S. Kumar, T.D. Dang, F.E. Arnold, A.R. Bhattacharyya, B.G. Min, X.F. Zhang, R.A. Vaia, C. Park, W.W. Adams, R.H. Hauge, R.E. Smalley, S. Ramesh, and P.A. Willis, *Macromolecules*, 35, 9039 (2002).
38. G. Pecastaings, P. Delhaes, A. Derre, H. Saadaoui, F. Carmona, and S. Cui, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 4, 838 (2004).
39. A. Eitan, K.Y. Jiang, D. Dukes, R. Andrews, and L.S. Schadler, *Chem. Mater.*, 15, 3198 (2003).
40. X.J. Xu, M.M. Thwe, C. Shearwood, and K. Liao, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 2833 (2002).
41. G.Z. Chen, M.S.P. Shaffer, D. Coleby, G. Dixon, W.Z. Zhou, D.J. Fray, and A.H. Windle, *Adv. Mater.*, 12, 522 (2000).
42. J.H. Chen, W.Z. Li, D.Z. Wang, S.X. Yang, J.G. Wen, and Z.F. Ren, *Carbon*, 40, 1193 (2002).
43. X.T. Zhang, J. Zhang, R.M. Wang, and Z.F. Liu, *Carbon*, 42, 1455 (2004).
44. X.T. Zhang, J. Zhang, R.M. Wang, T. Zhu, and Z.F. Liu, *Chem. Phys. Chem.*, 5, 998 (2004).
45. T.E. Chang, L.R. Jensen, A. Kisliuk, R.B. Pipes, R. Pyrz, and A.P. Sokolov, *Polymer*, 46, 439 (2005).
46. B.P. Grady, F. Pompeo, R.L. Shambaugh, and D.E. Resasco, *J. Phys. Chem. B*, 106, 5852 (2002).
47. A. Kelarakis, K.W. Yoon, I. Sics, R.H. Somani, B.S. Hsiao, and B. Chu, *Polymer*, 46, 5103 (2005).
48. E. Assouline, A. Lustiger, A.H. Barber, C.A. Cooper, E. Klein, E. Wachtel, and H.D. Wagner, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 41, 520 (2003).
49. A.R. Bhattacharyya, T.V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L.M. Ericson, R.H. Hauge, and R.E. Smalley, *Polymer*, 44, 2373 (2003).
50. R. Haggemueller, W. Zhou, J.E. Fischer, and K.I. Winey, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 3, 105 (2003).
51. M.S.P. Shaffer and A.H. Windle, *Adv. Mater.*, 11, 937 (1999).
52. J.J. Ge, H.Q. Hou, Q. Li, M.J. Graham, A. Greiner, D.H. Reneker, F.W. Harris, and S.Z.D. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 15754 (2004).
53. H.H. Ye, H. Lam, N. Titchenal, Y. Gogotsi, and F. Ko, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 1775 (2004).
54. F. Ko, Y. Gogotsi, A. Ali, N. Naguib, H.H. Ye, G.L. Yang, C. Li, and P. Willis, *Adv. Mater.*, 15, 1161 (2003).
55. V.E. Yudin, V.M. Svetlichnyi, A.N. Shumakov, D.G. Letenko, A.Y. Feldman, and G. Marom, *Macromol. Rapid Commun.*, 26, 885 (2005).
56. K.P. Ryan, S.M. Lipson, A. Drury, M. Cadek, M. Ruether, S.M. O'Flaherty, V. Barron, B. McCarthy, H.J. Byrne, W.J. Blau, and J.N. Coleman, *Chem. Phys. Lett.*, 391, 329 (2004).
57. H. Koerner, W.D. Liu, M. Alexander, P. Mirau, H. Dowty, and R.A. Vaia, *Polymer*, 46, 4405 (2005).
58. J.W. Cho, J.W. Kim, Y.C. Jung, and N.S. Goo, *Macromol. Rapid Commun.*, 26, 412 (2005).
59. H. Koerner, G. Price, N.A. Pearce, M. Alexander, and R.A. Vaia, *Nat. Mater.*, 3, 115 (2004).
60. R. Haggemueller, J.E. Fischer, and K.I. Winey, *Macromolecules*, 39, 2964 (2006).
61. T. McNally, P. Potschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, S.E.J. Bell, P.B. Brennan, D. Bein, P. Lemoine, and J.P. Quinn, *Polymer*, 46, 8222 (2005).
62. D.M. Dean, L. Rebenfeld, R.A. Register, and B.S. Hsiao, *J. Mater. Sci.*, 33, 4797 (1998).
63. F. Khoury, *Proc. SPE*, 1261 (1990).
64. N. Klein and G. Marom, *Compos. Sci. Technol.*, 25, 706 (1994).
65. M. Sano, D.Y. Sasaki, and T. Kunitake, *Science*, 258, 441 (1992).
66. M. Sano, D.Y. Sasaki, S. Yoshimura, and T. Kunitake, *Faraday Discuss.*, 98, 307 (1994).
67. P.H. Geil, in: *Polymer Single Crystals*, Robert E. Krieger Publisher, Juntington, NY, 1973.
68. A.J. Pennings and A.M. Kiel, *Kolloid Z.Z. Polym.*, 205, 160 (1965).
69. P.G. De Gennes, *J. Chem. Phys.*, 60, 5030 (1970).
70. R.H. Somani, B.S. Hsiao, A. Nogales, H. Fruitwala, S. Srinivas, and A.H. Tsou, *Macromolecules*, 34, 5902 (2001).

71. K.A. Worsley, K.R. Moonosawmy, and P. Kruse, *Nano Lett.*, 4, 1541 (2004).
72. M. Sano, D.Y. Sasaki, and T. Kunitake, *Science*, 258, 441 (1992).
73. W.W. Cai, C.Y. Li, L.Y. Li, B. Lotz, M.N. Keating, and D. Marks, *Adv. Mater.*, 16, 600 (2004).
74. P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
75. F. Tuinstra, E. Baer, *Polym. Lett.*, 8, 861 (1970).
76. Y. Takenaka, H. Miyaji, A. Hoshino, A. Tracz, J.K. Jeszka, and I. Kucinska, *Macromolecules*, 37, 9667 (2004).
77. L. Li, Y. Yang, G. Yang, X.M. Chen, B.S. Hsiao, B. Chu, J.E. Spanier, and C.Y. Li, *Nano Lett.*, 6, 1007 (2006).
78. J.C. Wittmann and B. Lotz, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 23, 205 (1985).
79. M. Satou, Y. Watanabe, and H. Hayashi, *J. Polym. Sci. A-2*, 10, 835 (1972).
80. C.Y. Li, S.Z.D. Cheng, J.J. Ge, F. Bai, J.Z. Zhang, I.K. Mann, F.W. Harris, L.C. Chien, D.H. Yan, T.B. He, and B. Lotz, *Phys. Rev. Lett.*, 83, 4558 (1999).
81. C.Y. Li, J.J. Ge, F. Bai, B.H. Calhoun, F.W. Harris, S.Z.D. Cheng, L.C. Chien, B. Lotz, and H.D. Keith, *Macromolecules*, 34, 3634 (2001).
82. R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
83. P.J.F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
84. L. Li, C.Y. Li, and C. Ni, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 1692 (2006).
85. E.T. Mickelson, I.W. Chiang, J.L. Zimmerman, P.J. Boul, J. Lozano, R.E. Smalley, R.H. Hauge, and J.L. Margrave, *J. Phys. Chem. B*, 103, 4318 (1999).
86. P.J. Boul, J. Liu, E.T. Mickelson, L.M. Ericson, I.W. Chiang, K.A. Smith, D.T. Colbert, R.H. Hauge, J.L. Margrave, and R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 310, 367 (1999).
87. L. Feng, A.K. Sadana, P. Asghar, J. Chattopadhyay, G. Zhenning, R.H. Hauge, and W.E. Billups, *Nano Lett.*, 4, 1257 (2004).
88. H. Hiura, T.W. Ebbesen, and K. Tanigaki, *Adv. Mater.*, 7, 275 (1995).
89. M. Holzinger, J.P. Abraham, R. Whelan, and F. Hennrich, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 8566 (2003).
90. M. Holzinger, J. Steinmetz, D. Samaille, M. Glerup, M. Paillet, and P. Bernier, *Carbon*, 42, 941 (2004).
91. K. Kamaras, M.E. Itkis, H. Hu, and R.C. Haddon, *Science*, 301, 1501 (2003).
92. C.Y. Li, L. Li, W. Cai, S.L. Kodjie, and K. Tenneti, *Adv. Mater.*, 17, 1198 (2005).
93. A.R. Bhattacharyya, T.V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L.M. Ericson, R.H. Hauge, and R.E. Smalley, *Polymer*, 44, 2373 (2003).
94. T. Liu, I.Y. Phang, L. Shen, S.Y. Chow, and W.D. Zhang, *Macromolecules*, 37, 7214 (2004).
95. M.S.P. Shaffer and A.H. Windle, *Adv. Mater.*, 11, 937 (1999).
96. E. Assouline, A. Lustiger, A.H. Barber, C.A. Cooper, E. Klein, E. Wachtel, and H.D. Wagner, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 41, 520 (2003).
97. B.P. Grady, F. Pompeo, R.L. Shambaugh, and D.E. Resasco, *J. Phys. Chem. B*, 106, 5852 (2002).
98. C. Park, Z. Ounaies, K.A. Watson, R.E. Crooks, J. Smith, S.E. Lowther, J.W. Connell, E.J. Siochi, J.S. Harrison, and T.L. Clair, *Chem. Phys. Lett.*, 364, 303 (2002).
99. R. Haggemueller, D. Faming, J.E. Fischer, and K.I. Winey, *Polymer*, 47, 2381 (2006).
100. C.A. Garber and P.H. Geil, *Die Makromol. Chem.*, 98, 304 (1966).
101. P.C.P. Watts, P.K. Fearon, W.K. Hsu, N.C. Billingham, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton, *J. Mater. Chem.*, 13, 491 (2003).

Глава 19. ОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТИПА «ШИШ-КЕБАБ» В КОМПОЗИТЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН (СВМПЭ)/ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН (НМПЭ) ПРИ ТЕЧЕНИИ В УСЛОВИЯХ ДЕЙСТВИЯ СДВИГОВЫХ НАПРЯЖЕНИЙ

Тошиджи Канайа, Го Матцуба и Койи Нишида, *Институт химических исследований Киото, Япония*

19.1. Введение

Полимерные материалы в расплавленном состоянии подвергаются различным типам течения и приобретают различную тепловую предысторию при переработке их такими методами, как литье под давлением, экструзия и центробежное формование, при этом частично кристаллические полимеры при течении или после течения подвергаются кристаллизации. Свойства подобных материалов в значительной степени зависят от особенностей окончательной кристаллической структуры [1–3]. Именно поэтому ученые провели целый ряд исследований, направленных на изучение процессов кристаллизации полимеров при различных типах и режимах их течения, например, при сдвиговом течении или растягивающем течении. В подобных исследованиях рассматривались как научные, так и практические, промышленные аспекты подобных явлений, а также предпринимались попытки объяснения механизмов кристаллизации материалов, подвергающихся течению [4]. Широко известно, что так называемая структура типа «шиш-кебаб» зачастую формируется в том случае, если частично кристаллизующиеся полимеры, входящие в состав композитов, при течении начинают кристаллизоваться. Подобные структуры состоят из длинных центральных волокнистых частей (сердцевина или шিশ), которые окружаются ламелярными кристаллическими структурами (кебаб), при этом ламели в подобных структурах располагаются периодически, т. е. на приблизительно равном расстоянии друг от друга. Предполагается, что структура типа «шиш-кебаб» присуща, в частности, волокнам со сверх высокой прочностью и сверхвысоким значением модуля упругости [4–9]. Подобное предположение

является еще одной причиной, по которой ученые проводили исследования, направленные на изучение процессов кристаллизации полимеров в условиях течения.

В недавнем прошлом учеными были разработаны усовершенствованные комплексные методы анализа материалов, которые были использованы в целом ряде исследований для определения характеристик полимеров при различных типах и режимах течения. Так, в частности, в своих работах ученые использовали малоугловое (МРРИ) и широкоугловое (ШРРИ) рассеяние рентгеновского излучения с временным разрешением [10–20], малоугловое рассеяние света (МРС) с временным разрешением [21–26], а также оптические методы [27–29], что позволило им получить комплексную информацию относительно механизма образования структуры типа «шиш-кебаб».

Кроме того, в некоторых статьях описываются и другие работы, в которых изучалось влияние высокомолекулярных компонентов или компонентов с длинными молекулярными цепочками на особенности кристаллизации материала в условиях течения [20, 30–34]. Большая часть полученных учеными результатов говорит о том, что за счет введения в композицию высокомолекулярного компонента или компонента с длинными молекулярными цепочками на практике удастся значительно улучшить скорость кристаллизации и степень ориентации образующихся кристаллов. Корнфилд и его сотрудники [34] изучили влияние высокомолекулярных компонентов за счет использования модельных смесей высокомолекулярного изотактического полипропилена ($M_w = 923\,000$) и низкомолекулярного изотактического полипропилена ($M_w = 186\,000$). В результате исследований ученым удалось доказать роль высокомолекулярных компонентов в процессе кристаллизации материала в условиях сдвигового течения — скорость кристаллизации повышается за счет увеличения степени переплетения длинных цепочек между собой.

Хсяо и его сотрудники [20] также продемонстрировали роль высокомолекулярных компонентов в смесях на основе некристаллизующихся низкомолекулярных марок ПЭ ($M_w = 50\,000$ и $100\,000$) и кристаллизующегося высокомолекулярного ПЭ ($M_w = 250\,000$). При своих исследованиях эти ученые использовали методы МРРИ и ШРРИ с временным разрешением. Результаты исследований указывают на то, что в подобных смесях в условиях сдвигового течения формируются, в основном, кристаллы высокомолекулярных компонентом, но и вязкость полимерной матрицы (низкомолекулярный компонент) играет довольно важную роль и влияет на скорость образования кристаллических структур высокомолекулярного компонента.

Что же касается непосредственно самих структур типа «шиш-кебаб», то природа их также полностью не изучена и не объяснена. Примерно 30 лет назад Келлер и его сотрудники провели исследование структуры типа «шиш-кебаб» в образце ПЭ за счет использования метода ПЭМ [7–9, 35]. Ученым удалось выявить, что диаметр центральной части (шиш) в подобных структурах составляет примерно 10 нм, а длина — несколько микрон. Таким образом, подобные размеры структур увеличивают размеры кристаллических цепочек. Однако при исследовании некоторых полимеров [22, 26] методами оптической микроскопии (ОМ) в них наблюдаются также крупные и длинные объекты, диаметр которых составляет несколько микрон, которые ориентируются вдоль направления течения материала, даже при очень низких значениях скорости сдвига [36]. Подобные длинные объекты по некоторым характеристикам напоминают структуры типа «шиш-кебаб», однако размеры таких объектов в пространстве значительно

отличаются от размеров структур типа «шиш-кебаб». Судя по размерам подобных объектов, ламелярные структуры (кебаб), скорее всего, располагаются внутри них.

Таким образом, на основании полученной информации можно сделать вывод о том, что структуры типа «шиш-кебаб» являются иерархическими в широком масштабе. Однако, к сожалению, иерархичность структур типа «шиш-кебаб» была изучена и описана учеными всего в нескольких статьях. Основная причина недостатка информации по этому вопросу состоит в том, что изучать структуры типа «шиш-кебаб» одновременно на нескольких уровнях (в различных диапазонах масштабов) довольно трудно. Кроме того, следует понимать, что ламелярные структуры (кебаб) располагаются непосредственно на центральных структурах (шиш), а поэтому различить их при исследованиях оказывается довольно сложно.

Именно поэтому в работе, описанной в настоящей главе, ученые исследовали процесс кристаллизации композитов или смесей сверх высокомолекулярного ПЭ (СВМПЭ) и низкомолекулярного полиэтилена в условиях сдвигового течения. Особое внимание ученых было уделено влиянию СВМПЭ на особенности процесса кристаллизации. При своих исследованиях ученые использовали метод рассеяния деполяризованного света (РДС) с временным разрешением и метод МРРИ, что позволило им исследовать структуры, присутствующие в материале, в довольно широком диапазоне размеров — от 0,1 нм до нескольких десятков микрон. За счет использования метода РДС ученым удалось на микронном уровне зафиксировать в образцах материалов крупные и длинные объекты, которые располагались вдоль направления течения материала, а за счет использования метода МРРИ — особенности процессов образования ламелярных структур (кебаб), а также определить расстояния между соседними ламелями. Кроме того, для селективного анализа структур, образованных сверх высокомолекулярным компонентом, ученые использовали в своей работе также метод малоуглового рассеяния нейтронов (МРН).

19.2. Испытания

19.2.1. Материалы

При исследованиях методом РДС и МРРИ ученые использовали марки СВМПЭ со среднемассовой молекулярной массой $M_w = 2\,000\,000$ и величиной полидисперсности $M_w/M_n = 12$, а также марки низкомолекулярного ПЭ со среднемассовой молекулярной массой $M_w = 58\,600$ и величиной полидисперсности $M_w/M_n = 8,01$, где M_n — среднечисловая молекулярная масса полимера. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для образцов низкомолекулярного ПЭ и СВМПЭ были определены значения номинальной температуры плавления, которые составили 134 и 135 °С соответственно (при скорости нагревания образцов 20 °С/мин). Две эти марки ПЭ смешивались друг с другом в растворе, что позволило ученым осуществить смешение компонентов на молекулярном уровне. Смесь СВМПЭ и низкомолекулярного ПЭ с определенным содержанием компонентов (содержание СВМПЭ составляло 0,2–3 %масс.) растворялась в ксилоле в присутствии антиоксиданта (в качестве которого использовался 1,6-трет-бутил-*пара*-крезол), в результате чего при температуре 130 °С в атмосфере азота был получен гомогенный (однородный) раствор компонентов. Полученный

раствор в течение 1 ч выдерживался при температуре 130 °С, а затем был резко охлажден ледяной водой, в результате чего образовался гель, который был отфильтрован от ксилола и несколько раз промыт метанолом. На следующем этапе полученный гель был подвергнут сушке в условиях вакуума при температуре 70 °С (в течение 2 дней), а затем отпрессован на горячем прессе при температуре 165 °С в течение 5 минут и быстро охлажден путем помещения в ледяную воду. В результате выполнения всех указанных действий ученым удалось получить тонкие пленки толщиной примерно 0,3 мм, которые и были использованы в качестве образцов при дальнейших исследованиях. Аналогичным способом ученые получили также и пленку из исходного низкомолекулярного ПЭ, которую использовали в исследованиях в качестве образца сравнения.

При исследованиях методом МРН ученые использовали марки СВМПЭ и дейтерированного низкомолекулярного ПЭ со значениями $M_w = 200\,000$ и $M_w/M_n = 5$ соответственно. При исследованиях использовалась та же марка СВМПЭ, что и при исследованиях методами РДС и МРРИ. Полоски пленок, полученных из смеси гидрогенизированного сверхвысокомолекулярного ПЭ (2,8 %масс.) и дейтерированного низкомолекулярного ПЭ (97,2 %масс.), изготавливались учеными таким же образом, как и образцы, исследованные методом РДС, однако после получения образцы еще дополнительно растягивались в шесть раз и нагревались до температуры 133 °С (т. е. чуть ниже температуры плавления, которая составляет 135 °С), а затем помещались в ледяную воду. Подобные растянутые (ориентированные) полоски на следующем этапе размещались на специальной ячейке для проведения анализа методом малуглового рассеяния нейтронов. Следует отметить, что быстрое охлаждение образцов смесевых материалов необходимо осуществлять как можно с большей скоростью, что позволяет исключить возможность сегрегации компонентов материала [37–39]. Однако в работе, описанной в настоящей главе, ученые не проверяли непосредственно степень сегрегации компонентов в исследованных образцах.

19.2.2. Измерение интенсивности рассеяния деполяризованного света (РДС)

Двумерные (2D) измерения методом РДС осуществлялись с использованием самодельного аппарата, в котором в качестве источника света применяется лазер на основе He–Ne (мощность 80 мВт, длина волны $\lambda = 633$ нм), а в качестве детектора — камера на приборах с зарядовой связью и двумерным экраном. Диапазон значений длины вектора рассеяния Q в проводимых экспериментах составлял от $4 \cdot 10^{-5}$ до $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$, где $Q = 4\pi \sin\theta/n\lambda$ (2θ и n — угол рассеяния и показатель преломления, соответственно).

При проведении исследований методом РДС ученые использовали высокотемпературную сдвиговую ячейку *Linkam CSS-450*, что позволяло им контролировать и при необходимости регулировать температуру исследуемой системы и условия действия сдвиговой нагрузки. Образец тонкой пленки размещался между двумя кварцевыми пластинами, которые применяются при исследованиях методом РДС, при этом при всех измерениях толщина пленочных образцов составляла 0,3 мм.

На рис. 19.1 представлена зависимость, описывающая характер изменения температуры пленочного образца при проведении экспериментов методом РДС: нагревание полимерного образца от комнатной температуры до температуры 165 °С со

скоростью примерно $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$; выдержка образца при температуре $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 минут; охлаждение образца до температуры кристаллизации ($T_{\text{кр}} = 129\text{ }^{\circ}\text{C}$) со скоростью $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$; выдержка полимера при температуре $129\text{ }^{\circ}\text{C}$ и непосредственное проведение анализов методом РДС. После охлаждения материала до температуры кристаллизации ($129\text{ }^{\circ}\text{C}$) расплав полимера подвергался импульсному воздействию сдвиговой нагрузки.

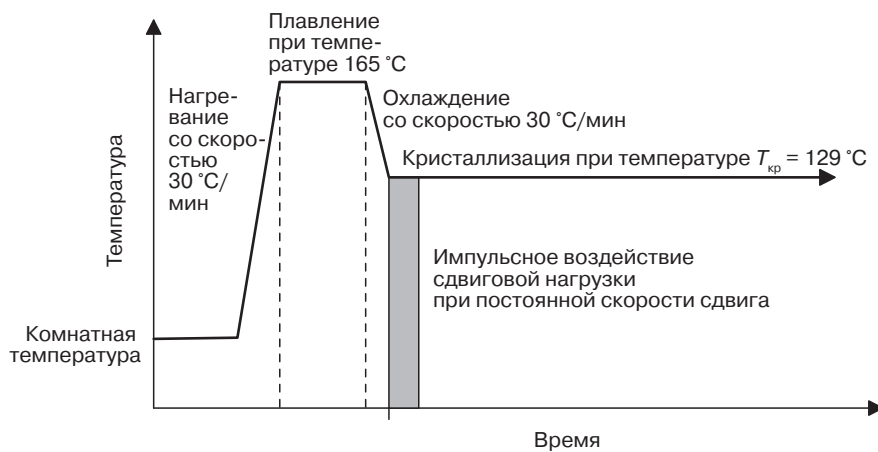


Рис. 19.1. Характер изменения температуры образца смеси ПЭ при осуществлении процесса кристаллизации (заимствовано из литературы [25])

19.2.3. Измерение интенсивности МРРИ

Измерения интенсивности МРРИ были проведены учеными за счет использования прибора *SPring-8* компании *Nishiharima* с устройством *BL45XU* для генерирования лучей [40] на стенде испускания синхротронного (магнитотормозного) излучения, а также прибора *KEK* компании *Tsukuba* с устройством *BL-15A* для генерирования лучей на фотонной установке (*Photon Factory*). Длина волны излучения, генерируемого в двух этих приборах, составляет $0,9$ и $1,54\text{ }\text{\AA}$ соответственно. При исследованиях методом МРРИ в качестве детектора использовалась камера на приборах с зарядовой связью (модель *C4880* компании *Hamamatsu Photonics K.K.*), оснащенная усилителем изображения. Диапазон значений длины вектора рассеяния Q в проводимых экспериментах составлял от $6 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-1}\text{ }\text{\AA}^{-1}$. Вектор рассеяния Q определялся по выражению $Q = 4\pi \sin\theta / n\lambda$. Кроме того, в своей работе ученые использовали прибор для проведения сверх малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (СМРРИ) с камерой типа Бонса-Харта. При подобных исследованиях диапазон значений длины вектора рассеяния Q составлял от $1 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-3}\text{ }\text{\AA}^{-1}$.

При проведении исследований методом МРРИ ученые использовали высокотемпературную сдвиговую ячейку *Linkam CSS-450*, что позволяло им контролировать и, при необходимости, регулировать температуру исследуемой системы и условия действия сдвиговой нагрузки. При подобных исследованиях анализировались пленочные

образцы толщиной 0,3 мм, которые помещались между двумя пластинами из нержавеющей стали, толщина каптоновских окон в которых составляла 50 мкм. При подобных исследованиях температура образцов материалов изменялась таким же образом, как и при исследованиях методом РДС, за исключением того, что импульс сдвиговой нагрузки воздействовал на образец материала при температуре, на 30 °С превышающей значение температуры кристаллизации полимера $T_{кр}$.

19.2.4. Измерение интенсивности малоуглового нейтронного рассеяния

Измерение интенсивности малоуглового нейтронного рассеяния проводилось учеными с использованием трех различных спектрометров. Один из спектрометров — прибор *F-SANS*, установленный в реакторе *JRR-3* в Токаи. Линзы для фокусировки нейтронов в подобном приборе изготовлены из MgF_2 и имеют диаметр 30 мм, радиус кривизны 25 мм и толщину 10,5 мм. За счет использования прибора *F-SANS* ученые провели двумерные испытания в диапазоне очень низких значений длины вектора рассеяния Q — от $1 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-2} \AA^{-1} . Кроме того, учеными был использован спектрометр *SANS-U* [41], который также установлен в реакторе *JRR-3* в Токаи. При проведении исследований на спектрометре *SANS-U* учеными использовался диапазон значений длин вектора рассеяния Q от $6 \cdot 10^{-3}$ до $7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Помимо этого, ученые использовали в своей работе времяпролетный МРН спектрометр *SWAN* [42], установленный в расщепляющем импульсном источнике холодных нейтронов в приборе *KENS* компании *Tsukuba*, что позволило ученым расширить диапазон длин вектора рассеяния Q до 3 \AA^{-1} . С помощью указанного спектрометра ученые измеряли зависимость интенсивности рассеяния от длины волны λ нейтронов, а также от величины угла рассеяния 2θ . Таким образом, при исследованиях ученым удалось проанализировать особенности рассеяния нейтронов в довольно широком диапазоне значений длины вектора рассеяния Q — от 10^{-2} до 3 \AA^{-1} . Следовательно, за счет использования трех указанных спектрометров ученые проанализировали особенности рассеяния нейтронов в диапазоне значений длины вектора рассеяния Q — от 10^{-4} до 3 \AA^{-1} . Подобный широкий диапазон значений Q ранее учеными не рассматривался, что и является основной отличительной чертой настоящей работы.

19.3. Результаты испытаний и их интерпретация

19.3.1. Измерение интенсивности РДС

Сперва ученые изучили особенности изменения структуры низкомолекулярного ПЭ (ПЭ матрица) в течение процесса кристаллизации после начала импульсного воздействия на материал сдвиговых напряжений при исследованиях методом РДС. На основании полученных данных ученые и интерпретировали результаты испытаний смесей ПЭ.

На рис. 19.2 представлены примеры снимков, полученных методом двумерного РДС (2D РДС) в различные моменты времени, характерные для образцов низкомолекулярного ПЭ, в которых осуществляется процесс кристаллизации после импульсного воздействия сдвиговых напряжений со скоростью сдвига 1, 8 и 16 с^{-1} .

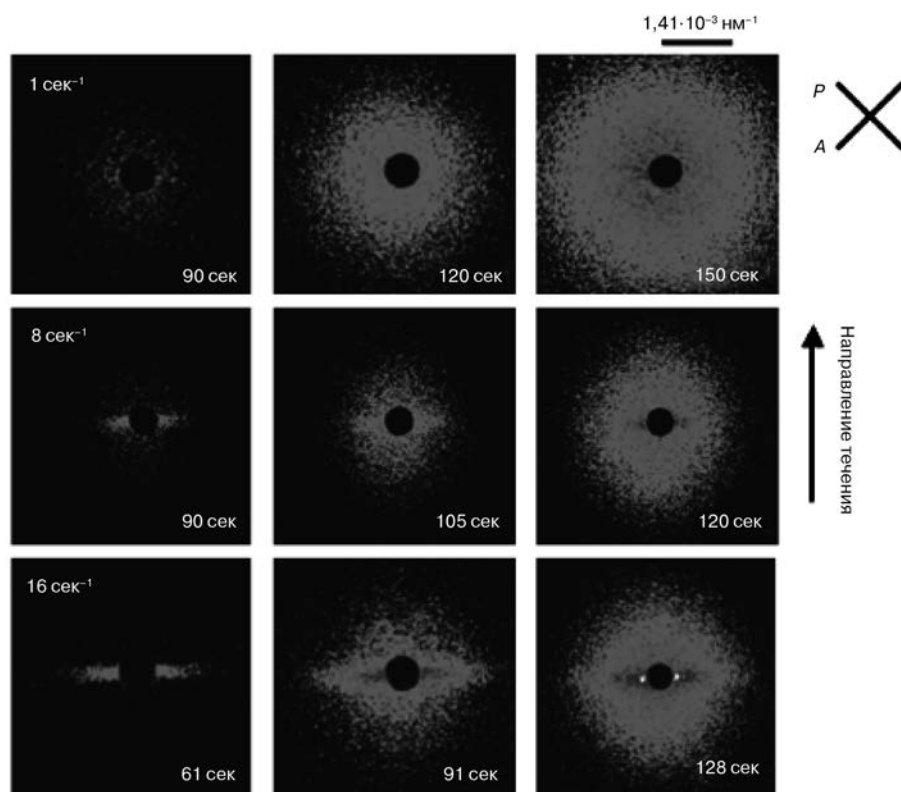


Рис. 19.2. Снимки, полученные методом 2D РДС в различные моменты времени, характерные для образцов низкомолекулярного ПЭ (ПЭ матрица), в которых осуществляется процесс кристаллизации при температуре 129 °С после импульсного воздействия сдвиговых напряжений со скоростью сдвига $\dot{\gamma}$ 1, 8 и 16 с^{-1} (сверху вниз). Величина деформации сдвига ϵ при испытаниях составляла 3200% (заимствовано из литературы [25])

При всех измерениях величина деформации сдвига составляла 3200%. После нескольких индуктивных периодов формирования структуры ученым удалось зафиксировать изотропный характер изменения результатов исследований методом двумерного РДС при величине скорости сдвига $\dot{\gamma} = 1 \text{ с}^{-1}$. При ее увеличении индуктивный период становится короче, и, несмотря на изотропный характер изменения результатов двумерного РДС, при увеличении $\dot{\gamma}$ скорость кристаллизации также увеличивается. При дальнейшем увеличении $\dot{\gamma}$ характер изменения результатов двумерного РДС становится анизотропным — подобное явление наблюдается при величине скорости сдвига чуть выше

$\dot{\gamma} = 6 \text{ с}^{-1}$. Так, например, при величине скорости сдвига $\dot{\gamma} = 16 \text{ с}^{-1}$ на снимках двумерного РДС на первых стадиях исследований наблюдается линейный характер рассеяния в направлении, перпендикулярном по отношению к направлению течения (рис. 19.2). Линейный характер рассеяния означает, что в исследуемых образцах вдоль направления рассеяния располагаются длинные объекты, способные рассеивать излучение (свет).

Келлер и его сотрудники [7–9, 35] произвели исследование структуры типа «шиш-кебаб» в ПЭ методом ПЭМ и определили, что в подобных образцах содержатся длинные центральные участки (шиш) диаметром примерно 10 нм, которые, по предположению ученых, образуются распрямленными, кристаллическими цепочками полимеров. Длинные объекты, которые ученые наблюдали в работе, описываемой в настоящей главе, имели намного больший диаметр по сравнению с объектами, наблюдаемыми Келлером и его сотрудниками, а поэтому ученые предположили, что они обнаружили не сами центральные части структуры типа «шиш-кебаб» (шиш) (распрямленные кристаллические цепочки полимера), а некие аналоги этих структур. Более подробно этот вопрос будет описываться чуть ниже в настоящей главе. Подобные крупные и длинные объекты были названы учеными «линейными структурами», и упоминаются в настоящей главе именно таким образом.

При дальнейшем воздействии на материал в нем снова начинает проявляться изотропный характер рассеяния и пропадает анизотропный характер рассеяния. Проявление изотропного характера рассеяния объясняется тем, что в материале в таких условиях появляются сферолиты, что подтверждается результатами исследования образцов композитов методом оптической микроскопии. Для обеспечения количественной оценки характера анизотропии двумерного рассеяния ученые предложили в работе использовать меру анизотропии.

На рис. 19.3, *а* представлен типичный снимок, получаемый в результате исследования образца методом двумерного рассеяния деполяризованного света, а на рис. 19.3, *б* — зависимость интенсивности рассеяния света в параллельном и перпендикулярном направлениях по отношению к направлению течения материала от значений длины вектора рассеяния Q .

В области высоких значений Q наблюдается довольно невысокая интенсивность рассеяния, однако при уменьшении значений Q ниже определенной предельной величины (точное значение которой зависит от направления рассеяния) интенсивность рассеяния начинает довольно резко увеличиваться. В своей работе ученые определили подобные предельные значения, при которых начинается резкое изменение интенсивности рассеяния, в продольном (параллельном) и поперечном (перпендикулярном) направлениях по отношению к направлению течения материала, а также отношение этих предельных значений ($= Q_{\parallel}/Q_{\perp}$), и использовали это значение в качестве меры анизотропии РДС. Подобную меру ученые называют в настоящей главе степенью анизотропии $R_{\text{аниз}}$. Значения $R_{\text{аниз}}$ изменяются с течением времени: на первых стадиях $R_{\text{аниз}}$ имеет максимальное значение, однако при дальнейшем воздействии на материал постепенно снижается. Для оценки $R_{\text{аниз}}$ рассеяния в различных материалах ученые в настоящей работе использовали максимальные значения $R_{\text{аниз}}$. Очевидно, что значения $R_{\text{аниз}}$ зависят от диапазона значений вектора рассеяния Q , выбранного для анализа значений этого показателя. При исследованиях материалов методом РДС значение $R_{\text{аниз}}$ позволяет оценить степень анизотропии рассеяния света на микронном уровне.

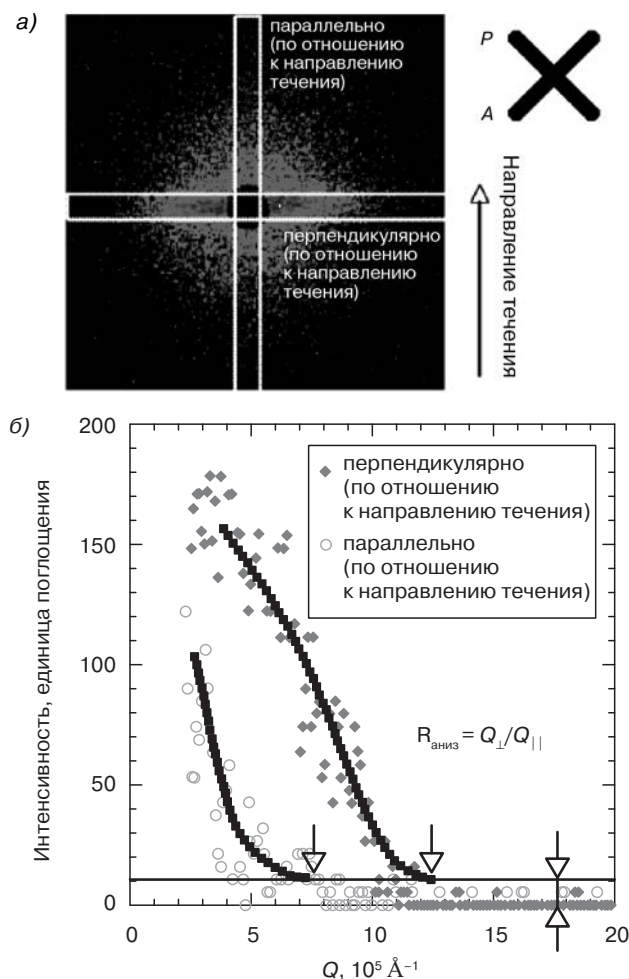


Рис. 19.3. Типичный снимок, полученный методом двумерного рассеяния деполаризованного света (РДС) (а) и механизм определения $R_{\text{аниз}}$ рассеяния ($= Q_{\perp} / Q_{\parallel}$) при РДС (б)

На рис. 19.4 представлена графическая зависимость максимальных значений $R_{\text{аниз}}$ (для ПЭ матрицы) от величины $\dot{\gamma}$ при различных значениях сдвиговой деформации.

В области низких значений скорости сдвига $R_{\text{аниз}}$ имеет примерно одинаковые значения, что означает, что в таких условиях процесс рассеяния имеет изотропный характер. Значения $R_{\text{аниз}}$ начинают повышаться только после некоторого предельного значения $\dot{\gamma}$, величина которого зависит от значения сдвиговой деформации ϵ . Так, например, если величина ϵ составляет 3200%, то значение $R_{\text{аниз}}$ остается практически постоянным вплоть до значений $\dot{\gamma} 6 \text{ с}^{-1}$, однако после указанного значения начинает довольно резко увеличиваться. На основании полученных результатов ученые сделали вывод о том, что подобные условия действия сдвиговых нагрузок (которые были использованы при испытании образцов исходного ПЭ) можно использовать и при анализе

образцов смесей ПЭ, поскольку при подобных условиях полимерная матрица не проявляет анизотропного характера рассеяния излучения. Если же в результате анализа при аналогичных условиях воздействия сдвиговой нагрузки в образцах смесей ПЭ начнет проявляться некоторая $R_{\text{аниз}}$ рассеяния света, то подобное изменение можно будет напрямую связать с влиянием на свойства смеси второго компонента, т. е. СВМПЭ.

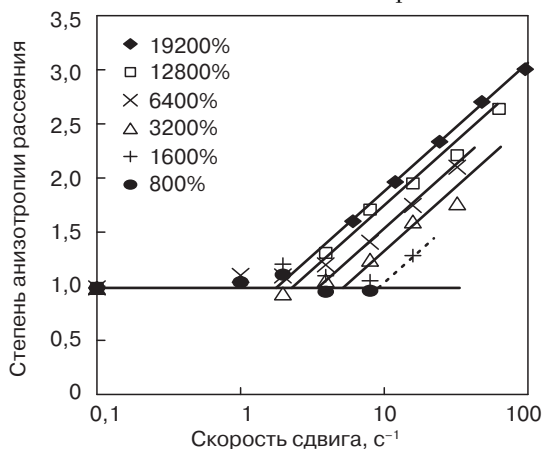


Рис. 19.4. Зависимость $R_{\text{аниз}}$ рассеяния от величины $\dot{\gamma}$ для случая ПЭ матрицы (низкомолекулярный ПЭ) при различных значениях сдвиговой деформации ϵ в диапазоне от 800 до 19 200% (заимствовано из литературы [25])

На рис. 19.5 представлены снимки двумерного рассеяния деполяризованного света, полученные в различные моменты времени при анализе ПЭ матрицы и смеси ПЭ, содержащей 3 %масс. СВМПЭ на протяжении всего процесса кристаллизации полимера при температуре 129 °С после импульсного воздействия сдвиговой нагрузки.

При исследованиях, проведенных учеными, $\dot{\gamma}$ составляла 4 с^{-1} , а ϵ 1600%. В случае ПЭ матрицы примерно в течение 80 с после импульсного воздействия сдвиговой нагрузки наблюдается изотропный характер рассеяния света, а интенсивность рассеяния света образцом с течением времени увеличивается. С другой стороны, в случае смеси ПЭ, содержащей 3% СВМПЭ, наблюдается линейный характер рассеяния, при этом рассеяние происходит, в основном, в направлении, перпендикулярном по отношению к направлению течения. Подобный характер рассеяния в смесях проявляется по истечении примерно 30 с после импульсного воздействия сдвиговой нагрузки, т. е. в этот момент в материале содержатся «линейные структуры». По истечении более продолжительного периода времени (более 80 с) в материале начинает проявляться изотропный характер рассеяния, а анизотропность рассеяния практически полностью исчезает. Предельное время проявления изотропного рассеяния в смеси полимеров с содержанием СВМПЭ 3% практически совпадает со значением этого показателя, характерным для полиэтиленовой матрицы, что указывает на то, что изотропное рассеяние в смеси полимеров обеспечивается именно за счет наличия в ней ПЭ матрицы. Однако очевидно, что линейный характер рассеяния обеспечивается присутствием в смеси СВМПЭ, поскольку при таких же условиях воздействия сдвиговой нагрузки в самой полиэтиленовой матрице не происходит анизотропного рассеяния излучения. Исходя из полученных

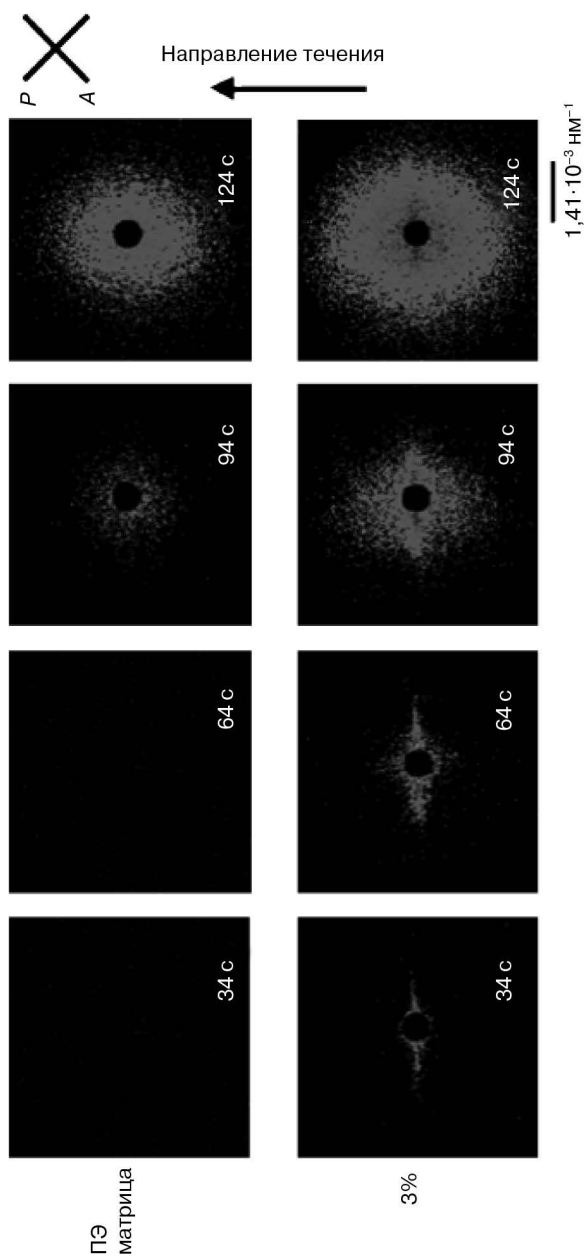


Рис. 19.5. Снимки двумерного РДС, полученные в различные моменты времени при анализе ПЭ матрицы (низкомолекулярный ПЭ) и смеси ПЭ, содержащей 3 % масс. СВМПЭ на протяжении всего процесса кристаллизации полимера при температуре 129 °С после импульсного воздействия сдвиговой нагрузки. При исследованиях $\dot{\gamma}$ составляла 4 с⁻¹, а ε — 1600% (заимствовано из литературы [25])

результатов, ученые сделали вывод о том, что присутствие в материале СВМПЭ стимулирует процесс образования «линейных структур». Учеными были проведены предварительные исследования подобных «линейных структур» методом ШРРИ, однако так и не были выявлены признаки протекания процесса кристаллизации, а следовательно, можно предположить, что подобные «линейные структуры» не кристаллические. Однако «линейные структуры» могут наблюдаться при исследованиях образцов материалов методами оптической микроскопии (ОМ).

Кроме того, в своей работе ученые изучили характер влияния концентрации СВМПЭ ($C_{\text{СВМПЭ}}$) на процесс рассеяния света смесью полимеров. На рис. 19.6 представлены снимки двумерного рассеяния, полученные для смесей ПЭ с различной концентрацией сверх высокомолекулярного полиэтилена ($C_{\text{СВМПЭ}}$) по истечении 68 и 98 с после импульсного воздействия сдвиговой нагрузки.

При исследованиях $\dot{\gamma}$ составляла 4 с^{-1} , а величина ϵ 3200%. В тех случаях, когда в смесях содержалось менее чем 0,5 %масс. СВМПЭ ($C_{\text{СВМПЭ}}$), в материале не наблюдалось анизотропного характера рассеяния света. Однако в тех случаях, когда $C_{\text{СВМПЭ}}$ в смеси составляла примерно 0,5 %масс. ($C_{\text{СВМПЭ}} = 0,5 \text{ \%масс.}$), на снимке проявилось слабое анизотропное рассеяние света по истечении 68 с после импульсного воздействия сдвиговой нагрузки (рис. 19.6). При увеличении $C_{\text{СВМПЭ}}$ интенсивность двумерного анизотропного рассеяния также увеличивается. Таким образом, можно предположить, что $C_{\text{СВМПЭ}} = 0,5 \text{ \%масс.}$ является критической (предельной) концентрацией $C_{\text{аниз}}^*$, свыше которой начинает проявляться анизотропное рассеяние света.

На рис. 19.7 представлена зависимость $R_{\text{аниз}}$ для образцов смесей полимеров по истечении 68 с после импульсного воздействия сдвиговой нагрузки от ($C_{\text{СВМПЭ}}$ при трех различных режимах сдвигового деформирования (при подобных условиях в ПЭ матрице не наблюдается анизотропного рассеяния света).

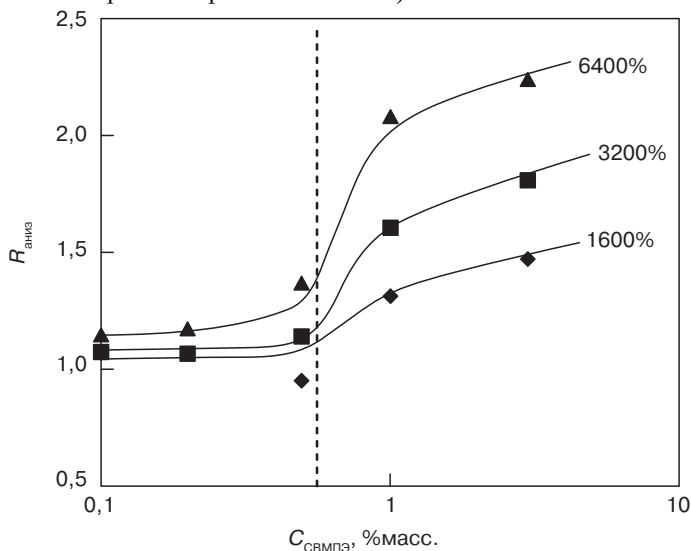


Рис. 19.7. Зависимость $R_{\text{аниз}}$ от $C_{\text{СВМПЭ}}$ при трех различных значениях ϵ : 1600, 3200 и 6400%. При исследованиях $\dot{\gamma}$ составляла 4 с^{-1} (заимствовано из литературы [25])

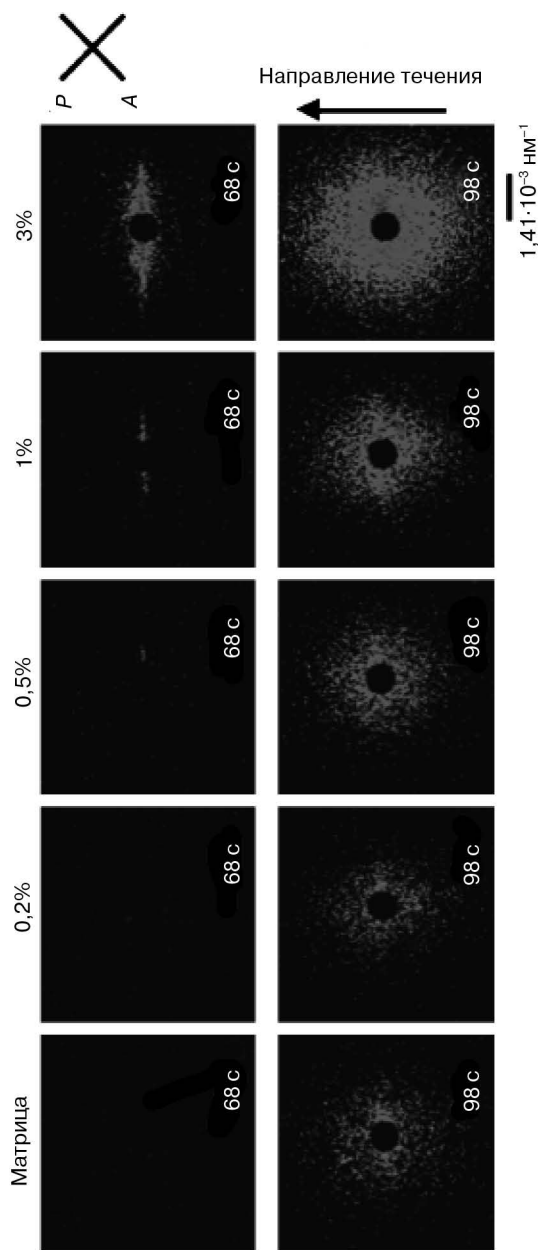


Рис. 19.6. Снимки двумерного рассеяния деполяризованного света, полученные для смесей ПЭ с различной $S_{\text{СВМПЭ}}$ (от 0 до 3 %масс.) по истечении 68 и 98 с после импульсного воздействия сдвиговой нагрузкой. При исследованиях $\dot{\gamma}$ составляла 4 с^{-1} , а ε — 1600% (заимствовано из литературы [25])

Очевидно, что при значениях $C_{\text{СВМПЭ}}$ ниже 0,5–0,6 %масс. $R_{\text{аниз}}$ во всех рассмотренных случаях имеет практически одинаковое значение и практически не изменяется, однако при более высоких $C_{\text{СВМПЭ}}$ довольно существенно увеличивается, а поэтому можно сделать вывод о том, что предельное значение $C_{\text{СВМПЭ}}$, после которого в смеси начинает проявляться анизотропное рассеяние света ($C_{\text{аниз}}^*$), составляет 0,5–0,6 %масс.

Ученые провели сравнение значений критической концентрации $C_{\text{аниз}}^*$ со значениями критической концентрации $C_{R_{\text{ин}}}$, при которых начинают проявляться переплетения цепочек СВМПЭ. Значения этой концентрации для полимерных цепочек со значением радиуса инерции $R_{\text{ин}}$ можно определить по следующему выражению:

$$C_{R_{\text{ин}}}^* = \frac{M_w}{4/3 \pi \langle R_{\text{ин}}^2 \rangle^{3/2} N_A}, \quad (19.1)$$

где $\langle R_{\text{ин}}^2 \rangle$ — среднеквадратическое значение радиуса инерции полимерных цепочек, которое можно определить по уравнению (19.2), предполагая, что молекулярномассовое распределение цепочек полимера подчиняется гауссовскому (*Gaussian*) закону и описывается выражением $U = M_w/M_n - 1$ [43]:

$$\langle R_{\text{ин}}^2 \rangle = \frac{bL(2U + 1)}{3(U + 1)}, \quad (19.2)$$

где b и L — постоянная длина и длина контура соответственно. Учитывая литературные данные, согласно которым $(\langle R_{\text{ин}}^2 \rangle / M_w)^{1/2} = 0,46$ [39], ученые рассчитали, что величина критической концентрации $C_{R_{\text{ин}}}^*$ при которых начинают проявляться переплетения цепочек СВМПЭ, составляет 0,178 г/см³ или 0,209 %масс., т. е. в некоторой степени меньше, чем критическое значение концентрации $C_{\text{аниз}}^*$. Соотношение значений указанных критических концентраций ($C_{\text{аниз}}^*/C_{R_{\text{ин}}}^*$) составляет 2,5–3, т. е. можно предположить, что процесс образования переплетений цепочек СВМПЭ оказывает очень большое влияние на формирование «линейных структур». Полученные данные хорошо согласуются с результатами, полученными Корнфилдом и его сотрудниками [34], согласно которым наличие в системе длинных цепочек оказывает комплексное влияние на ход процессов кристаллизации под действием сдвиговых напряжений. Подобные результаты могут объясняться за счет представления следующей ситуации. Для получения «линейных структур» или промежуточных формирований, из которых впоследствии будут образовываться центральные части структур (шиш), полимерные цепочки должны растягиваться под действием сдвиговых напряжений. Если представить, что цепочки СВМПЭ в смеси располагаются изолированно друг от друга, то в результате сдвигового течения эти цепочки будут в некоторой степени растягиваться и распрямляться; однако следует отметить, что в этом случае не будет образовываться полностью анизотропная структура. С другой стороны, если содержание СВМПЭ в смеси будет превышать критическое значения (с точки зрения возможности образования переплетений), то под действием сдвиговой нагрузки будет деформироваться сетка, образованная полимерными цепочками, а следовательно, будут растягиваться и сами полимерные молекулы. Таким образом, критическое значение концентрации (содержания), при котором в материале начинает проявляться анизотропия свойств ($C_{\text{аниз}}^*$), должно соответствовать критическому значению концентрации, при котором в материале начинает существенно возрастать эффективность переплетений цепочек. Схематично подобная ситуация продемонстрирована на рис. 19.8, а и б.

Подобная ситуация напоминает процесс гель-прядения [44–47], который используется для получения волокон из ПЭ со сверх высокой прочностью и сверхвысоким значением модуля упругости, хотя полной аналогии провести все же невозможно. При подобной процедуре цепочки ПЭ подвергаются чрезвычайно высокой вытяжке, поскольку растяжение осуществляется через точки сшивки сетки гель-фракции. Однако для получения волокон со сверхвысокой прочностью количество подобных точек сшивки (или переплетения) должно быть как можно меньшим, поскольку при наличии слишком большого количества подобных точек полимерные цепочки вообще теряют возможность растягиваться. Предполагается, что при процессах кристаллизации смеси ПЭ, на которую воздействует сдвиговая нагрузка, «линейные структуры» или промежуточные структуры, из которых впоследствии формируется центральная часть образования (шиш), не будут формироваться при слишком высокой $C_{\text{СВМПЭ}}$ (свыше $C_{\text{аннз}}^*$), поскольку в этом случае полимерные цепочки не смогут в достаточной степени растягиваться и распрямляться под действием сдвиговой нагрузки в связи с наличием в массе материала большого количества переплетений молекул (как это показано на рис. 19.8, в).

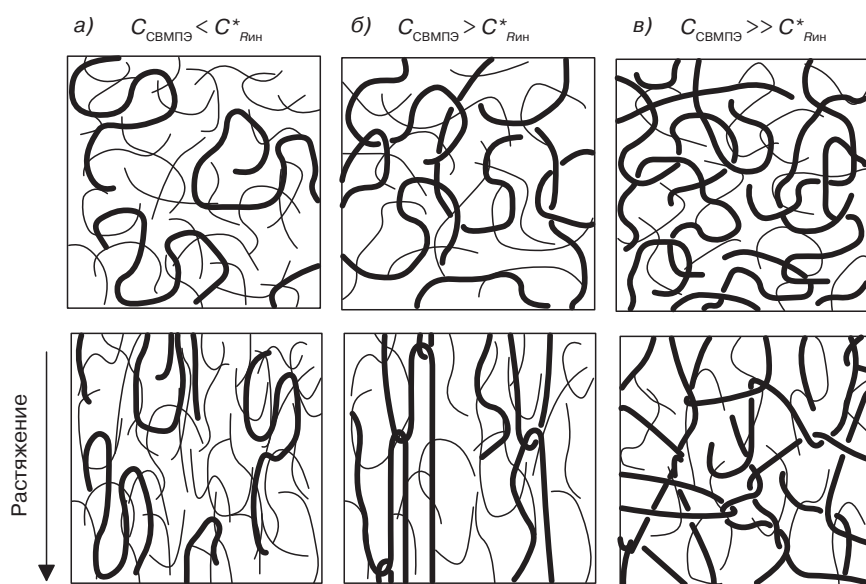


Рис. 19.8. Схематическое изображение влияния цепочек СВМПЭ на процесс образования «линейных структур». Толстыми и тонкими кривыми обозначены цепочки СВМПЭ и низкомолекулярного ПЭ, соответственно: а — $C_{\text{СВМПЭ}} < C_{\text{Рин}}^*$: цепочки СВМПЭ располагаются изолированно по отношению друг к другу, а поэтому растягиваются и распрямляются под действием сдвиговой нагрузки в незначительной степени; б — $C_{\text{СВМПЭ}} > C_{\text{Рин}}^*$: цепочки СВМПЭ переплетаются друг с другом, а поэтому растяжение цепочек осуществляется за счет деформации полимерной сетки, образованной этими цепочками; в — $C_{\text{СВМПЭ}} \gg C_{\text{Рин}}^*$: в системе имеется слишком большое количество точек переплетения (сшивки), что существенно препятствует растяжению цепочек высокомолекулярного ПЭ (заимствовано из литературы [25])

19.3.2. Измерение интенсивности МРРИ

В результате измерений методом рассеяния деполяризованного света ученым удалось зафиксировать формирование структуры на микронном уровне при осуществлении процесса кристаллизации смесей ПЭ, в частности «линейных структур» или промежуточных структур, из которых впоследствии формируются центральные части образований (шиш). Однако для обеспечения возможности анализа процессов формирования ламелей (кебаб) ученым потребовалось исследовать материал на нанометрическом уровне. Таким образом, ученые осуществили ряд измерений методом МРРИ, проанализировав ход процесса кристаллизации в смесях ПЭ, на которые воздействует сдвиговая нагрузка. Измерения в этом случае проводились при аналогичных условиях, как и измерения методом рассеяния деполяризованного света, за исключением того, что импульс воздействия сдвиговой нагрузки при двух методах осуществлялся при различной температуре. При исследованиях методом МРРИ импульсное воздействие сдвиговой нагрузки осуществлялось при температуре, которая на 30 °С превышала значение температуры кристаллизации материала $T_{кр}$. На рис. 19.9 представлен пример изменения характера двумерного МРРИ (в виде отдельных снимков) образцами смесей ПЭ, содержащих 0, 1 и 2 %масс. СВМПЭ, с течением времени при осуществлении процесса кристаллизации материала при температуре $T_{кр} = 132$ °С и в условиях сдвигового течения смеси.

В материале, не содержащем СВМПЭ (0 %масс.) наблюдается только изотропный характер рассеяния излучения. Однако в смесях, содержащих 1 и 2 %масс. СВМПЭ, наблюдается линейный (двухточечный) характер рассеяния в направлении, параллельном по отношению к направлению воздействия сдвиговой нагрузки, при этом интенсивность рассеяния излучения в двух точках с течением времени становится более высокой, что указывает на то, что введение в материал СВМПЭ позволяет повысить вероятность образования анизотропной структуры. Подобное ориентированное рассеяние, скорее всего, обеспечивается ламелями (кебаб), которые ориентируются перпендикулярно по отношению к направлению воздействия сдвиговой нагрузки, а само расположение точек, в которых наблюдается максимум рассеяния, соответствует так называемому длинному периоду между ламелями (кебаб). В случае смеси, содержащей 2 %масс. СВМПЭ подобное точечное рассеяние начинает происходить примерно по истечении 3 минут после достижения температуры кристаллизации ($T_{кр}$), а в случае смеси, содержащей 1 %масс. СВМПЭ — по истечении примерно 10 минут. Это означает, что при увеличении содержания СВМПЭ в смеси ПЭ повышается также и скорость кристаллизации материала. В предыдущем разделе говорилось о том, что ученым удалось доказать то, что при введении в материал СВМПЭ повышается вероятность образования «линейных структур» или промежуточных структур, из которых впоследствии формируются центральные части образований (шиш), а также то, что образование подобных структур происходит только после определенной критической концентрации СВМПЭ. Полученные результаты предполагают, что за счет введения СВМПЭ можно повысить вероятность образования ламелей (кебаб), а также то, что имеется некая критическая концентрация, после которой и происходит формирование подобных структур.

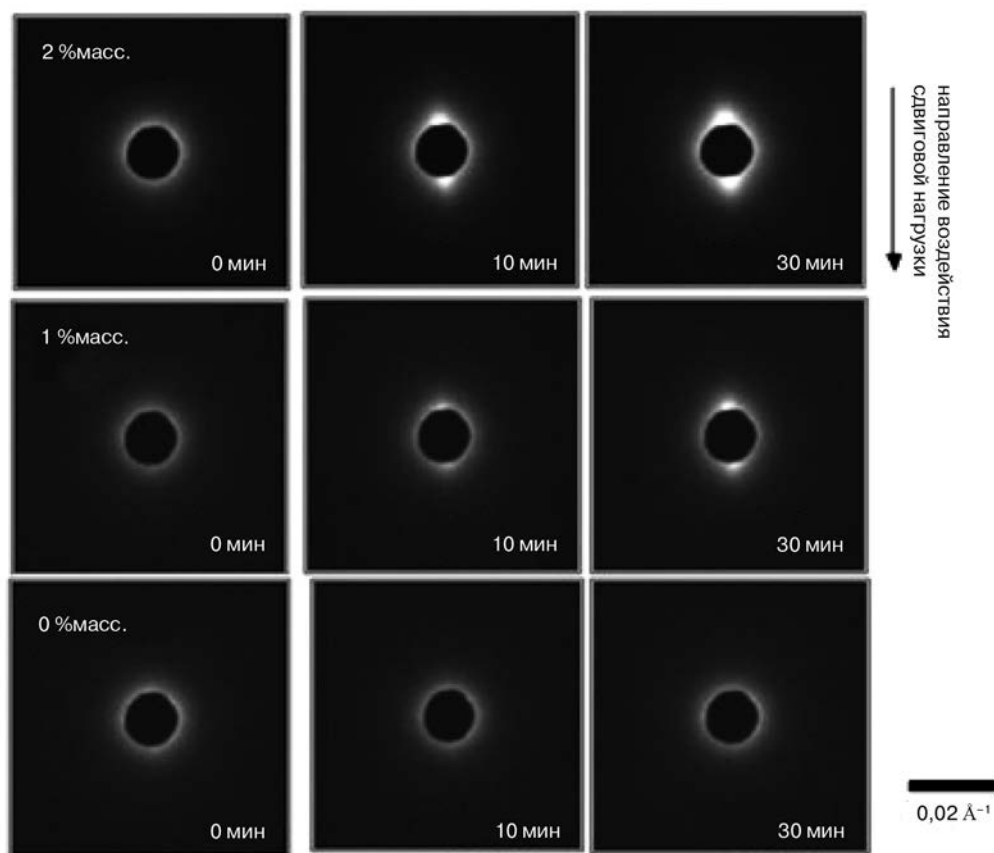


Рис. 19.9. Изменение характера двумерного МРРИ (в виде отдельных снимков) образцами смесей ПЭ, содержащих 0, 1 и 2 %масс. СВМПЭ, с течением времени при осуществлении процесса кристаллизации материала при температуре $T_{кр} = 132\text{ }^{\circ}\text{C}$

Следует отметить, что линейный характер рассеяния в направлении, перпендикулярном по отношению к направлению течения материала, наблюдался при анализе методом МРРИ не всех образцов, содержащих СВМПЭ. Подобный линейный характер рассеяния является своеобразным признаком наличия в материале центральных частей структур (шиш) [22, 48–50]. Однако в предыдущих разделах было показано, что «линейная структура» или промежуточная структура, из которой впоследствии формируются центральные части образований (шиш), наблюдалась на снимках двумерного рассеяния деполяризованного света в виде линейного спектра рассеяния в направлении, перпендикулярном по отношению к направлению течения при такой же температуре и условиях воздействия сдвиговой нагрузки, как и при измерениях методом МРРИ. Подобные результаты указывают на то, что в материале может иметься «линейная структура» или промежуточная структура, из которой впоследствии формируются центральные части образований (шиш), даже в том случае, если

в результате измерений методом МРРИ не наблюдается линейного характера рассеяния излучения в направлении, перпендикулярном по отношению к направлению течения материала. Таким образом, результаты измерений методом МРРИ указывают на то, что при проведении экспериментов в материалах образовывались «линейные структуры» или промежуточные структуры, из которой впоследствии формировались центральные части образований (шиш).

Кроме того, на основании результатов, полученных методом МРРИ, ученые проанализировали характер изменения значений температуры кристаллизации $T_{кр}$ с течением времени. На рис. 19.10 представлены двумерные снимки МРРИ, полученные в результате анализа смеси ПЭ с содержанием СВМПЭ 0,2 %масс. при различных значениях температуры кристаллизации $T_{кр}$.

При температурах ниже 127 °С на снимках рассеяния наблюдается две точки с высокой интенсивностью, которые располагаются параллельно по отношению к направлению воздействия сдвиговой нагрузки, однако проявляются эти точки только по истечении некоторого периода индукции. Впоследствии характер рассеяния снова становится изотропным, что объясняется формированием в материале сферолитов. При уменьшении $T_{кр}$ продолжительность периода, по истечении которого начинает проявляться анизотропное рассеяние, в некоторой степени сокращается. Подобное явление объясняется увеличением степени переохлаждения материала, которая является движущей силой процесса кристаллизации в указанном диапазоне значений температуры [51]. С другой стороны, при кристаллизации материала при температуре выше 129 °С точечного рассеяния в направлении, параллельном по отношению к направлению воздействия сдвиговой нагрузки, не было зарегистрировано

даже по истечении 1 ч после начала охлаждения образца. Следует также отметить, что в смесях, содержащих более чем 0,2 %масс. СВМПЭ, две точки интенсивного рассеяния наблюдаются даже при температурах выше 129 °С, что говорит о том, что анизотропия свойств начинает проявляться после определенной критической концентрации сверх высокомолекулярного ПЭ, при этом значение этой критической концентрации зависит от величины температуры кристаллизации материала.

Для анализа анизотропного характера рассеяния излучения ученые по данным МРРИ исследовали степень анизотропии материала. На рис. 19.11 представлен типичный снимок двумерного МРРИ, полученный для смеси ПЭ с содержанием СВМПЭ 0,2 %масс. при

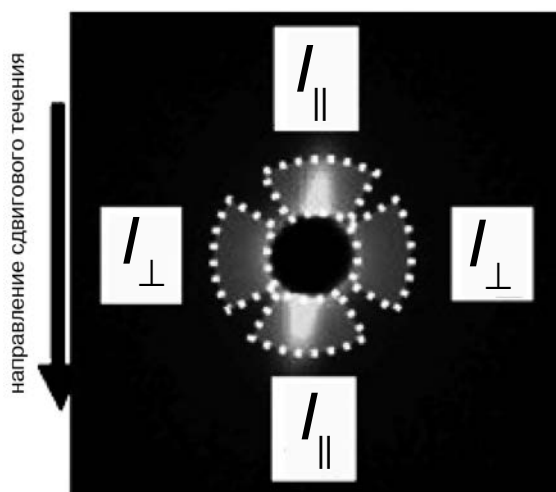


Рис. 19.11. Типичный снимок двумерного МРРИ, полученный для смеси ПЭ с содержанием СВМПЭ 0,2 %масс. Пунктирными линиями показаны участки интенсивного рассеяния, площадь которых определяется при анализе

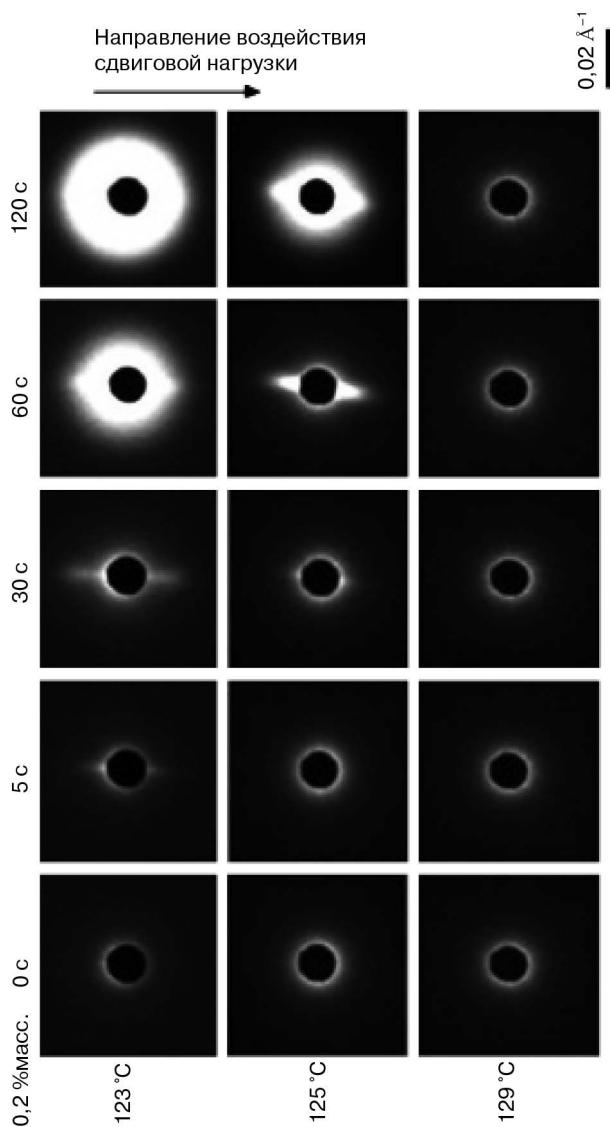


Рис. 19.10. Изменение характера двумерного МРРИ (в виде отдельных снимков) образцами смесей ПЭ, содержащих 0,2 %масс. СВМПЭ, с течением времени при осуществлении процесса кристаллизации материала при температурах $T_{кр} = 123, 125$ и 129 °C

температуре кристаллизации $T_{кр} = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ по истечении 40 с после импульсного воздействия сдвиговой нагрузки.

Ученые рассчитали отношение интенсивности рассеяния в параллельном ($I_{//}$) и перпендикулярном (I_{\perp}) направлении в диапазоне значений Q от 0,008 до 0,02 \AA^{-1} . На рис. 19.11 области интенсивного рассеяния представлены пунктирными линиями. Величина отношения $I_{//}$ и I_{\perp} зависит от времени, в течение которого осуществляется охлаждение материала, и достигает максимального значения на первых этапах процесса кристаллизации, а впоследствии постепенно снижается в результате образования в материале изотропных сферолитов. В настоящей работе ученые определили максимальное значение этого отношения как степень анизотропии при МРРИ, и изобразили логарифмическую зависимость этого параметра от содержания СВМПЭ в смеси (рис. 19.12) при различных значениях температуры кристаллизации $T_{кр}$.

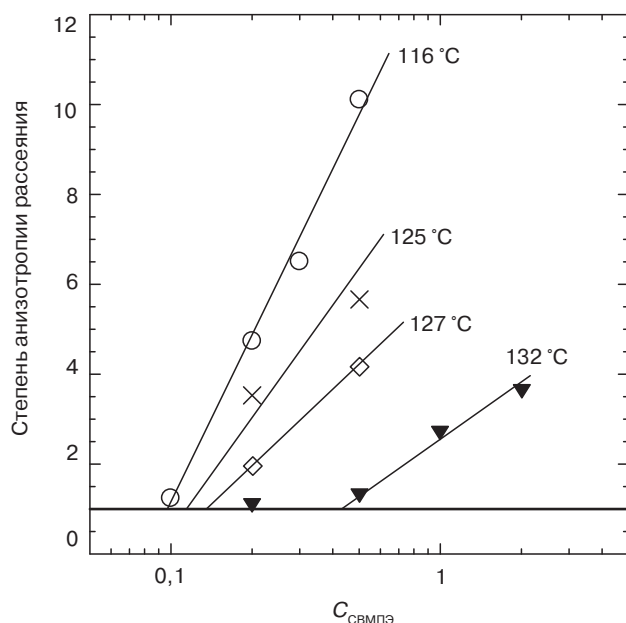


Рис. 19.12. Зависимость $R_{\text{аниз}}$ рассеяния от концентрации СВМПЭ в смеси при различных значениях температуры кристаллизации

В области низкого содержания СВМПЭ $R_{\text{аниз}}$ рассеяния имеет приблизительно одинаковое значение при любой $T_{кр}$, однако после определенного критического значения концентрации $R_{\text{аниз}}$ начинает постепенно повышаться, при этом значение критической $C_{\text{СВМПЭ}}$ зависит от величины $T_{кр}$. За счет экстраполяции линейных соотношений ученым удалось определить критические значения концентрации СВМПЭ ($C_{\text{МРРИ}}^*$), при которых начинает проявляться анизотропия рассеяния рентгеновского излучения. Полученные таким образом критические значения концентрации СВМПЭ ($C_{\text{МРРИ}}^*$) представлены на рис. 19.13 в зависимости от значений $T_{кр}$ смеси.

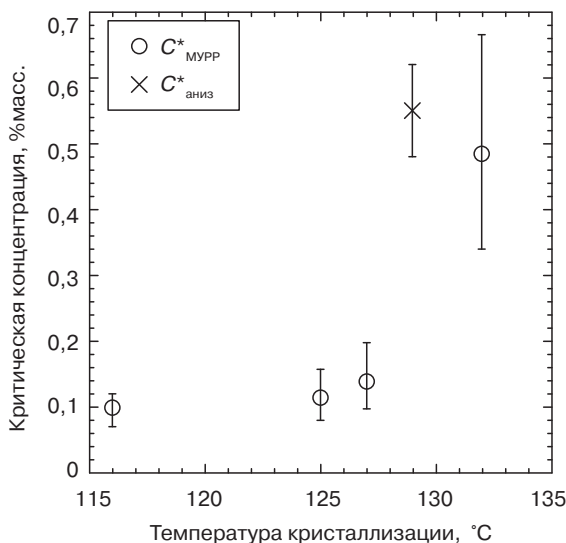


Рис. 19.13. Зависимость значений критической концентрации СВМПЭ ($C^*_{\text{МРРП}}$), при которой начинает проявляться анизотропия МРРИ, от величины $T_{\text{кр}}$. Крестиком (x) представлено значение $C^*_{\text{аниз}}$, при которой начинают образовываться анизотропные структуры, полученное в результате исследований материала методом рассеяния деполяризованного света

В предыдущих разделах ученые продемонстрировали, что критическое значение концентрации СВМПЭ, после которой начинается образование «линейной структуры», или промежуточной структуры, из которой впоследствии будет формироваться центральная часть образования (шиш), при $T_{\text{кр}} = 129^\circ\text{C}$ составляет примерно 0,5–0,6 %масс., что практически полностью соответствует значению $C^*_{\text{МРРП}}$, после которой происходит образование ламелей (кебаб). Полученные результаты подтверждают предположение о том, что переплетения цепочек СВМПЭ оказывают существенное влияние на процесс формирования ламелей (кебаб). Однако при подобном эксперименте ученые определили, что при уменьшении значения $T_{\text{кр}}$ значения $C^*_{\text{МРРП}}$ снижаются и достигают постоянного уровня примерно 0,1 %масс., что составляет приблизительно половину от значения $C^*_{\text{Рин}}$, при которой начинает происходить переплетение цепочек. Можно ли говорить о том, что критическое значение концентрации никаким образом не связано с процессом переплетения цепочек полимера? Секи и его сотрудники [34] изучили характер изменения критических значений концентрации для процессов образования анизотропных структур в смеси на основе изотактического полипропилена, в которой содержалось небольшое количество сверх высокомолекулярного компонента, и определили, что критическая концентрация имеет более низкое значение по сравнению со значением концентрации, при которой начинается происходить переплетение цепочек полимера ($C^*_{\text{Рин}}$). Таким образом, полученные учеными данные аналогичны результатам, полученным при низких значениях $T_{\text{кр}}$ (ниже 127°C). Для более глубокого понимания полученных результатов, а также результатов, описанных в более ранних работах, ученые проанализировали характер молекулярномассового распределения СВМПЭ. Более длинные цепочки в СВМПЭ могут переплетаться при концентрациях, при которых цепочки средней длины не

переплетаются, а следовательно более длинные цепочки в материале располагаются более ориентировано по сравнению с более короткими молекулами. Таким образом, критическая концентрация имеет более низкое значение по сравнению со значением предельной концентрации, при которой начинается переплетение цепочек, что не удивительно для полимерных материалов, которые характеризуются определенным молекулярномассовым распределением.

Ученые очень кратко обсудили вопросы зависимости критических значений концентрации, при которых начинает проявляться анизотропия свойств, от температуры. При рассмотрении указанного вопроса было проанализировано два процесса, которые происходят в материале при кристаллизации под действием сдвиговой нагрузки. Один из процессов — это ориентация полимерных цепочек под действием сдвиговых напряжений, а второй — сопутствующий процесс кристаллизации. Следует отметить, что оба указанных процесса конкурируют с процессом ориентационной релаксации полимерных цепочек. Для получения структуры типа «шиш-кебаб» молекулы СВМПЭ под действием сдвиговых напряжений должны растягиваться, распрямляться и ориентироваться. Если цепочки СВМПЭ в смеси будут располагаться изолированно и не будут переплетаться между собой, то под действием сдвиговой нагрузки они в некоторой степени растянутся и распрямятся, однако не столь существенно, поскольку в этом случае сдвиговые напряжения не передаются от одной цепочки к другой через переплетения. С другой стороны, если содержание СВМПЭ в смеси будет превышать критическое значение (с точки зрения возможности образования переплетений), то под действием сдвиговой нагрузки будет деформироваться сетка, образованная полимерными цепочками, и будут растягиваться сами полимерные молекулы.

Предельное значение концентрации, после которой начинает проявляться анизотропия свойств, должно соответствовать значению концентрации, после которой переплетения могут довольно эффективно выполнять эту функцию (передача напряжений). Представленное выше рассуждение аналогично тому, которое было представлено при рассмотрении критических значений концентрации, после которых при заданной температуре начинает проявляться анизотропия свойств ($C_{\text{аниз}}^*$) и начинают образовываться анизотропные структуры (согласно результатам измерений степени рассеяния деполяризованного света).

При обсуждении вопросов зависимости этой концентрации от температуры ученые проанализировали процессы релаксации, поскольку в подобных системах процессы ориентации конкурируют с процессами релаксации цепочек СВМПЭ. Если процесс релаксации осуществляется с более высокой скоростью по сравнению со скоростью сдвига, то под действием подобных сдвиговых напряжений полимерные цепочки не могут распрямляться, растягиваться и ориентироваться. Подобный релаксационный процесс должен осуществляться в виде так называемых рептационных перемещений молекул [52]; в этом случае время релаксации определяется по следующему выражению:

$$\tau_{\text{рел}} = \tau_{\text{пер}} Z^{3,4} = \tau_{\text{пер}} \left(\frac{M_w}{M_{\text{пер}}} \right)^{3,4}, \quad (19.3)$$

где $\tau_{\text{пер}}$ и $M_{\text{пер}}$ — время релаксации ориентации связей и молекулярная масса отрезков молекул, расположенных между двумя переплетениями соответственно.

На основании данных, полученных Раю и его сотрудниками [53], ученые провели ряд расчетов и выяснили, что время релаксации при рептационном перемещении цепочек ПЭ с молекулярной массой $M_w = 2\,000\,000$ при температуре $116\text{ }^\circ\text{C}$ составляет примерно 400 с. Скорость релаксации по механизму рептационных перемещений цепочек или величина, обратная времени релаксации ($0,0025\text{ с}^{-1}$) имеет довольно низкое значение по сравнению с величиной 32 с^{-1} . Это означает, что процесс релаксации не оказывает существенного влияния на ход процесса ориентации. Таким образом, предполагается, что первоначальная ориентация цепочек СВМПЭ зависит только от $\dot{\gamma}$, и почти не зависит от процессов релаксации цепочек, по крайней мере, при заданных температурных условиях и $\dot{\gamma}$.

После первоначальной ориентации под действием сдвиговой нагрузки распрямленные цепочки должны перед началом процесса релаксации подвергаться кристаллизации, в результате чего и формируются анизотропные структуры, такие как центральные части образований (шиш) и ламели (кебаб). От величины температуры зависят как значения скорости кристаллизации (особенно, скорости образования зародышей кристаллов, т. е. скорости нуклеации), так и значения скорости релаксации. Зависимость скорости нуклеации кристаллов $v_{\text{нук}}$ от температуры описывается следующим выражением [54]:

$$v_{\text{нук}} \propto \exp\left(\frac{ks^3v_{\text{мон}}^2}{kT(\Delta h_{\text{мон}}^{\text{пл}})^2(T_{\text{пл}}^{\infty} - T)^2}\right), \quad (19.4)$$

где σ , $v_{\text{мон}}$, $\Delta h_{\text{мон}}^{\text{пл}}$ и $T_{\text{пл}}^{\infty}$ — избыточная величина поверхностной энергии на единицу площади поверхности центров кристаллизации, объем мономера, теплота плавления мономера и равновесное значение температуры плавления соответственно.

Предполагая, что все параметры в уравнении (19.4) не зависят от температуры, по уравнению можно определить, что скорость нуклеации кристаллов имеет довольно низкое значение в области равновесной температуры плавления ($T_{\text{пл}}^{\infty} = 142\text{ }^\circ\text{C}$) [55, 56], однако при удалении от этого равновесного значения температуры плавления величина скорости начинает довольно стремительно увеличиваться. В результате проведения эксперимента было доказано, что скорость образования кристаллов при температуре $116\text{ }^\circ\text{C}$ превосходит скорость образования кристаллов при температуре $132\text{ }^\circ\text{C}$ примерно в 10^3 раз. Зависимость скорости релаксации (или величины, обратной времени релаксации) по механизму рептационных движений молекул от температуры описывается уравнением Вильямса–Ланделла–Ферри (ВЛФ) [54]:

$$\frac{1}{\tau_{\text{рел}}} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(\frac{2,303C_1(T - T_0)}{T - T_0 + C_2}\right). \quad (19.5)$$

Зависимость скорости релаксации от температуры в исследованном температурном диапазоне является не столь значительной. Учитывая, что величина исходной температуры составляет $T_0 = 148\text{ К}$ [57], ученым удалось определить, что скорость релаксации при температуре $132\text{ }^\circ\text{C}$ превышает скорость релаксации при температуре $116\text{ }^\circ\text{C}$ всего в 1,33 раза. На основании полученной зависимости скорости нуклеации кристаллов, а также скорости релаксации от температуры, ученым удалось более

детально проанализировать особенности протекания процесса кристаллизации в диапазоне температур от 116 до 132 °С в условиях воздействия сдвиговой нагрузки. При более низких значениях температуры (вблизи 116 °С), при которых нуклеация кристаллов происходит с более высокой скоростью, а релаксация осуществляется намного медленнее (по сравнению со скоростью процессов при температуре 132 °С), растянутые и распрямленные полимерные цепочки могут начинать кристаллизоваться сразу после окончания процесса первоначальной ориентации. В указанном температурном интервале процесс формирования анизотропных структур зависит только от степени первоначальной ориентации, которая определяется, в основном, величиной $\dot{\gamma}$ и концентрацией СВМПЭ, но не величиной $T_{кр}$. Таким образом, в указанном диапазоне критическое значение концентрации СВМПЭ совершенно не зависит от величины температуры.

При увеличении $T_{кр}$, например, со 116 до 132 °С скорость процесса кристаллизации довольно стремительно уменьшается, а скорость релаксации повышается довольно медленно, следовательно, распрямленные полимерные цепочки получают возможность в некоторой степени релаксировать перед началом процесса кристаллизации в области $S_{МРПИ}^*$ при более высоких значениях $T_{кр}$ и (~0,5 %масс. при температуре 132 °С). Это означает, что при указанных условиях (содержание СВМПЭ ~0,5 %масс. при температуре 132 °С) в материале отсутствуют анизотропные структуры. Для того, чтобы при более высокой $T_{кр}$ (132 °С) в материале могли образовываться анизотропные структуры, первоначально молекулы должны быть сориентированы в большей степени, а процесс релаксации должен осуществляться с низкой скоростью. Подобные условия выполняются за счет увеличения концентрации СВМПЭ. При увеличении содержания СВМПЭ повышается количество переплетений между цепочками, в результате чего повышается степень первоначальной ориентации и снижается скорость релаксации молекул.

Таким образом, для обеспечения возможности образования анизотропных структур при более высоких значениях температуры (132 °С) в материале должно содержаться большее количество сверх высокомолекулярного компонента по сравнению с тем количеством, которое должно содержаться в материале, кристаллизующемся при более низкой температуре (116 °С). Другими словами, при увеличении температуры увеличивается критическое значение концентрации СВМПЭ, после которой в материале начинают образовываться анизотропные структуры. Сформулированная зависимость качественно объясняет полученные учеными экспериментальные результаты, согласно которым в области значений температуры плавления критические значения $S_{СВМПЭ}$ повышаются при увеличении $T_{кр}$.

19.3.3. Измерение интенсивности малоуглового нейтронного рассеяния

В результате измерений методом рассеяния деполяризованного света ученым удалось доказать, что «линейные структуры» или промежуточные структуры, из которых впоследствии формируются центральные части формирований (шиш), обладают микронными размерами (а именно, диаметром). Однако, как было упомянуто в разделе 19.1, в результате исследований образцов материалов методом ПЭМ ученым удалось доказать, что диаметр центральной части структур (шиш, распрямленные и растянутые

кристаллические цепочки) составляет примерно 10 нм [7–9, 35]. Таким образом, на основании полученной информации можно сделать вывод о том, что структуры типа «шиш-кебаб» являются иерархическими в широком масштабе.

В настоящем разделе описываются результаты исследования подобной иерархической структуры методом малоуглового рассеяния нейтронов (МРН) в очень широком диапазоне значений Q . Для решения поставленной задачи при исследованиях методом МРН ученые осуществляли мечение образцов водородом/дейтерием (H/D). Ниже представлены краткие объяснения результатов, полученных методом МРН. Широко известно, что при измерениях методом МРН наблюдается очень высокая контрастность рассеяния цепочками гидрогенизированного и дейтерированного ПЭ, а следовательно, если «линейная структура» будет образовываться гидрогенизированным СВМПЭ, то вследствие очень высокого контраста ученые смогут довольно легко наблюдать и анализировать интенсивность рассеяния этой структурой. С другой стороны, при исследованиях методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МРРИ) контрастность рассеяния повышается в результате разницы в плотности электронов, что соответствует разности массовой плотности в однокомпонентных системах. Таким образом, если «линейная структура» и/или промежуточная структура, из которой впоследствии формируется центральная часть образования, формируются из гидрогенизированных цепочек СВМПЭ, то снимки МРРИ и МРН будут существенно отличаться друг от друга (рис. 19.14а и в).

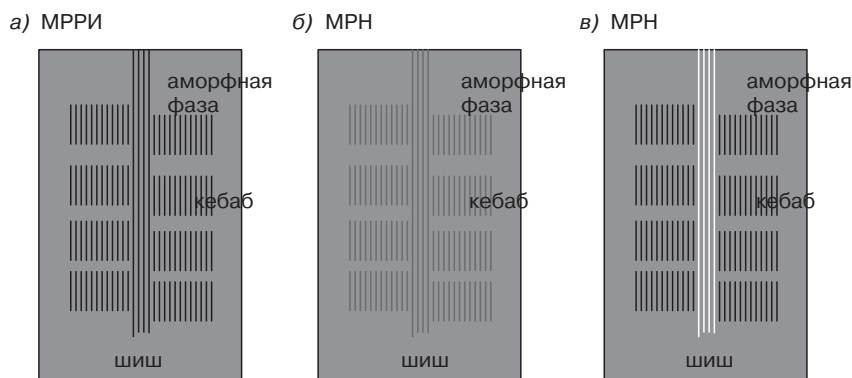


Рис. 19.14. Схематическое изображение контраста рассеяния при испытаниях методом МРРИ и МРН: а — контраст рассеяния при исследовании структур типа «шиш-кебаб» методом МРРИ; б — контраст рассеяния при исследовании равномерности распределения цепочек СВМПЭ методом МРН; в — контраст рассеяния при исследовании характера расположения цепочек СВМПЭ (в центральной части структур) методом МРН

Однако если гидрогенизированные цепочки СВМПЭ будут располагаться в структурах «шиш» и «кебаб» равномерно, то контрастность рассеяния в области малых значений углов при исследованиях материалов методом МРН обеспечивается, в основном, разницей значений плотности, как и при исследованиях методом МРРИ (рис. 19.14, а и б). Ученые предположили, что в этом случае при МРРИ и МРН

наблюдается приблизительно одинаковый характер рассеяния. Следовательно, за счет сравнения данных, полученных в результате анализа образцов методами МРН и МРПИ можно подтвердить или опровергнуть тот факт, что «линейные структуры» образуются, в основном, из гидрогенизированного СВМПЭ. Учитывая подобное предположение, был проведен ряд исследований методами МРПИ и МРН, с помощью которых изучались растянутые образцы смеси на основе гидрогенизированного СВМПЭ и дейтерированного низкомолекулярного ПЭ (состав смеси 2,8/97,2). В результате исследований образцов методом МРН (рис. 19.15, а) удалось зафиксировать не только двухточечный характер рассеяния в направлении растяжения (ориентации) образца, но и линейный характер рассеяния в направлении, перпендикулярном по отношению к направлению растяжения образца.

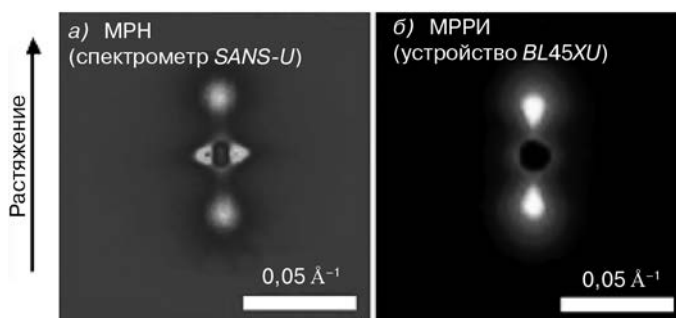


Рис. 19.15. Характер двумерного МРН (а) и МРПИ (б) при исследовании растянутых (ориентированных) образцов смеси, содержащей дейтерированный низкомолекулярный ПЭ и гидрогенизированный СВМПЭ. Массовая доля СВМПЭ в смеси составляет 2,8%

Первое и последнее рассеяние соответствуют структуре «кебаб» (или пространству между этими структурами) и «линейной структуре» соответственно. Однако на снимке МРПИ наблюдается только двухточечный характер рассеяния в направлении растяжения (ориентации) образца (см. рис. 19.15, б), которое обеспечивается ламелями, т. е. структурами «кебаб». Полученные результаты непосредственно указывают на то, что «линейные структуры» в таких смесях образуются, в основном, гидрогенизированным СВМПЭ, хотя при этом следует отметить, что для оценки показателя формы «линейной структуры» указанного диапазона значений Q оказывается недостаточно.

Для оценки показателя формы ученые в своей работе расширили диапазон значений параметра Q за счет использования спектрометров *F-SANS* и *SWAN*. На рис. 19.16, а представлен снимок МРН (полученный на спектрометре *F-SANS*) в диапазоне значений Q от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Проанализировав этот снимок, можно заметить анизотропный характер рассеяния, наличие которого было спрогнозировано по результатам анализов на спектрометре *SANS-U* (рис. 19.15, а).

Ученые учли фоновое рассеяние и вычли его из общей величины, в результате чего удалось получить величины одномерной интенсивности и изобразить их в виде графической зависимости от параметра Q (рис. 19.17) как в параллельном, так и в перпендикулярном направлении. Кроме того, на графике представлены данные, которые

были получены с помощью спектрометра *SANS-U*, в параллельном и перпендикулярном направлениях. На рис. 19.16, б представлен снимок двумерного времяпролетного МРН (спектрометр *SWAN*), полученный при малом значении угла, соответствующем величине длины волны нейтронов $\lambda = 11 \text{ \AA}$. На снимке видно наличие линейного характера рассеяния в направлении, перпендикулярном к направлению растяжения образца. После согласования данных о фоновом рассеянии, эффективности счетчика, распределении значений интенсивности по значениям длины волны, а также коэффициенте пропускания ученым удалось рассчитать величины интенсивности одномерного рассеяния в параллельном и перпендикулярном направлениях и изобразить их в виде графической зависимости (рис. 19.17). Данные на зависимости изображены в виде сглаженных кривых.

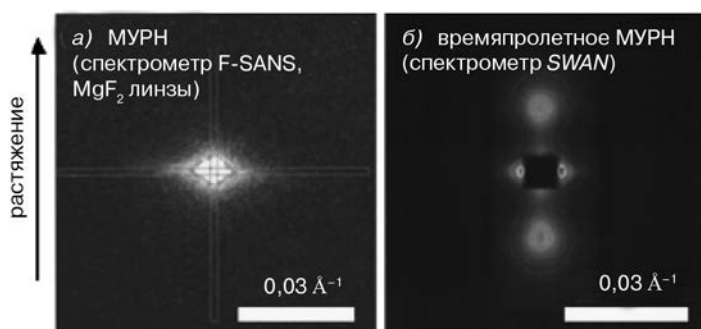


Рис. 19.16. Характер двумерного рассеяния нейтронов (МРН) растянутых (ориентированных) образцов смеси дейтерированного низкомолекулярного ПЭ и гидрогенизированного СВМПЭ: а — анализ на спектрометре *F-SANS*; б — анализ на спектрометре *SWAN* (времяпролетное МРН)

Как было упомянуто ранее, контраст рассеяния при исследовании указанного образца методом МРН обеспечивается двумя факторами: разностью плотности длины рассеяния вследствие разности массовой плотности, а также разностью длины рассеяния атомами *H* и *D*. Ученые предположили, что функцию корреляции массовой плотности и функцию корреляции плотности *H/D* можно довольно легко разделить, поскольку в смеси содержится очень малое количество гидрогенизированного СВМПЭ (2,8 % масс.). При измерениях методом МРРИ различить цепочки гидрогенизированного и дейтерированного ПЭ невозможно, однако по снимкам, полученным методом МРРИ, можно определить степень рассеяния, обеспечиваемого за счет колебания значений массовой плотности $I_{\text{плот}}(Q)$. Таким образом, для оценки степени влияния колебаний значений $I_{\text{плот}}(Q)$ на степень рассеяния ученые провели исследования указанного образца методами ШРРИ, МРРИ и СМРРИ. Результаты исследований представлены на рис. 19.17 наряду с результатами исследований методом МРН. Интенсивность рассеяния рентгеновского излучения была согласована таким образом, что отношение интенсивности ШРРИ и ШРН было эквивалентно рассчитанной величине отношения, после чего величину этой интенсивности ученые вычли из величины интенсивности рассеяния нейтронов в обоих исследованных направлениях. Разница значений интенсивности представлена в виде графической зависимости на рис. 19.18.

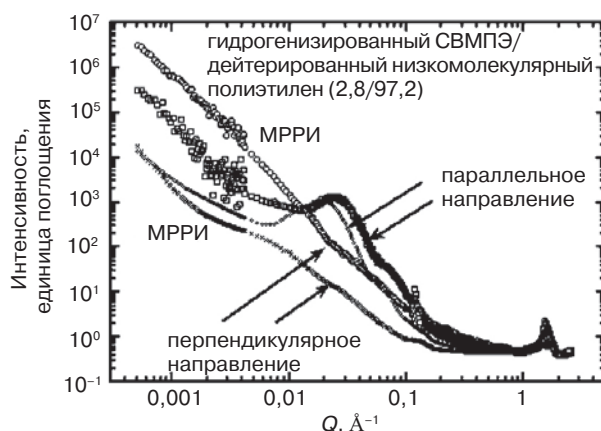


Рис. 19.17. Кривые одномерного малоуглового рассеяния нейтронов и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, полученные в результате испытания растянутых (ориентированных) образцов смеси дейтерированного низкомолекулярного ПЭ и гидрогенизированного СВМПЭ в направлении, перпендикулярном и параллельном по отношению к направлению ориентации

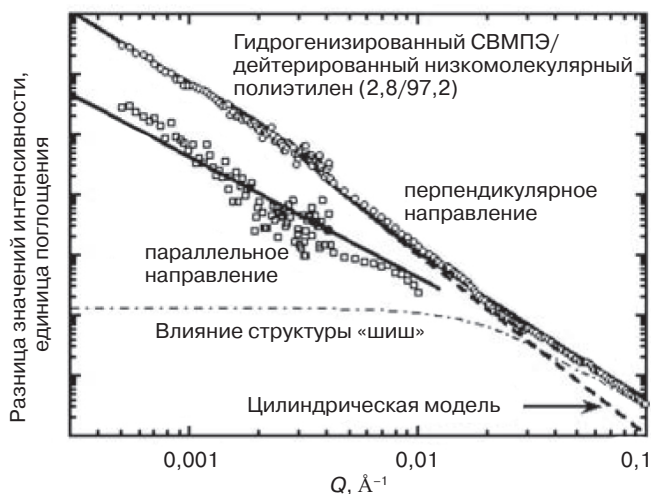


Рис. 19.18. Разница значений интенсивности одномерного рассеяния нейтронов в направлении, перпендикулярном и параллельном к направлению ориентации образца после вычета составляющей, обусловленной колебанием значений плотности, которая была получена в результате исследования образцов методом МРРИ. Жирные сплошные линии получены в результате корректировки данных в соответствии с цилиндрической моделью (многокомпонентная модель сердцевина-оболочка), а тонкие линии описывают влияние на интенсивность центральной части структуры (или структуры «шиш» — распрямленные кристаллические цепочки). Толстая пунктирная линия получена в результате согласования данных с цилиндрической моделью

Разница значений интенсивности приблизительно соответствует величине коэффициента формы «линейной структуры». Следует отметить, что подобным вычитанием невозможно получить точные значения в параллельном направлении в диапазоне значений Q от 0,1 до 10 \AA^{-1} , который соответствует длинному периоду, поскольку длинный период вследствие наличия контраста H/D имеет несколько большее значение, чем при исследованиях методом рассеяния рентгеновского излучения. Вследствие этого ученые не использовали при дальнейшем анализе значения, полученные в указанном диапазоне значений Q .

В диапазоне более низких значений Q (от $3 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2}$) характер изменения интенсивности рассеяния в перпендикулярном направлении описывается степенным законом, в котором величина степени составляет примерно -3 , т. е. $I(Q) \sim Q^{-3}$, что соответствует асимптотическому виду кривой рассеяния, который характерен для цилиндра и проявляется в направлении, перпендикулярном к длинной оси этого цилиндра. Именно поэтому ученые сперва и использовали цилиндрическую модель.

Коэффициент формы ориентированного цилиндра длиной $2H$ и радиусом R был определен Шибаяма и его сотрудниками [59]. В соответствии с информацией, представленной в отчете, ученым удалось определить величину коэффициента формы в перпендикулярном направлении, учитывая при этом распределение значений радиуса R и полярного угла α оси цилиндра по отношению к направлению растяжения (ориентации) образца, после чего согласовали полученные данные об интенсивности рассеяния на основании функций разрешения спектрометров. Было определено, что распределение значений R является довольно существенным, а распределение значений углов — незначительным, а поэтому при согласовании ученые не учитывали составляющую, обусловленную распределением значений α .

Результаты корректировки представлены на рис. 19.18 в виде пунктирной линии, которая в области значений Q свыше $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ располагается ниже жирной линии, построенной на основании полученных данных. Это означает, что цилиндрическая модель может использоваться для описания «линейной структуры» только в более крупном масштабе (свыше 300 \AA), при котором величина радиуса составляет (по оценкам ученых) примерно 1 мкм. Подобное большое значение радиуса относится явно не к распрямленной кристаллической цепочке, поскольку при такой величине радиуса не смогут сформироваться ламели (кебаб), а скорее к узлам самой структуры типа шиш-кебаб. Однако в диапазоне значений Q свыше $0,02 \text{ \AA}^{-1}$ учеными были получены данные, согласно которым в перпендикулярном направлении происходит более существенное рассеяние, на основании чего можно предположить, что в этом направлении ориентируются какие-то другие структуры, которые не рассматриваются в цилиндрической модели. Как было упомянуто в разделе 19.1, Келлер и его сотрудники [7–9, 35] определили, что диаметр центральной части структуры типа шиш-кебаб составляет примерно 10 нм, что соответствует диаметру распрямленных кристаллических цепочек (шиш). Ученые предположили, что чрезмерное рассеяние, которое наблюдается в области свыше $0,02 \text{ \AA}^{-1}$, обусловлено именно центральной частью структуры (шиш). Для описания этой составляющей ученые использовали цилиндрическую модель (сердцевина-оболочка) [60], в которой сердцевина и оболочка описывали распрямленные кристаллические цепочки (шиш) и «линейную структуру» соответственно. В результате расчета интенсивности рассеяния, характерной для цилиндрической

модели (сердцевина-оболочка), удалось скорректировать значения интенсивности, наблюдаемые в перпендикулярном направлении. Однако было определено, что в подобной модели составляющая рассеяния, обеспечиваемая сердцевинной, имеет слишком малое значение, а значит не может существенно влиять на общую величину интенсивности рассеяния в области свыше $0,02 \text{ \AA}^{-1}$. Вследствие этого было выдвинуто предположение о том, что некоторые распрямленные кристаллические цепочки (шиш) могут входить в состав оболочки крупного цилиндра. Пренебрегая наличием пересечений между сердцевинной и оболочкой, а также между различными сердцевинами, ученые предложили приближенное уравнение, с помощью которого можно рассчитать интенсивность рассеяния:

$$I_{\text{сер-об}}(Q) = [V_{\text{об}}(\rho_{\text{об}} - \bar{\rho}_D)F(Q, R_{\text{об}}, H)]^2 + \quad (19.6) \\ + n_{\text{ц}} [V_{\text{сер}}(\rho_{\text{сер}} - \rho_{\text{об}})F(Q, R_{\text{сер}}, H)],$$

где $F(Q, R, H)$ — амплитуда рассеяния цилиндра длиной $2H$ и радиусом R ; $V_{\text{об}}$, $V_{\text{сер}}$, $R_{\text{об}}$ и $R_{\text{сер}}$ — объем и радиус оболочки и сердцевины соответственно; $\rho_{\text{об}}$, $\rho_{\text{сер}}$ и $\bar{\rho}_D$ — плотность длины рассеяния оболочки, сердцевины и дейтерированной полиэтиленовой матрицы, соответственно; $n_{\text{ц}}$ — количество цилиндрических сердцевин в цилиндрической оболочке.

При расчетах по уравнению (19.6) ученые предполагали, что $\rho_{\text{сер}}$ имеет приблизительно такое же значение, как и плотность длины рассеяния дейтерированной ПЭ матрицей в кристаллической области, а значения $\rho_{\text{об}}$ рассчитывались, предполагая, что гидрогенизированный СВМПЭ равномерно распределяется по всему объему оболочки, имеет степень кристалличности 0,68 и объемную долю 0,3, которая была определена по результатам исследования образца методом МРРИ. Значение $\bar{\rho}_D$ было рассчитано учеными после предположения о том, что полимерная матрица состоит только из дейтерированного низкомолекулярного ПЭ. Рассчитанные значения интенсивности рассеяния $I_{\text{сер-об}}(Q)$ были скорректированы в соответствии с измеренными данными. Результаты подобной корректировки представлены в виде жирной сплошной линии на рис. 19.18, на котором представлена составляющая рассеяния, обусловленная наличием в системе сердцевины (штрихпунктирная линия). Скорректированные данные довольно хорошо согласуются с моделью, что указывает на то, что использованная модель, которая называется многокомпонентной цилиндрической моделью сердцевина-оболочка, довольно хорошо подходит для описания структуры шиш и линейной структуры. Ученые оценили, что значение радиуса оболочки и сердцевины составляют примерно 1 мкм и 4,5 нм соответственно, а в цилиндре содержится 3 сердцевины, т. е. в «линейной структуре» располагается всего три распрямленные кристаллические структуры. Подобное слишком малое количество центральных структур (шиш) является одной из причин того, что ученым не удалось в результате измерений методом МРРИ обнаружить распрямленных, ориентированных кристаллических цепочек. На основании полученных результатов сделали вывод о том, что «линейная структура» с радиусом примерно 1 мкм содержит примерно три растянутые ориентированные цепочки (шиш) диаметром 4,5 нм. «Линейчатая структура» должна связывать всю структуру типа шиш-кеаб в единое целое. Если предположить, что три различные структуры

типа шиш-кебаб будут в одинаковой степени воздействовать на крупное переплетение (или «линейную структуру») радиусом примерно 1 мкм, то ламели кебаб будут иметь радиус примерно 500 нм. Ученые оценили отклонения значений радиуса оболочки и сердцевины и определили, что они составляют 30 ± 5 и $\sim 5\%$, соответственно. Последнее значение является довольно малым, т. е. что растянутые кристаллические цепочки имеют приблизительно одинаковый диаметр.

Кроме того, ученые рассчитали коэффициент формы в параллельном направлении, однако не смогли сопоставить полученные значения с величинами, полученными в результате эксперимента в указанном диапазоне значений Q , поскольку цилиндр имел слишком большую длину. Отношение интенсивности рассеяния в параллельном и перпендикулярном направлениях в указанном диапазоне значений Q зависит от длины цилиндра. Таким образом, если зафиксировать все геометрические параметры в многокомпонентной цилиндрической модели сердцевина-оболочка за исключением длины цилиндра, то можно рассчитать интенсивность рассеяния в параллельном направлении и соотнести рассчитанные значения с измеренными величинами, что позволяет оценить отношение интенсивности рассеяния в параллельном и перпендикулярном направлениях. Результат сравнения представлен в виде жирной сплошной линии на рис. 19.18, при этом по оценкам ученых длина цилиндра $2H$ составляет примерно 12 мкм. Полученное значение длины сопоставимо со значением длины структуры шиш, полученным Келлером и его сотрудниками в результате исследования материала методом ПЭМ [7–9, 35].

В предыдущем разделе авторы заявили о том, что «линейная структура» или промежуточная структура, из которой впоследствии формируется центральная часть образования (шиш) микронного размера, наблюдается в образце уже на самых ранних этапах процесса кристаллизации. Подобная промежуточная структура по размеру (размер распрямленных цепочек ПЭ) очень напоминает «линейную структуру». Кроме того, было определено, что свойства «линейной структуры» или промежуточной структуры, в некоторой степени улучшаются за счет введения в систему высокомолекулярного компонента сверх определенной критической концентрации, на основании чего можно сделать предположение о том, что переплетения цепочек высокомолекулярного компонента оказывают существенное влияние на процесс формирования «линейной структуры». Другими словами, «линейная структура» формируется в результате деформирования полимерной сетки в точках переплетения цепочек, а поэтому ученые предположили ранее, что «линейная структура» образуется по механизму, напоминающему процесс гель-прядения [25]. В результате недавних экспериментов, в которых изучались образцы на основе изотактического полистирола (иПС) было доказано, что «линейная структура» (промежуточная структура) микронного размера располагается вдоль направления сдвигового течения, при этом подобные структуры проявляются при температурах, превышающих номинальное значение $T_{пл}$ [61].

В результате исследования образцов методом МРН ученым удалось доказать, что растянутые цепочки ПЭ имеют такую же «линейную структуру», как и промежуточная структура, из которой впоследствии формируется центральная часть образования (шиш), хотя при этом следует отметить, что механизмы кристаллизации под импульсным воздействием сдвиговой нагрузки и под действием растягивающей нагрузки в значительной степени отличаются. Таким образом, подразумевается, что в результате

наличия переплетений между цепочками сетка СВМПЭ оказывает существенное влияние на процесс образования «линейной структуры» при обоих механизмах кристаллизации. Крупная ориентированная сетка (или «линейная структура») может в значительной степени облегчать процесс образования распрямленных кристаллических цепочек (или структуры шиш).

19.4. Выводы

Ученые тщательно изучили процесс кристаллизации смеси сверх высокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) методами рассеяния деполяризованного света, МРРИ и МРН в довольно широком диапазоне размеров структур (от 0,1 нм до нескольких микрон). Удалось зафиксировать наличие в материале крупных и длинных объектов («линейных структур») микронного размера, которые располагаются вдоль направления течения материала на первых стадиях процесса кристаллизации, а также в растянутом (ориентированном) образце смеси ПЭ. В результате исследования образцов методами рассеяния деполяризованного света и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения были получены данные, на основании которых можно предположить, что «линейные структуры» возникают вследствие переплетения цепочек ПЭ и образования сетки, состоящей из молекул СВМПЭ. Методом МРН было определено, что радиус «линейной структуры» составляет примерно 1 мкм, а длина — примерно 12 мкм, а также было доказано, что в «линейной структуре» содержится по три распрямленные кристаллические цепочки (структура шиш) радиусом 4,5 нм. Помимо информации относительно «линейной структуры» и структуры типа шиш-кебаб ученым удалось определить критическое значение концентрации СВМПЭ, после которой в материале начинают формироваться анизотропные структуры, на основании чего было выдвинуто предположение о том, что переплетения цепочек СВМПЭ оказывают существенное влияние на процесс растяжения (распрямления) макромолекул, а на основании полученных зависимостей критических значений концентрации от температуры ученые сделали вывод о том, что при образовании структуры типа «шиш-кебаб» процесс кристаллизации осуществляется с большей скоростью, чем процесс ориентационной релаксации полимерных цепочек.

Перечень условных обозначений

$C^*_{\text{аниз}}$	Критическое значение концентрации сверх высокомолекулярного полиэтилена, после которой начинают формироваться анизотропные структуры, измеренное методом рассеяния деполяризованного света
$C^*_{\text{Рин}}$	Предельная величина концентрации, при которой начинает наблюдаться перекрытие цепочек
$C^*_{\text{МРРИ}}$	Критическое значение концентрации сверх высокомолекулярного полиэтилена, после которой начинают формироваться анизотропные

	структуры, измеренное методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МРРИ)
C_1, C_2	Параметры в уравнении Вильямса–Ланделла–Ферри
$C_{\text{СВМПЭ}}$	Концентрация сверх высокомолекулярного полиэтилена
д-ПЭ	Дейтерированный полиэтилен
РДС	Рассеяние деполяризованного света
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
$F(Q, R, H)$	Амплитуда рассеяния цилиндра радиусом R и высотой $2H$
H	Половина высоты цилиндра
ВММ	Высокое значение молекулярной массы
г-ПЭ	Протонированный (гидрогенизированный) полиэтилен
$I_{\text{плот}}(Q)$	Интенсивность рассеяния, обеспечиваемая колебанием значений плотности
$I_{//}$	Интегрированная интенсивность рассеяния в направлении, параллельном по отношению к направлению течения
I_{\perp}	Интегрированная интенсивность рассеяния в направлении, перпендикулярном по отношению к направлению течения
НММ	Низкое значение молекулярной массы
$M_{\text{пер}}$	Молекулярная масса отрезков молекул, расположенных между двумя переплетениями
n	Показатель преломления
$n_{\text{ц}}$	Количество цилиндрических сердцевин в многокомпонентной модели сердцевина-оболочка
N_A	Число Авогадро (<i>Avogadro's number</i>)
ОМ	Оптическая микроскопия
Q	Длина вектора рассеяния
$Q_{//}$	Предельное значение Q в продольном (параллельном) направлении по отношению к направлению течения материала
Q_{\perp}	Предельное значение Q в поперечном (перпендикулярном) направлении по отношению к направлению течения материала
R	Радиус цилиндра
$R_{\text{аниз}}$	Степень анизотропии ($= Q_{//}/Q_{\perp}$)
$R_{\text{ин}}$	Радиус инерции полимерной цепочки
$\langle R_{\text{ин}}^2 \rangle$	Среднеквадратическое значение радиуса инерции полимерной цепочки
МРС	Малоугловое рассеяние света
МРН	Малоугловое рассеяние нейтронов
МРРИ	Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения
T_0	Исходное значение температуры в уравнении Вильямса–Ланделла–Ферри
$T_{\text{кр}}$	Температура кристаллизации
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
$T_{\text{пл}}$	Температура плавления
$T_{\text{пл}}^{\text{э}}$	Равновесное значение температуры плавления
ТОФ (TOF)	Времяпролетная

U	Показатель молекулярномассового распределения ($= M_w/M_n - 1$)
СВМ	Сверхвысокое значение молекулярной массы
СМРРИ	Сверх малоугловое рассеяние рентгеновского излучения
$v_{\text{мон}}$	Объем мономера
ШРРИ	Широкоугловое рассеяние рентгеновского излучения
α	Значение полярного угла в цилиндрической модели
$\dot{\gamma}$	Скорость сдвига
$\Delta h_{\text{мон}}^{\text{пл}}$	Теплота плавления единицы объема мономера
ε	Деформация сдвига
θ	Половина угла рассеяния
λ	Длина волны
$v_{\text{нук}}$	Скорость нуклеации кристаллов
ρ_D	Плотность дейтерированного полиэтилена
σ	Свободная поверхностная энергия
τ_0	Время релаксации при исходной температуре
$\tau_{\text{пер}}$	Время релаксации ориентации связей
$\tau_{\text{рел}}$	Время релаксации рептационных перемещений

Литература

1. I.M. Ward, Structure and Properties of Oriented Polymers, Wiley, New York, 1975.
2. A. Ziabicki, Fundamentals of Fiber Formation, Wiley, New York, 1976.
3. Z.K. Walczak, Processes of Fiber Formation, Elsevier, Amsterdam, 2002.
4. A. Keller and J.W.H. Kolnaar, in: Processing of Polymers, H.E.H. Meijer (ed.), VCH, New York, 1997, pp. 189–268.
5. A.J. Pennings and A.M. Kiel. Colloid. Z.Z. Polym., 205, 160–162 (1965).
6. A.J. Pennings, J. Polym. Sci. C Polym. Symp., 59, 55–86 (1977).
7. J.A. Odell, D.T. Grubb, and A. Keller, Polymer, 19, 617–626 (1978).
8. Z. Bashir, J.A. Odell, and A. Keller, J. Mater. Sci., 19, 3713–3725 (1984).
9. Z. Bashir, J.A. Odell, and A. Keller, J. Mater. Sci., 21, 3993–4002 (1986).
10. J.M. Samon, J.M. Schultz, B.S. Hsiao, S. Seifert, N. Striebeck, I. Gurke, G. Collins, and C. Saw, Macromolecules, 32, 8121–8132 (1999).
11. J.M. Samon, J.M. Schultz, J. Wu, B.S. Hsiao, F. Yeh, and R. Kolb, J. Polym. Sci. B Polym. Phys., 37, 1277–1287 (1999).
12. R.H. Somani, B.S. Hsiao, A. Nogales, S. Srinivas, A.H. Tsuo, I. Sics, J. Balta-Calleja, and T.A. Ezquerra, Macromolecules, 33, 9385–9394 (2000).
13. J.M. Schultz, B.S. Hsiao, and J.M. Samon, Polymer, 41, 8887–8895 (2000).
14. J.M. Samon, J.M. Schultz, B.S. Hsiao, J. Wu, and S. Khot, J. Polym. Sci. B Polym. Phys., 38, 1872–1882 (2000).
15. J.M. Samon, J.M. Schultz, B.S. Hsiao, S. Khot, and H.R. Johnson, Polymer, 42, 1547–1559 (2001).
16. A. Nogales, R.H. Somani, B.S. Hsiao, S. Srinivas, A.H. Tsuo, J. Balta-Calleja, and T.A. Ezquerra, Polymer, 42, 5247–5256 (2001).

17. R.H. Somani, B.S. Hsiao, A. Nogales, H. Fruitwala, S. Srinivas, and A.H. Tsuo, *Macromolecules*, 34, 5902–5909 (2001).
18. R.H. Somani, L. Yang, P.K. Agarwal, H. Fruitwala, and A.H. Tsuo, *Macromolecules*, 35, 9096–9104 (2002).
19. R.H. Somani, L. Yang, and B.S. Hsiao, *Physica A*, 304, 145–157 (2002).
20. L. Yang, R.H. Somani, I. Sics, B.S. Hsiao, R. Kolb, H. Fruitwala, and C. Ong, *Macromolecules*, 37, 4845–4859 (2004).
21. S.K. Siddiquee, J.W.v. Egmond, and H.H. Winter, *Macromolecules*, 32, 1167–1174 (1999).
22. N.V. Pogodina, V.P. Lavrenko, S. Srinivas, and H.H. Winter, *Polymer*, 42, 9031–9043 (2001).
23. A. Elmoumni, H.H. Winter, A.J. Waddon, and H. Fruitwala, *Macromolecules*, 36, 6453–6461 (2003).
24. H. Fukushima, Y. Ogino, G. Matsuba, K. Nishida, and T. Kanaya, *Polymer*, 46, 1878–1885 (2005).
25. Y. Ogino, H. Fukushima, G. Matsuba, N. Takahashi, K. Nishida, and T. Kanaya, *Polymer*, 47, 5669–5677 (2006).
26. Y. Ogino, H. Fukushima, G. Matsuba, K. Nishida, and T. Kanaya, *Macromolecules*, 39, 7617–7642 (2006).
27. G. Kumaraswamy, A.M. Issaian, and J.A. Kornfield, *Macromolecules*, 32, 7537–7547 (1999).
28. G. Kumaraswamy, R.K. Verma, A.M. Issaian, P. Wang, J.A. Kornfield, F. Yeh, B.S. Hsiao, and R.H. Olley, *Polymer*, 41, 8934–8940 (2000).
29. G. Kumaraswamy, J.A. Kornfield, F. Yeh, and B.S. Hsiao, *Macromolecules*, 35, 1762–1769 (2002).
30. C.H. Sherwood, F.P. Price, and R.S. Stein, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 63, 77–94 (1978).
31. R.R. Lagasse and B. Maxwell, *Polym. Eng. Sci.*, 16, 189–203 (1976).
32. S. Vleeshouwers and H. Meijer, *Rheol. Acta*, 35, 391–399 (1996).
33. A. Keller and J.A. Odell, *Colloid Polym. Sci.*, 263, 181–201 (1985).
34. M. Seki, D.W. Thurman, J.P. Oberhauser, and J. Kornfield, *Macromolecules*, 35, 2583–2594 (2002).
35. Z. Bashir, M.J. Hill, and A. Keller, *J. Mater. Sci. Lett.*, 5, 876–878 (1986).
36. C. Zhang, H. Hu, D. Wang, S. Yang, C.C. Han, *Polymer*, 46, 8157–8161 (2005).
37. J. Schelten, G.D. Wignall, and D.G.H. Ballard, *Polymer*, 15, 682–685 (1974).
38. J. Schelten, G.D. Wignall, D.G.H. Ballard, and W. Schmatz, *Colloid Polym. Sci.*, 252, 749–752 (1974).
39. J. Schelten, D.G.H. Ballard, G.D. Wignall, G. Longman, and W. Schmatz, *Polymer*, 17, 751–757 (1976).
40. T. Fujisawa, K. Inoue, T. Oka, H. Iwamoto, T. Uruga, T. Kumasaka, Y. Inoko, N. Yagi, M. Yamamoto, and T. Ueki, *J. Appl. Cryst.*, 33, 797–800 (2000).
41. Y. Ito, M. Imai, and S. Takahashi, *Physica B*, 213/214, 889–891 (1995).
42. T. Otomo, M. Furusaka, S. Satoh, S. Itoh, T. Adachi, S. Shimizu, and M. Takeda, *J. Phys. Chem. Solids*, 60, 1579–1582 (1999).
43. R.C. Oberthuer, *Makromol. Chem.*, 179, 2693–2706 (1978).
44. P. Smith, P.J. Lemstra, B. Kalb, and A.J. Pennings, *Polym. Bull.*, 1, 733–736 (1979).
45. P. Smith and P.J. Lemstra, *J. Mater. Sci.*, 15, 505–514 (1980).
46. P.J. Lemstra, N.A.J.M.v. Aerle, and C.W.M. Bastiaansen, *Polym. J.*, 19, 85–98 (1987).
47. C.W.M. Bastiaansen, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 28, 1475–1482 (1990).
48. B.S. Hsiao, A.D. Kennedy, R.A. Leach, B. Chu, and P. Hemey, *J. Appl. Cryst.*, 30, 1084–1095 (1997).

49. S. Ran, C. Burger, D. Feng, X. Zong, S. Crug, B. Chu, B.S. Hsiao, R.A. Bubeck, K. Yabuki, Y. Teramoto, D.C. Martin, M.A. Johnson, and P.M. Cunniff, *Macromolecules*, **35**, 433–439 (2002).
50. R.H. Somani, L. Yang, L. Zhu, and B.S. Hsiao, *Polymer*, **46**, 8587–8623 (2005).
51. L. Mandelkern, *Crystallization of Polymers – Kinetics and Mechanisms*, Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
52. M. Doi and S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford, 1986.
53. V.R. Raju, G.G. Smith, G. Martin, J.R. Knox, and W.W. Graessley, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1183–1195 (1979).
54. G. Strobl, *The Physics of Polymers – Concepts for Understanding their Structures and Behavior*, Springer, Berlin, 1996.
55. M.H. Kim, P.J. Phillips, and J.S. Lin, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **38**, 154–170 (2000).
56. J. Wegner and P.J. Phillips, *Polymer*, **42**, 8999–9013 (2001).
57. J. Brandup, E.H. Immergu, and E.A. Grulke (eds.), *Polymer Handbook*, Wiley Interscience, New York, 1999.
58. G.E. Bacon, *Neutron Diffraction*, Clarendon Press, Oxford, 1975.
59. M. Shibayama, S. Nomura, T. Hashimoto, and E.L. Thomas, *J. Appl. Phys.*, **66**, 4188–4197 (1989).
60. M. Nakano, H. Matsuoka, H. Yamaoka, A. Roppe, and D. Richter, *Macromolecules*, **32**, 697–703 (1999).
61. T. Kanaya, Y. Takayama, Y. Ogino, G. Matsuba, and K. Nishida, in: *Progress of Understanding of Polymer Crystallization*, *Lecture Notes in Physics*, G. Reiter and G. Strobl (eds.), Springer, Berlin, pp. 91–99, 2006.

Глава 20. МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СВЕРХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА, ВЫЗВАННОГО ОРИЕНТАЦИЕЙ ЦЕПИ СОВМЕСТНО КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕГОСЯ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА («КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПО ОБРАЗЦУ»)

Роклифф Ст. Дж. Мэнли (*Университет МакГилла, Монреаль , Канада*), Тейн Кью (*Университет Акрона, штат Огайо, США*)

20.1. Введение

Полиолефины, в частности полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП), являются наиболее распространенными крупнотоннажными термопластичными материалами [1–5]. Поэтому не удивительно, что интерес к подобным смесям полиолефинов с каждым годом увеличивается. В литературе заявляется о том, что смеси ПЭ и ПП являются несмешиваемыми (несовместимыми), а поэтому смеси этих материалов характеризуются двухфазной морфологией, которая состоит из сферолитов, образованных обоими компонентами [6–9]. Не нужно повторять, что свойства и способы применения подобных смесей полиолефинов в значительной степени зависят от природы и расположения указанных двухфазных структур, особенности которых зависят от способа получения смеси. Некоторые аспекты смесей полиолефинов, такие как процесс кристаллизации, фазовые диаграммы, морфологические особенности, механические свойства, а также некоторые другие свойства были исследованы на примере смесей, полученных в результате смешения в растворе, смешения в расплаве или за счет воздействия на расплав предварительно смешанного образца [4, 5]. Указанные методы приготовления образцов обычно позволяют получать смеси, в которых содержатся структуры с разделенными фазами, а также образуются сферолиты различных компонентов.

Существует множество разновидностей ПЭ, однако наибольший интерес у исследователей вызывает сверх высокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), поскольку этот полиолефин обладает уникальными свойствами, такими как сверхвысокое значение модуля упругости и повышенная прочность. Молекулярная масса СВМПЭ имеет чрезвычайно высокое значение, что в некоторой степени затрудняет процессы переработки подобного материала в расплаве такими традиционными методами, как экструзия и литье под давлением. Соответственно, переработка подобных полимеров осуществляется, в основном, методами компрессионного формования (прессования) и/или твердофазной экструзии [5]. Однако вязкость СВМПЭ может быть в некоторой степени снижена за счет смешения его с декалином (высококипящий растворитель) или парафиновым маслом [10–16]. СВМПЭ в присутствии растворителя может образовывать гель-фракции, что позволяет перерабатывать такие материалы методом геля-прядения, получая тем самым волокна со сверхвысокими значениями модуля упругости и предела прочности. Соответственно, огромный интерес ученых направлен на изучение процессов гелеобразования и кристаллизации в подобных системах.

Кроме того, интересен также подход, при котором для уменьшения вязкости смеси в СВМПЭ добавляются обычные марки ПЭ [17, 18], что позволяет существенно облегчить процессы переработки материалов в расплаве, а также значительно улучшить механические и физические характеристики обычных марок ПЭ. Подобная концепция аналогична той, которая зачастую используется в промышленности. Так, например, зачастую многие производители полиолефинов решают многие проблемы, с которыми им приходится сталкиваться, за счет смешения в расплаве высоковязкого линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) и обычных марок полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). Особенно важным вопросом в этом случае является смешиваемость (совместимость) различных полиэтиленовых аналогов, поскольку при различных сочетаниях компонентов в смеси может происходить кристаллизации либо какого-либо одного, либо обоих ПЭ [19–21]. В этом случае может наблюдаться четыре ситуации. Совместно кристаллизующиеся полимеры в расплавленном состоянии могут хорошо смешиваться друг с другом, тогда на стадии кристаллизации (затвердевания) в такой системе будут образовываться гибридные со-кристаллы. Примером такой ситуации являются смеси полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и ЛПЭНП. При втором возможном варианте в бинарной системе на основе двух кристаллизующих полимеров, которые могут легко смешиваться в расплавленном (аморфном) состоянии, на стадии затвердевания может происходить формирование отдельных кристаллов различных компонентов. Подобная ситуация наблюдается в случае смесей полиэтилентерефталата/полибутилентерефталата и ЛПЭНП/ПЭНП [19, 20]. В третьем случае два компонента не могут смешиваться друг с другом в расплавленном состоянии, однако при охлаждении и затвердевании они могут образовывать гибридные со-кристаллы; в этом случае один из кристаллизующихся компонентов выступает в качестве зародыша кристалла, а второй эпитаксиально кристаллизуется на поверхности кристаллов первого компонента. Последний, четвертый вариант наблюдается в том случае, если два полимера не могут смешиваться в расплавленном, аморфном состоянии, а при затвердевании образуют отдельные кристаллы. Совсем недавно Маткармом и Кью [22, 23] были опубликованы результаты теоретических исследований равновесного фазного состояния

в бинарной смеси кристаллических полимеров. В своей работе ученые использовали не только параметры взаимодействия Флори–Хаггинса, которые описывают характер взаимодействия между двумя аморфными сегментами, но и параметры, которые описывают характер взаимодействия между кристаллическим и аморфным сегментом, между аморфным и кристаллическим сегментом, а также между двумя кристаллическими сегментами.

В случае смесей сверхвысокомолекулярных полиолефинов, содержащих СВМПЭ и СВМПП (сверхвысокомолекулярный полипропилен), компоненты практически не смешиваются (полная несовместимость) друг с другом [24–26]. Кроме того, для этого случая не подходят обычные методы получения смесевых материалов, такие как смешение в расплаве, поскольку каждый компонент обладает очень высокой вязкостью, что существенно затрудняет течение полимеров даже при очень высоких значениях температуры. Так, например, сплавление частиц порошка СВМПЭ при прессовании материала при температурах примерно 210 °С происходит только частично. Именно поэтому подобные смеси получаются в результате процесса гелеобразования/кристаллизации из разбавленных растворов [14].

Поскольку указанные компоненты обладают полной несовместимостью, то целесообразно рассматривать такие полиолефиновые композиты как материалы, в которых очень малые частички одного компонента распределяются в непрерывной фазе второго компонента. Метод получения материалов в результате осуществления процесса гелеобразования/кристаллизации подразумевает довольно быстрое охлаждение разбавленного раствора сверхвысокомолекулярных полиолефинов от довольно высоких значений температуры (обычно примерно 150–160 °С) до 0 °С. После испарения растворителя гель-фракции полиолефинов образуют сухую сплошную пленку, морфология которой состоит из монокристаллических ламелей. Полученная пленка характеризуется очень высокой способностью к вытяжке. Основной целью работы, описанной в настоящей главе, являлось исследование процесса одновременной кристаллизации компонентов смеси СВМПЭ/СВМПП при осуществлении процесса гелеобразования/кристаллизации. Впоследствии будет продемонстрировано, что процесс кристаллизации СВМПП инициируется ориентацией цепочек СВМПЭ, которая осуществляется при гелеобразовании/кристаллизации второго компонента.

20.2. Материалы и методы

20.2.1. Подготовка образцов

В работе учеными использовался образец сверх высокомолекулярного ПЭ марки *Hercules* 1900 ($M_w = 6 \cdot 10^6$). Кроме того, при исследованиях ученые использовали также изотактический СВМПП, который реализуется компанией *Hercules Inc.* под торговым названием *Profax* 786223. Номинальное значение истинной (характеристической) вязкости, присущее этому полимеру, составило 16,8 дл/г. По зависимости молекулярной массы от вязкости, полученной Кинсингером и его сотрудниками [15], ученые определили, что полимеру с подобной величиной вязкости соответствует значение молекулярной массы (M_w) примерно $3,4 \cdot 10^6$. Декалин является широко распространенным

растворителем, а поэтому в работе этот растворитель использовался без каких-либо дополнительных операций очистки и приготовления. Кроме того, в смесь полимеров в качестве антиоксидантов добавлялось также 0,5 массовых частей материала *Irganox-1076* компании *Ciba-Geigy Company*.

Высушенные гельсодержащие пленки чистого (исходного) ПП были получены примерно таким же методом, который был описан Кэнноном [27]. Смесь полимера, растворителя и антиоксиданта (содержащая 1% полимера) в течение 1 ч выдерживалась в условиях вакуума, что позволило удалить из смеси некоторые газообразные продукты. Раствор был получен в результате нагревания смеси в атмосфере азота в течение 45 минут при активном, энергичном перемешивании и при температуре, близкой к температуре кипения растворителя (185–190 °С). После завершения нагревания горячий раствор был перелит в химический стакан, температура которого поддерживалась на уровне 90 °С. Прозрачный раствор непрерывно перемешивался шпателем из нержавеющей стали вплоть до начала процесса гелеобразования, которое фиксировалось резким увеличением вязкости раствора. В этот момент перемешивание смеси прекращалось, приостанавливалось нагревание стакана, и раствор в течение некоторого времени выдерживался при комнатной температуре, т. е. медленно охлаждался. В течение нескольких часов раствор приобретал мутный характер, что указывает на то, что в смеси образовалась гель-фракция, в результате чего объем смеси в некоторой степени уменьшился. Избытки растворителя в этом случае удалялись из смеси (из раствора), а впоследствии сливались в другую емкость. В конечном итоге гельсодержащий материал в течение получаса спрессовывался между двумя листами фильтровальной бумаги на лабораторном прессе, который обеспечивал давление 300 фунт/дюйм². В результате осуществления указанных операций ученые получили прозрачную пленку толщиной примерно 0,45–1 мм. Впоследствии остатки растворителя испарялись из образца под действием потока воздуха в течение нескольких недель.

Образцы исходного ПЭ и смеси ПЭ и ПП получались методом гелеобразования/кристаллизации в соответствии с процедурой, описанной Матсуо и Мэнли [14], в которую были внесены некоторые изменения. Полимер растворялся в декалине в результате активного механического перемешивания при температуре 165–175 °С в течение 30–40 минут в атмосфере азота. Полученный горячий раствор (общее содержание полимера или полимеров в растворе составляло от 0,4% до 1,0%) впоследствии переливался в алюминиевый лоток, охлажденный ледяной водой до 0 °С. Первоначально прозрачный раствор постепенно приобретал мутный характер, что указывало на начало процесса гелеобразования в указанной системе. В результате синерезиса декалин удалялся из смеси, а затем сливался в отдельную емкость. Остатки декалина испарялись из материала в течение нескольких недель в лабораторном вытяжном шкафу. Впоследствии полученные гельсодержащие пленки помещались в этанол, что позволило ученым удалить из материала избытки декалина (если таковые оставались в системе).

Средняя толщина полученных высушенных пленок составила 0,3–1,0 мм. Толщина окончательных наборов образцов пленки на основе СВМПЭ после осуществления процессов гелеобразования/кристаллизации, которые впоследствии использовались при исследованиях методами широкоугольной дифракции рентгеновского излучения (ШДРИ) и малоугольного рассеяния рентгеновского излучения (МРРИ), составляла 300 мкм. В то же время следует отметить, что при исследованиях методами малоугольного рассеяния

света (МРС) и оптической микроскопии использовались отдельные пленочные образцы гелеобразующих пленок толщиной 10 мкм [28, 29].

20.2.2. Характеристика

Методом ШДРИ снимки получались за счет использования генератора рентгеновского излучения *Rigaku* мощностью 12 кВт, эксплуатирующегося при рабочем напряжении 40 кВ и силе тока 150 мА. Снимки контуров интенсивности МРРИ получались в специальной 10-метровой камере для проведения анализа методом МРРИ, оборудованной двухкоординатной позиционно-чувствительной камерой с площадью поверхности детектора 20×20 см, которая размещается в Оукриджской Национальной Лаборатории. Расстояние между образцом и детектором составляло 5,126 м, что позволяло ученым обеспечивать значения вектора рассеяния q в диапазоне от 0,008 до 0,10 Å⁻¹. Значение q вычисляется по формуле $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta/2$, где θ — угол рассеяния, а λ — длина волны падающего рентгеновского излучения.

Методом МРС снимки получались при различной геометрии поляризации света за счет использования камеры компании *Polaroid (Land film holder 545)*. В случае вертикального поляризатора и вертикального анализатора параллельная поляризация обозначается через V_v , а если поляризатор и анализатор располагаются горизонтально, что поляризация обозначается через H_h . В то же время для обозначения поперечной поляризации (кросс-поляризация) используется символ H_v . В последнем случае поляризатор располагается горизонтально, а анализатор — вертикально. В качестве источника света ученые использовали He–Ne лазер мощностью 2 мВт, который позволял генерировать излучение с длиной волны 632,8 нм. Морфология перекристаллизованных пленок СВМПЭ исследовалась учеными за счет использования микроскопа *Laborlux 12 Pol* компании *Leitz*. Снимки получались на микроскопах в поляризованном свете при условии перекрестной поляризации и увеличении в 400 раз [28, 29].

Характеристики процессов кристаллизации и плавления пленок сверхвысокомолекулярных полиолефинов, полученных в результате реализации процесса гелеобразования/кристаллизации, анализировались методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) за счет использования калориметра компании *DuPont* (модель 910), оборудованного термическим анализатором (устройство *DuPont 9900*). Для калибровки значений температуры при исследованиях использовался индиевый стандарт. При подобном методе образец массой примерно 10 мг помещался в алюминиевую кювету. По умолчанию, исследования методом ДСК проводились в атмосфере азота в условиях постоянной его циркуляции и при скорости нагревания образца 10 °С/мин.

Значения плотности материалов измерялись методом градиента плотности, при котором в качестве растворителя использовалась смесь четыреххлористого углерода и *пара*-ксилола. Перед непосредственными измерениями образцы подвергались воздействию ультразвука в среде одного из растворителей, что позволяло удалить с поверхности пленки имеющиеся пузырьки воздуха [24].

Динамические механические характеристики материалов исследовались учеными за счет использования спектрометра *Rheovibron (DDV-IIc)*, компания *Tokyo Baldwin Co.*, Япония), который по умолчанию эксплуатируется при рабочей частоте 110 Гц.

Эксперименты проводились в диапазоне значений температуры от $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ до температуры размягчения образцов материала; скорость нагревания образцов составляла примерно $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Значение температуры размягчения достигается в тот момент, когда в условиях динамического воздействия нагрузки образец теряет возможность сохранять постоянное значение степени своего растяжения. Начало процесса размягчения наблюдается при температуре на несколько градусов ниже, чем значение температуры плавления материала.

20.3. Результаты испытаний и их интерпретация

20.3.1. Тепловая характеристика процессов плавления смесей сверхвысокомолекулярных полиолефинов после процесса гелеобразования/кристаллизации

Процесс плавления СВМПЭ после осуществления процесса гелеобразования/кристаллизации был проанализирован учеными методом ДСК, при котором образцы материалов нагревались со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Как показано на рис. 20.1, при исследовании высушенной гелеосодержащей пленки СВМПЭ пик, соответствующий температуре плавления, наблюдается в области $145\text{ }^{\circ}\text{C}$.

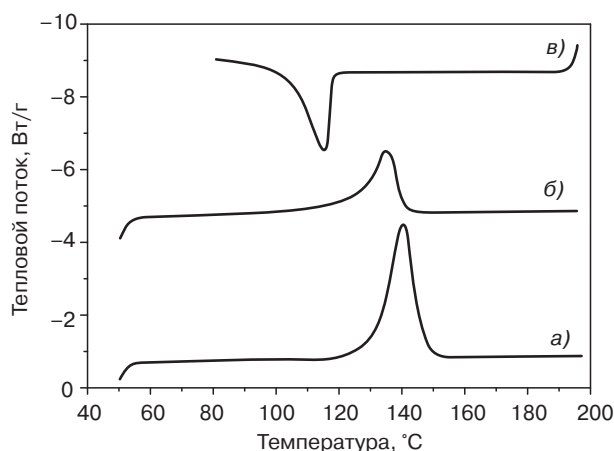


Рис. 20.1. Термограммы гелеосодержащих пленок исходного СВМПЭ при первом цикле нагревания (а), втором цикле нагревания (б), а также первом цикле охлаждения (в), полученные методом ДСК. При анализе образцы нагревались и охлаждались со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

При охлаждении экзотермический процесс кристаллизации подобного материала начинается при температуре примерно $115\text{ }^{\circ}\text{C}$. После осуществления процесса перекристаллизации из расплава учеными был проанализирован и второй цикл нагревания пленочного образца. В результате испытаний было выяснено, что пик плавления полимера в этом случае наблюдается в области значений температур примерно $140\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Кроме того, ученые отметили, что по сравнению с гелеосодержащим пленочным образцом, в случае вторым образцом наблюдается некоторое уменьшение площади области под пиком. Согласно полученным результатам, ученые предположили, что при перекристаллизации полимера из расплава в некоторой степени снижается степень идеальности кристаллов или происходят какие-то изменения в структуре материала, либо одновременно наблюдаются оба этих явления.

Как показано на рис. 20.2, на кривых, полученных методом ДСК для образцов смесей СВМПЭ и СВМПП с содержанием компонентов 50:50, образованных в результате осуществления процесса гелеобразования/кристаллизации, имеется два отдельных пика, которые соответствуют отдельным компонентам, входящим в состав этой смеси. При увеличении содержания СВМПЭ в смеси (до величины соотношения компонентов 70:30) пик, соответствующий процессу плавления СВМПП в некоторой степени перемещается в область более низких значений температуры (со 165 до 160 °С). В то же время величина температуры плавления СВМПЭ если и изменяется, то очень незначительно. Небольшое уменьшение значения температуры плавления СВМПП при увеличении содержания СВМПЭ в смеси может говорить о том, что в указанном пленочном образце, полученном в результате процесса гелеобразования/кристаллизации (т. е. в высушенном гелеосодержащем пленочном образце), полимеры обладают частичной смешиваемостью (совместимостью). Однако при анализе образцов, полученных после осуществления процесса перекристаллизации из расплава, пики, соответствующие процессам плавления СВМПЭ и СВМПП, при изменении содержания компонентов не смещаются, что говорит о том, что в подобной системе (твердое кристаллическое состояние) полимеры совершенно не смешиваются друг с другом, т. е. являются полностью несовместимыми. При изменении содержания компонентов в смеси, полученной в результате процесса гелеобразования/кристаллизации, наблюдается также небольшое смещение пика, соответствующего процессу плавления СВМПЭ, однако в образцах

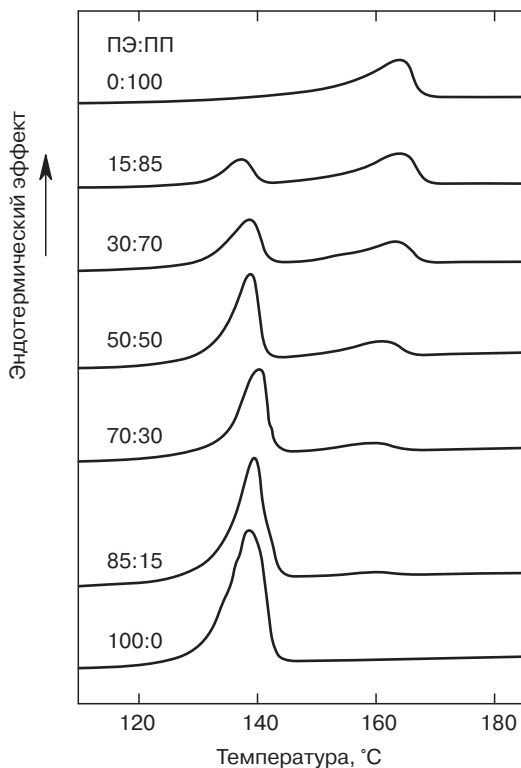


Рис. 20.2. Кривые, полученные методом ДСК для образцов СВМПЭ, СВМПП и смесей этих полимеров, полученных в результате процесса гелеобразования/кристаллизации, с различным содержанием компонентов, на которых можно заметить небольшое смещение пиков, соответствующих процессам плавления кристаллов ПП, на основании чего можно предположить, что компоненты смеси крайне плохо совместимы друг с другом

смесей СВМПЭ/СВМПП, полученных в результате процесса перекристаллизации, подобных смещений не происходит.

Для дальнейшего исследования возможности частичной совместимости компонентов в образцах смеси СВМПЭ/СВМПП, полученных в результате процесса гелеобразования/кристаллизации, учеными был проведен динамический механический анализ образцов высушенных гелеосодержащих пленок на основе смесей СВМПЭ/СВМПП, содержащих различное количество компонентов. Как показано на рис. 20.3, на кривой изменения значений тангенса угла потерь, характерной для исходного СВМПЭ и полученной при частоте 110 Гц, наблюдается три отдельных пика, которые соответствуют процессам α -, β - и γ -релаксации (в направлении уменьшения температуры) [5, 30, 31]. Пик α -релаксации, наблюдающийся при наибольшем значении температуры, соответствует кристаллической фазе, однако следует отметить, что иногда на кривой наблюдается два перекрывающихся α -пика, которые называются пиками α_1 и α_2 . Последние два пика могут относиться к процессам релаксации на границе межкристаллических зерен и перемещения межкристаллических цепочек [5]. С другой стороны, γ -пик наблюдается при наименьшем значении температуры; этот пик чаще всего объясняется локальными перемещениями, такими как проворот цепочек вокруг последовательностей CH_2 [30, 31]. Природа β -пика для ученых по-прежнему остается до конца непонятной; возможно, этот пик объясняется протеканием процесса стеклования межламеллярных аморфных цепочек полиэтилена. Наличие в системе кристаллической фазы, в частности высококристаллической полиэтиленовой фазы, несколько противоречит подобному предположению, поскольку аморфные цепочки в значительной степени ограничиваются имеющимися ламелями. В случае исходного СВМПП на кривой наблюдается два пика, которые соответствуют процессам α - и β -релаксации. Первый процесс связан с изменениями, происходящими в кристаллической фазе, в то время как второй пик соответствует процессу стеклования ПП [30, 31]. После изменения содержания компонентов в смеси расположение пиков α и γ практически не изменяется, а положение β -пика изменяется довольно существенным образом. Если β -пик действительно объясняется протеканием процесса стеклования ПЭ и ПП, то систематическое смещение этого пика при изменении состава смеси должно указывать на то, что компоненты характеризуются некоторой совместимостью, по крайней мере, в образцах высушенных гелеосодержащих пленок. Ввиду того что β -пик характеризуется довольно большой шириной, то образцы смесей ПЭ/ПП, полученные в результате процесса гелеобразования/кристаллизации, могут характеризоваться частичной совместимостью компонентов.

Следует отметить, что указанные высушенные гелеосодержащие пленки, полученные из смесей СВМПЭ/СВМПП, содержащих различное количество компонентов, являлись полностью оптически прозрачными. В результате исследования подобных образцов методом поляризованной оптической микроскопии в них не было обнаружено сферолитных структур. Прозрачность подобных гелеосодержащих пленок подразумевает, что несмотря на несовместимость двух полиолефинов, указанный метод получения смесей позволяет осуществлять качественное смешение компонентов, в результате чего в материале образуется очень тонкая дисперсия определенных фазовых доменов; в ином случае образующиеся кристаллические структуры будут обладать уникальными структурами, такими как монокристаллические матрицы с кристаллическими

цепочками (с-ось), которые ориентируются перпендикулярно по отношению к поверхности пленки (т. е. гомеотропное расположение цепочек), т. е. перпендикулярно по отношению к направлению наблюдения за образцом, а поэтому пленки действительно могут оказаться прозрачными. Подобное поведение может существенно отличаться от поведения обычных образцов смесей ПЭ/ПП, полученных в результате кристаллизации из расплава, в которых наблюдаются отдельные фазные домены (например, сферолитные области ПП в ПЭ матрице или наоборот), а сферолиты имеют размеры (диаметр) в несколько микрон [23].

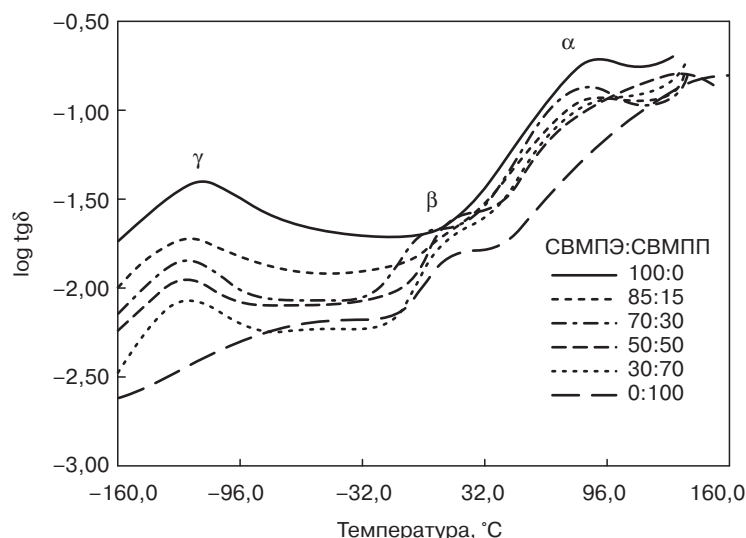


Рис. 20.3. Результаты динамического механического анализа образцов смесей СВМПЭ/СВМПП, полученных в результате гелеобразования/кристаллизации, содержащих различное количество компонентов; на кривых зависимости $\tan\delta$ наблюдается несколько пиков релаксации, при этом широкий β -пик при изменении состава смеси систематически изменяет свое положение

Указанные полиолефины по своей природе плохо взаимодействуют друг с другом, что подтверждается данными, представленными на рис. 20.4, на котором показана зависимость плотности смеси от содержания в ней СВМПЭ. Плотность материала при увеличении содержания СВМПЭ повышается линейно. Наличие специфических взаимодействий между ПЭ и ПП может объясняться наличием отличного от нуля «избыточного объема смешения» (положительного или отрицательного), в результате чего возникают составляющие нелинейного изменения плотности системы при изменении содержания в ней ПЭ. Тех [32] по результатам ДСК и результатам измерения плотности материала определил, что в сферолитных смесях на основе ПЭ и ПП, полученных методом кристаллизации из расплава, не наблюдается специфических взаимодействий между компонентами. Ввиду того что компоненты смеси (СВМПЭ и СВМПП) по своей природе характеризуются несовместимостью, т. е. не смешиваются друг с другом, следовательно такую смесь можно расценивать как полиолефиновый композит, т. е. композит на основе полиолефина. В результате исследования образцов методом ДСК,

а также измерения плотности материала ученые получили очень полезную информацию, на основании которой можно было еще раз подтвердить тот факт, что компоненты смеси сверхвысокомолекулярных полиолефинов характеризуются несовместимостью, однако при этом следует отметить, что полученные этими методами результаты не могут быть соотнесены с внешней структурой доменов или морфологией кристаллов. Подобная ситуация вынудила ученых провести ряд дополнительных исследований морфологии доменов и кристаллической структуры смесей методами рассеяния света и рентгеновского излучения.

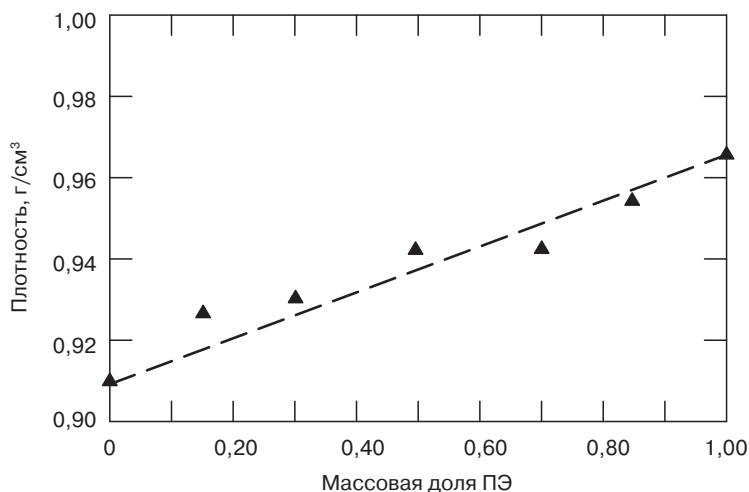


Рис. 20.4. Изменение значений объемной плотности при изменении состава смеси СВМПЭ/СВМПП

20.3.2. Структура образцов сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных в результате процесса гелеобразования/кристаллизации

При изучении процессов гелеобразования/кристаллизации пленок СВМПЭ (после сушки) методом МРРИ рентгеновское излучение направлялось как непосредственно через образцы (т. е. перпендикулярно по отношению к поверхности пленки), так и сбоку (т. е. с торца сложенных в стопку нескольких пленочных образцов). Как можно заметить на рис. 20.5, существуют некоторые различия в характере рассеяния рентгеновского излучения при подаче его перпендикулярно к поверхности образца и под определенным углом (сбоку). При перпендикулярной подаче излучения контуры постоянной интенсивности рассеяния имеют вид изотропных колец, на основании чего можно предположить, что кристаллы в этом направлении ориентируются случайным образом. На снимке МРРИ, полученном в результате боковой подачи излучения, наблюдается двойной симметричный характер рассеяния излучения, что указывает на то,

что при осуществлении процесса гелеобразования/кристаллизации в этом направлении происходит ориентация ламелей (и их скоплений) [28, 29].

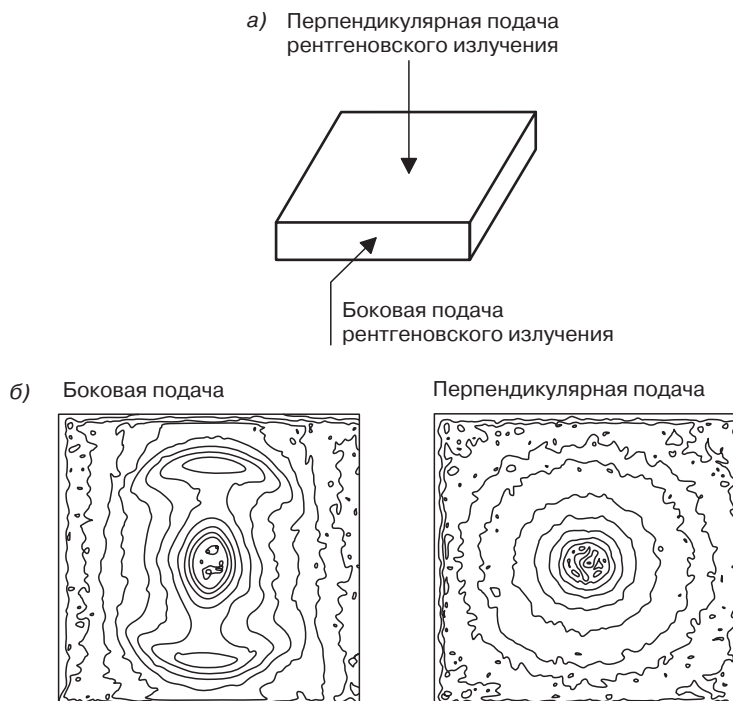


Рис. 20.5. Направление падения рентгеновского излучения по отношению к гелеобразующему пленочному образцу (перпендикулярная или боковая подача) (а) и снимки двумерного МРС, на которых изображаются контуры одинаковой интенсивности рассеяния при подаче излучения перпендикулярно или сбоку по отношению к высушенным пленочным образцам СВМПЭ, полученным в результате процесса гелеобразования/кристаллизации (б)

На рис. 20.6 представлены кривые, описывающие характер изменения интенсивности МРРИ от величины волнового числа рассеяния q . На кривой, характерной для боковой подачи излучения, в области значений $q = 0,005 \text{ нм}^{-1}$ просматривается ярко выраженный максимум интенсивности рассеяния, в то время как на кривой, соответствующей перпендикулярной подаче излучения, в той же области наблюдается существенно менее выраженный пик. Интенсивность рассеяния при боковой подаче излучения на порядок превышает интенсивность рассеяния при перпендикулярной подаче излучения. Следует также отметить, что подобный небольшой пик МРРИ может и вовсе исчезать, если при получении гелеобразующих пленочных образцов на материал не будет воздействовать никаких внешних факторов (отсутствие возмущений). Подобный небольшой пик проявляется в несколько большей степени, если при осуществлении процесса гелеобразования/кристаллизации на образец будет оказываться небольшое сжимающее воздействие. По полученным пикам интенсивности МРРИ можно определить, что величина длинного периода составляет примерно 12 нм.

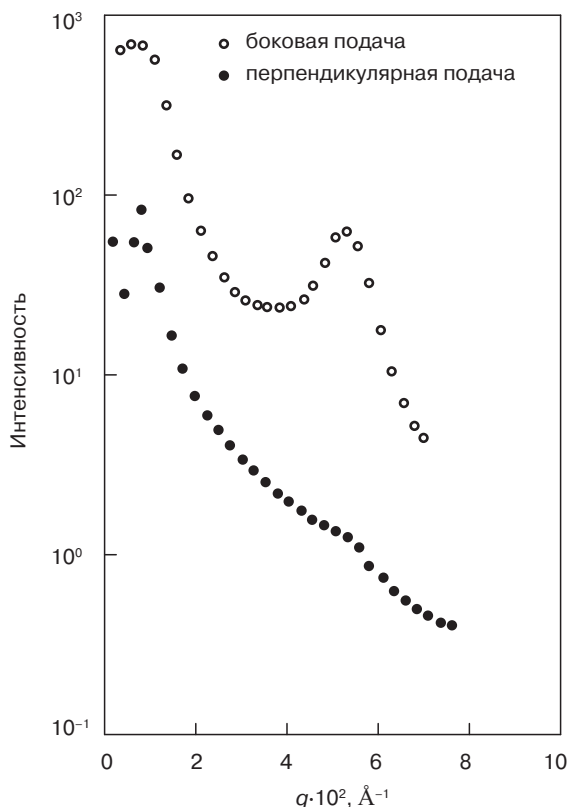


Рис. 20.6. Соответствующие кривые МРРИ, полученные в результате исследования высушенных гелеобразующих пленочных образцов СВМПЭ; на кривой, соответствующей боковой подаче излучения, просматривается ярко выраженный пик, по которому можно определить длинный период ламелей, а на кривой, соответствующей перпендикулярной подаче, просматривается лишь незначительный пик

Аналогичные высушенные гелеобразующие пленочные образцы могут дополнительно исследоваться методом широкоугольной дифракции рентгеновского излучения (ШДРИ). Как показано на рис. 20.7, на снимке, полученном методом ШДРИ, при подаче излучения перпендикулярно к поверхности образца наблюдается изотропный характер рассеяния. Это указывает на то, что в образце не наблюдается какой-либо ориентации кристаллов в этом направлении. Однако на снимке, полученном при боковой подаче рентгеновского излучения, можно заметить дуги (110) и (200) в горизонтальном (экваториальном) направлении, что указывает на то, что с-ось кристаллов предпочтительно ориентируется в направлении, перпендикулярном по отношению к поверхности пленки. Результаты исследования образцов высушенных гелеобразующих пленок методом ШДРИ в сочетании с вышеупомянутыми результатами МРРИ указывают на то, что структура образцов пленок, полученных в результате осуществления процесса гелеобразования/кристаллизации, напоминает структуру монокристаллической матрицы. Подобная преимущественная ориентация цепочек ПЭ в образцах пленок, полученных в результате процесса

гелеобразования/кристаллизации, совпадает с ориентацией, которая была зафиксирована Матсуо и Мэнли [14], а также другими учеными [33–36].

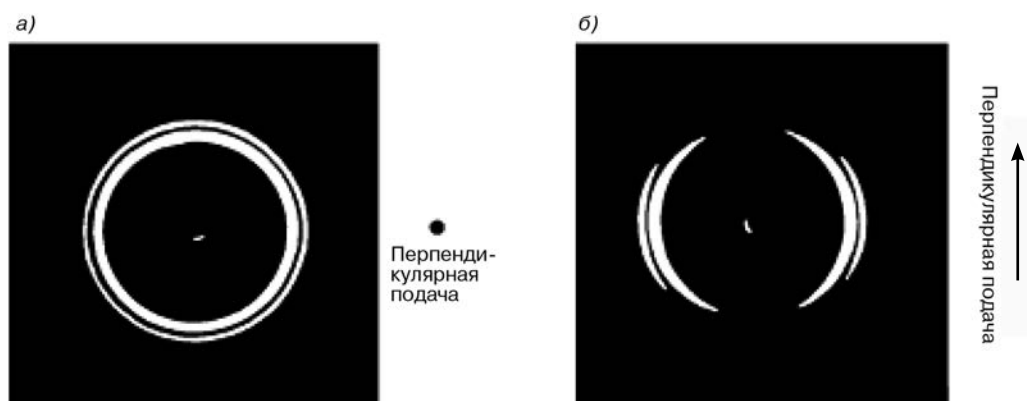


Рис. 20.7. Снимки, полученные в результате исследования образцов высушенных пленок СВМПЭ, полученных в результате процесса гелеобразования/кристаллизации, методом ШДРИ при перпендикулярной (а) и боковой (б) подаче излучения, на которых четко видны ориентированные дуги (110) и (200)

При плавлении образца при температуре 200 °С ориентированные монокристаллические структуры почти полностью исчезают. Вместо них образуются довольно крупные усеченные сферолитные структуры, которые формируются при охлаждении расплава от температуры 200 °С. На рис. 20.8 представлен пример роста крупных линейных сферолитов; на рисунке показан мальтийский крест с несколькими concentric rings. Диаметр указанных сферолитов составляет от 80 до 200 мкм. Наличие подобной грубой сферолитной морфологии является необычным в общем случае для образцов ПЭ, полученных в результате кристаллизации из расплава, а в частности — для образцов СВМПЭ, полученных в результате кристаллизации из расплава. Одной из возможных причин подобного явления, которое требует еще

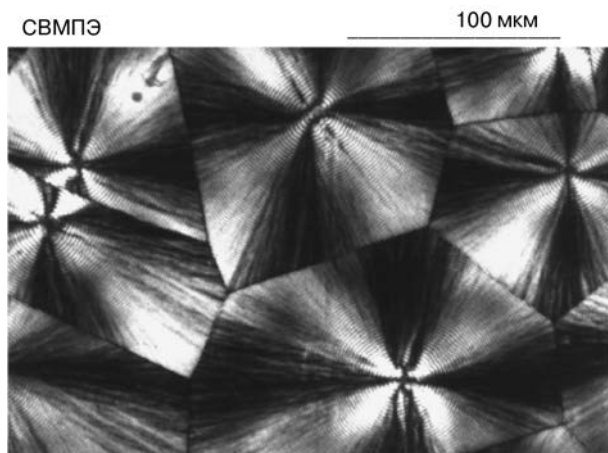


Рис. 20.8. Образование линейных сферолитных структур в пленочных образцах СВМПЭ, полученных в результате гелеобразования/кристаллизации, после осуществления процесса перекристаллизации из расплава при температуре 200°С

доказательства, состоит в том, что в образце СВМПЭ, полученном в результате гелеобразования/кристаллизации, количество переплетений цепочек может быть уменьшено (по сравнению с образцом, полученным в результате кристаллизации из расплава), что, скорее всего, повышает вероятность образования более крупных сферолитов.

При соответствующих исследованиях образцов методами МРС можно наблюдать четырех- и двухлепестковые профили рассеяния в конфигурациях H_v и V_v или H_h , соответственно. Четыре дуги наблюдаются при исследовании образцов методом широкоугольного рассеяния света (видимого излучения) при H_v поляризации, в то время как две очень размытые дуги могут наблюдаться в вертикальном направлении V_v геометрии, а еще две дуги в горизонтальном направлении H_h конфигурации являются слишком размытыми, а поэтому почти неразличимыми (рис. 20.9). Подобные дуги соответствуют периодичности концентричных ореолов на оптических микроснимках сферолитов, которые представлены на рис. 20.8. Наличие подобных дуг подразумевает образование и рост ламелярной структуры, которая располагается волнообразно и начинается обычно из центра сферолита.

20.3.3. Характеристика образцов сверхвысокомолекулярного полипропилена, полученных в результате процесса гелеобразования/кристаллизации

Кристаллическая структура образцов СВМПП, полученных в результате процесса гелеобразования/кристаллизации, была исследована учеными за счет использования метода ШДРИ при условии перпендикулярной и боковой подачи излучения. Как показано на рис. 20.10, при исследовании высушенного гельсодержащего пленочного образца СВМПП на снимке четко просматриваются кольца Дебая–Шеррера (110), (040), (130) и (060) [23]. В отличие от снимков, полученных для гельсодержащих пленочных образцов СВМПЭ, на снимках, полученных для образцов СВМПП при боковой подаче излучения, наблюдаются лишь неориентированные кольца Дебая–Шеррера, соответствующие указанным кристаллографическим плоскостям. С другой стороны, для гельсодержащих пленочных образцов СВМПП нельзя выделить какого-либо предпочтительного направления ориентации как при перпендикулярной, так и при боковой подаче, что указывает на то, что кристаллиты ПП в образцах ориентируются случайным образом. Кэннон [27] также доказал тот факт, что в гельсодержащих пленочных образцах исходного ПП не наблюдается предпочтительной ориентации в каком-либо направлении.

20.3.4. Моделирование процесса кристаллизации в образцах смесей сверхвысокомолекулярных полиэтилена и полипропилена, полученных в результате процесса гелеобразования/кристаллизации

На рис. 20.11 представлены снимки ШДРИ высушенных гельсодержащих пленочных образцов смеси СВМПЭ/СВМПП (соотношение компонентов 50:50) в зависимости от направления падения излучения. На снимках ШДРИ, полученных при

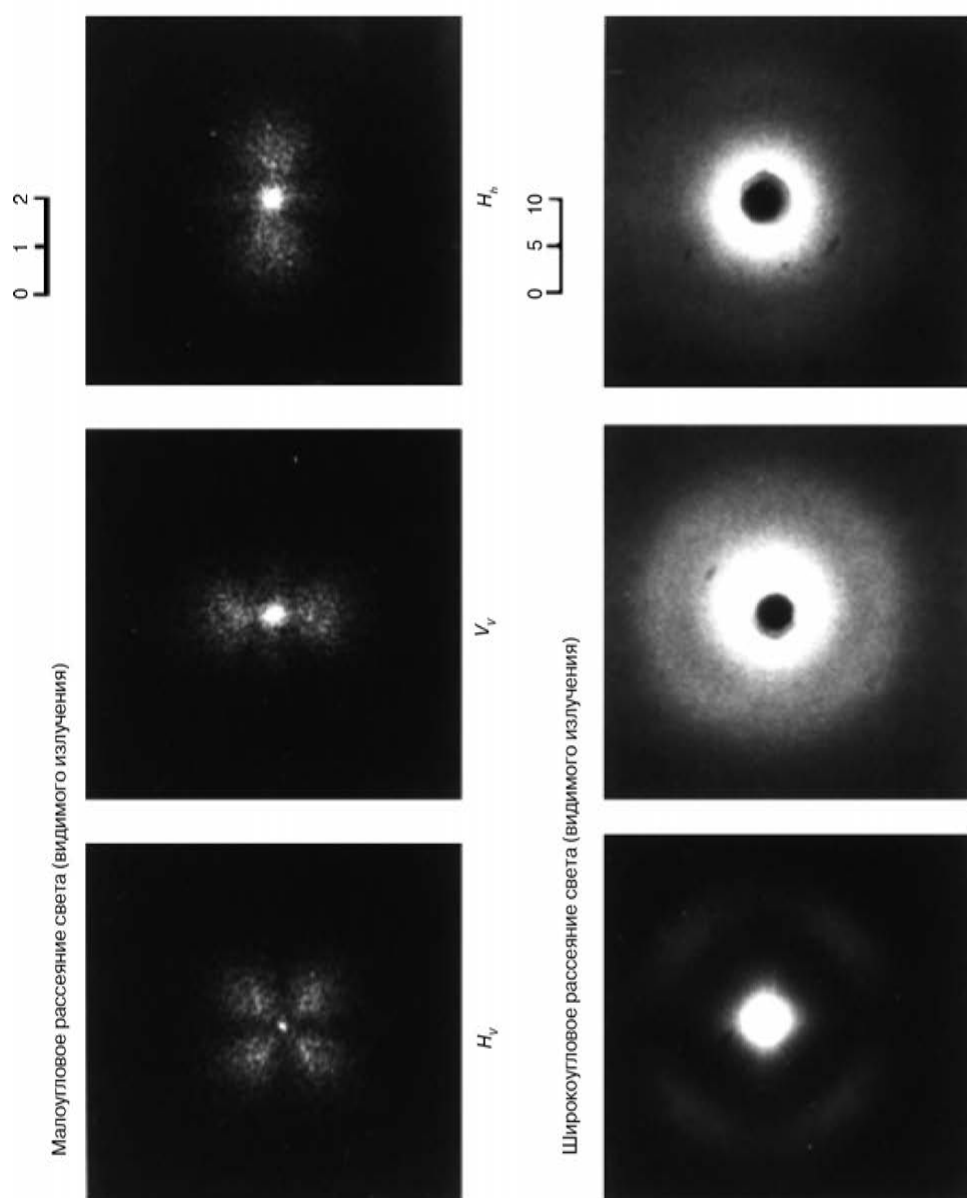


Рис. 20.9. Снимки малоуглового и широкоуглового рассеяния света (видимого излучения) при исследованиях гелеобразующих пленочных образцов СВМПЭ при условиях H_v , V_v и H_h поляризации

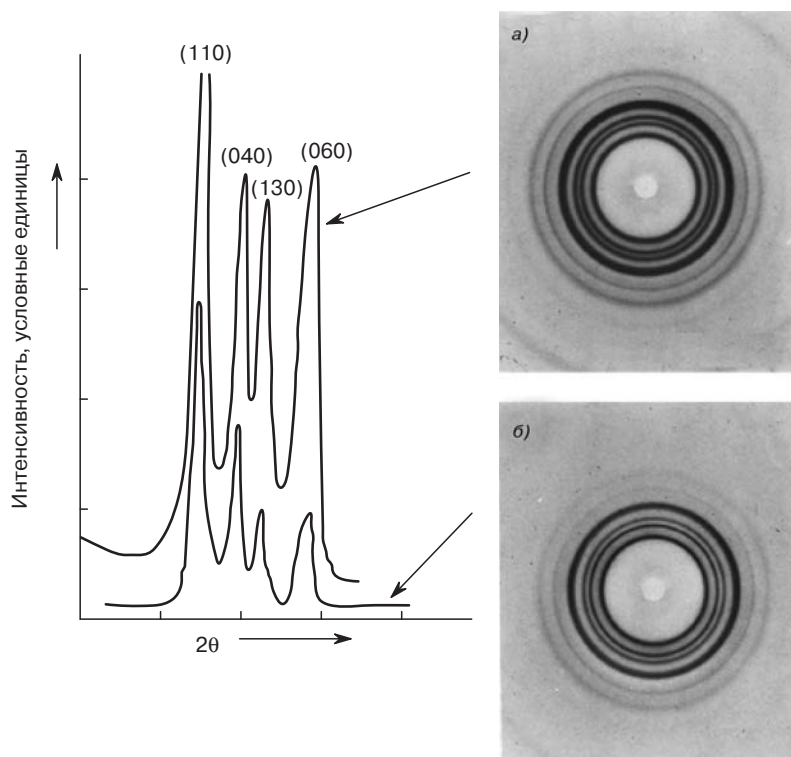


Рис. 20.10. Снимки, полученные в результате исследования высушенных пленочных образцов СВМПП, полученных в результате процесса гелеобразования/кристаллизации, методом ШДРИ при перпендикулярной (а) и боковой (б) подаче излучения, на которых не просматривается предпочтительное направление ориентации кристаллов в двух указанных направлениях

перпендикулярной подаче излучения, заметна случайная ориентация кристаллов как ПЭ, так и ПП в плоскости, параллельной по отношению к поверхности пленки (рис. 20.11, а), а на снимке, соответствующем боковой подаче излучения, можно заметить предпочтительное направление ориентации дифракционных пиков (110), (200) и (020) кристаллов СВМПЭ (рис. 20.11, б). Удивительно, что для плоскостей (040) и (060), соответствующих СВМПП, характерны дуги в том же экваториальном (горизонтальном) направлении (рис. 20.11, б), как и для пиков (110) и (200), соответствующих СВМПЭ в смесях, в которых проявляются ориентированные дуги. Ученые предположили, что результаты исследований образцов методом ШДРИ будут аналогичны результатам, полученным для СВМПЭ, поскольку, как известно, в гель-фракциях исходного ПЭ формируются упакованные ламелярные структуры, с-ось которых ориентируется перпендикулярно по отношению к поверхности пленки. Что же касается ПП, то такой характер ориентации ПП является уникальным, поскольку в геледержащих пленочных образцах исходного гомополимерного ПП предпочтительного направления ориентации не наблюдается. В результате анализа снимка, представленного на рис. 20.11, б, можно заметить, что пики отражения (040) и (060), характерные для ПП, проявляются в виде дуг в экваториальном (горизонтальном) направлении, что указывает на

то, что кристаллы в этом случае ориентируются, в основном, в направлении оси b , т. е. параллельно по отношению к поверхности пленки. Однако дуги (110) и (130) в большей степени ориентируются в азимутальном направлении, а следовательно, подобные пики отражения проявляются в виде колец. Тем не менее, следует отметить, что имеются две широкие дуги в меридиональном направлении, которые соответствуют кристаллам ПЭ (002), а другие дуги соответствуют плоскостям (001) кристаллов ПП. Ввиду моноклинной природы элементарной ячейки ПП, c^* -ось кристаллов ПП может ориентироваться перпендикулярно по отношению к поверхности пленки, т. е. c -ось кристалла может располагаться немного непараллельно по отношению к направлению, соответствующему толщине пленки.

На основании анализа полученных снимков можно предположить, что кристаллические цепочки ПП в большей или меньшей степени ориентируются в одном и том же направлении, т. е. в направлении ориентации c -оси кристалла в монокристаллической СВМПЭ матрице (рис. 20.12). Подобное предпочтительное направление ориентации цепочек ПП, возможно, объясняется наличием в системе ориентированных монокристаллов ПЭ, которые выступают в качестве центров для осуществления процесса гелеобразования/кристаллизации, который в настоящей главе называется «процессом одновременной кристаллизации по образцу». Вышеупомянутый процесс кристаллизации СВМПП на гелеобразных частичках ориентированного СВМПЭ аналогичен процессу, который был описан Хсяо и его сотрудниками в ряде работ [37–39]. Указанные ученые доказали, что ориентированные цепочки

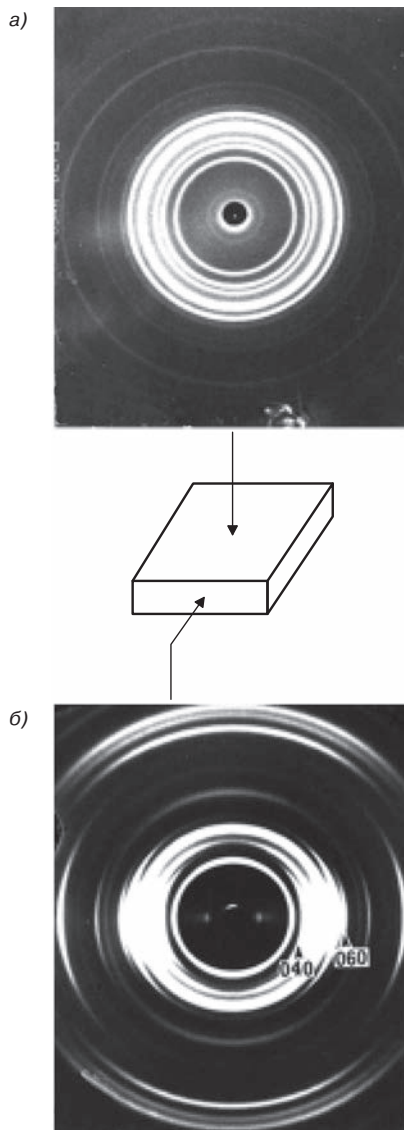


Рис. 20.11. Снимки, полученные в результате исследования гельсодержащих пленочных образцов смеси СВМПЭ/СВМПП (соотношение компонентов 50:50) методом ШДРИ при перпендикулярной (а) и боковой (б) подаче излучения соответственно. При боковой подаче излучения на снимках наблюдаются дуги (040) и (060), соответствующие СВМПП, которые показаны стрелками на снимке (б), на основании чего можно предположить, что процесс кристаллизации СВМПП инициируется ориентированными кристаллическими ламелями СВМПЭ

СВМПЭ выступают в качестве частиц (шиш-подобные образования), на которых могут образовываться ламели (кебаб) изотактического ПП в смеси СВМПЭ/иПП (соотношение компонентов 10:90). Подобный ориентированный рост структуры типа шиш-кебаб возможен благодаря тому, что цепочки полимеров по своей природе имеют очень большую длину, а поэтому расплав СВМПЭ характеризуется большой величиной времени релаксации, если указанная пара полимеров (СВМПЭ и иПП) является полностью несовместимой и несмешивающейся. Указанные авторы исследовали также процесс кристаллизации смесей высокомолекулярных (с длинными полимерными цепочками) атактического (аПП) и изотактического (иПП) полипропилена с соотношением компонентов 5/95 под действием сдвиговых напряжений [40]. Несмотря на то что цепочки аПП, как ожидается, не могут подвергаться кристаллизации, большая длина цепочек указанного полимера позволяет увеличить скорость процесса нуклеации, а также увеличить скорость процесса кристаллизации иПП при воздействии сдвиговой нагрузки на образцы смеси при температуре, чуть ниже равновесной температуры плавления кристаллов иПП.

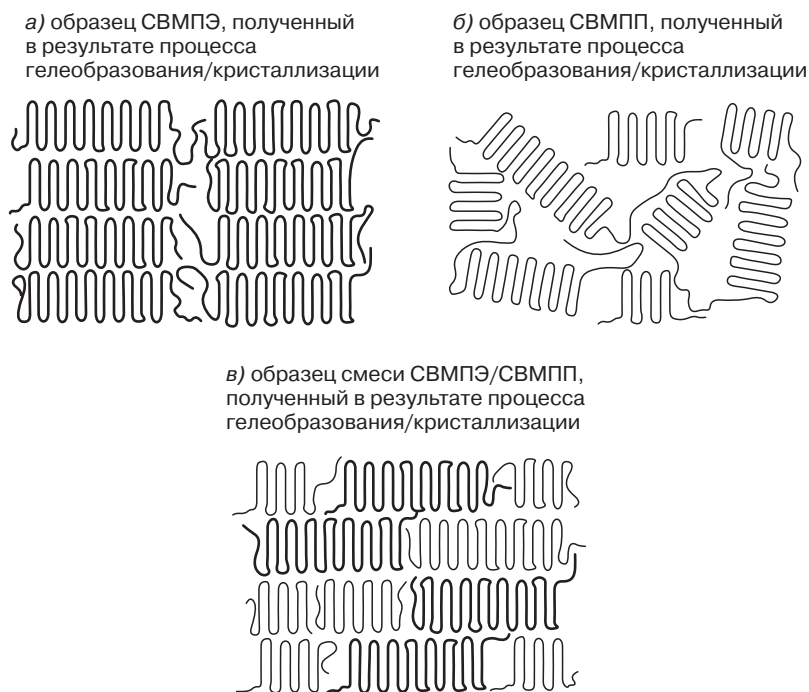


Рис. 20.12. Схематическое изображение структуры сверх высокомолекулярных полиолефинов, полученных в результате процесса гелеобразования/кристаллизации: упакованная ламелярная структура СВМПЭ (а), случайным образом ориентированная ламелярная структура СВМПП (б), а также образование ориентированных ламелей СВМПП при условии наличия ориентированных цепочек СВМПЭ (в) (при исследованиях с боковой подачей излучения)

Еще одна особенность состоит в том, что при заданной повышенной температуре кристаллизации (например, при температуре, близкой к температуре плавления ПЭ) в смеси цепочки ПП кристаллизуются быстрее, чем цепочки ПЭ, что объясняется различием в степени переохлаждения двух этих компонентов. Однако если процесс изотермической кристаллизации смесей ПП/ПЭ будет осуществляться при несколько ином температурном режиме (в диапазоне от температуры плавления до температуры 100°C), то будет наблюдаться совершенно противоположная тенденция, т. е. при подобной низкой температуре кристаллизации цепочки ПЭ будут кристаллизоваться с большей скоростью по сравнению с цепочками ПП. Таким образом, вполне вероятно, что цепочки ПП, которые выдавливаются в межламелярное пространство уже образованных ориентированных кристаллов ПЭ, могут подвергаться процессу кристаллизации «по образцу» на ориентированных цепочках СВМПЭ даже в намоленном гелеобразующем состоянии.

На рис. 20.12 представлено схематическое пояснение способа эпитаксиальной кристаллизации геле-фракций СВМПП в предварительно сформированной монокристаллической СВМПЭ матрице (при исследовании образцов с боковой подачей излучения). В результате исследования образцов методом ШДРИ было выявлено, что кристаллы ПЭ, полученные в результате процесса гелеобразования/кристаллизации, соединяются друг с другом, и образуют монокристаллическую матрицу, с-ось которой располагается в направлении, соответствующем толщине пленки, следовательно, цепочки ПП могут подвергаться кристаллизации на поверхности уже имеющихся ориентированных кристаллов ПЭ, которые и выступают в качестве «образца» (см. рис. 20.12). Причина, по которой кристаллические цепочки ПП ориентируются в том же направлении, что и кристаллические цепочки ПЭ, может состоять именно в том, что в подобных системах может осуществляться процесс «одновременной кристаллизации по образцу», который был описан в [37–39]. Вышеупомянутые явления аналогичны процессу кристаллизации под действием напряжений, который характерен для композитов на основе СВМПЭ и обычных марок линейного ПЭ, содержащих небольшое количество СВМПЭ (< 1 %масс.), в которых ламели (кебаб), состоящие из линейных цепочек ПЭ, формируются на центральных образованиях (шиш), состоящих из цепочек СВМПЭ в течение и/или после снятия сдвиговой нагрузки [41]. Молекулярная масса СВМПЭ на порядок превышает значения молекулярной массы линейного ПЭ, а следовательно они релаксируют с намного меньшей скоростью (большая величина времени релаксации). После воздействия сдвиговой нагрузки ориентированные цепочки СВМПЭ начинают выступать в качестве нуклеирующих участков (например, структуры шиш), на которых и осуществляется рост ламелей ПЭ (кебаб).

После плавления монокристаллической матрицы на основе СВМПЭ/СВМПП, полученной в результате процесса гелеобразования/кристаллизации, и повторной кристаллизации (перекристаллизации) материала из расплава, в нем обычно формируется сферолитная морфология. При более высокой температуре кристаллизации или меньшей степени переохлаждения более предпочтительно и быстрее будут образовываться сферолиты ПП, а поэтому процесс кристаллизации ПЭ будет осуществляться эпитаксиально в межсферолитных или межламелярных областях. Учитывая то, что указанные два полимера по своей природе несовместимы (несмешивающиеся), вполне вероятно, что цепочки СВМПЭ в этом случае будут кристаллизоваться в промежутках между сферолитами СВМПП. Подобный сценарий является вполне вероятным даже

при относительно малых концентрациях СВМПП (например, 10 %масс.). Можно также предположить, что на первой стадии процесса сферолиты СВМПП займут все свободное пространство в образце смеси, а впоследствии цепочки СВМПЭ будут кристаллизироваться в открытых межламелярных областях ранее образованных сферолитов СВМПП. Подобное явление наблюдалось Штейном и его сотрудниками, которые исследовали процесс кристаллизации из расплава смесей ПЭВП/ЛПЭНП и ПЭВП/ПЭНП [19–21].

По результатам исследований образцов методами МРРИ и ШДРИ ученым удалось определить, что ПЭВП и ЛПЭНП в подобных смесевых композициях подвергаются сокристаллизации или совместной кристаллизации. Однако в случае кристаллизации смеси ПЭВП/ПЭНП на первой стадии процесса формируется основа материала, состоящая из сферолитов ПЭВП, а на следующей стадии начинает кристаллизоваться уже ПЭНП, при этом процесс кристаллизации происходит в межламелярном пространстве, а также межсферолитных областях, что указывает на то, что процессы кристаллизации обоих компонентов смеси осуществляются раздельно.

Представленный процесс кристаллизации «по образцу» является, по-видимому, более общим явлением и имеет определенные схожие черты с процессом поверхностной эпитаксиальной кристаллизации, который был описан Лотцем и его сотрудниками [42, 43], а также Лю и его сотрудниками [44], исследовавшими процесс кристаллизации поликапролактона на «образце» ориентированных цепочек ПЭ, а также Минусом и его сотрудниками [45], исследовавшими процесс кристаллизации композита на основе поливинилового спирта и однослойных углеродных нанотрубок (ОСУНТ). В недавнем прошлом Пакула [46], а также Башнагель и Биндер [47] провели ряд численных экспериментов, по результатам которых ученым удалось доказать, что даже нейтральный субстрат может инициировать процесс упорядочения и ориентации полимерных цепочек, находящихся вблизи поверхности этого субстрата. В этом случае в некоторой степени может повышаться подвижность сегментов полимерных цепочек в направлении, параллельном по отношению к поверхности субстрата, и наоборот, подвижность может понижаться в направлении, перпендикулярном по отношению к поверхности субстрата. Петра и Мутхукumar доказали, что полимерные цепочки, располагающиеся вблизи поверхности субстрата, обычно ориентируются примерно таким же образом, как и поверхность этого субстрата (при условии, что цепочки довольно активно взаимодействуют с поверхностью субстрата) [48, 49].

Процесс умеренной эпитаكсии наноккомпозитов на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и ПЭ был продемонстрирован и описан Ли и его сотрудниками, которые доказали, что ориентированные углеродные нанотрубки при воздействии сдвиговой нагрузки выступают в качестве центральных частей образований (шиш), на которых осуществляется рост ПЭ ламелей (кебаб) [50, 51]. Кроме того, ученые также доказали, что концептуально подобный процесс аналогичен процессу «кристаллизации по образцу», который был описан в настоящей главе на примере смеси СВМПЭ и СВМПП, процессу кристаллизации смеси СВМПЭ и иПП с образованием структуры типа шиш-кебаб, который был изучен Хсяо и его сотрудниками [37–39], а также процессу кристаллизации в наноккомпозитах на основе смеси СВМПЭ и линейного ПЭ, который был изучен Каная и его сотрудниками [41]. Гибридная структура типа шиш-кебаб материала на основе УНТ и ПЭ а также материалов на основе СВМПЭ и ПП или ПЭ, является очень ярким примером достижений в области создания наноккомпозитов, однако следует отметить, что ученым предстоит еще более тщательно исследовать

физические (например, электрические, оптические или механические) свойства подобных материалов. Процессы смешения УНТ и полиолефинов в суспензии или в растворе позволяют довольно качественно распределить частицы УНТ в намного более крупном масштабе, однако при этом следует отметить, что процесс смешения компонентов указанной системы в некоторой степени усложняется, поскольку он должен осуществляться при повышенных температурах и под действием больших по величине сдвиговых напряжений [52]. Процесс гелеобразования/кристаллизации в композитах на основе СВМПЭ и многослойных углеродных нанотрубок (МСУНТ) также является довольно перспективным способом получения не микро-, а уже нанокомпозитов [53]. Процесс ориентированной кристаллизации «по образцу» наблюдается также в системах на основе ОСУНТ, модифицированных серной кислотой, в которых высокоориентированные молекулы растворителя образуют цилиндрические оболочки вокруг длинных волокнистых углеродных нанотрубок [54]. Совсем недавно ученые обнаружили, что структуры, полученные в результате процесса «кристаллизации по образцу», можно обнаружить также в образцах композита на основе ОСУНТ и полибутилентерефталата, изготовленных методом литья под давлением [55]. Таким образом, можно предположить, что процесс «кристаллизации по образцу» на каком-либо субстрате или образце имеет много общего с процессом умеренной эпитаксии, который был описан ранее.

20.4. Выводы

Было доказано, что при процессе гелеобразования/кристаллизации СВМПЭ наблюдается образование монокристаллической полимерной матрицы, *c*-оси кристаллов в которой располагаются перпендикулярно по отношению к поверхности пленки, в то время как в высушенных гелесодержащих пленочных образцах СВМПП не наблюдается ориентации в перпендикулярном направлении. Однако если СВМПП подвергается процессу гелеобразования/кристаллизации в смеси со СВМПЭ (соотношение компонентов 50:50), то кристаллические цепочки ПП в этом случае ориентируются в том же направлении, в котором ориентируются *c*-оси монокристаллической полимерной матрицы (СВМПЭ). Причина подобного явления (ориентация кристаллических цепочек ПП в том же направлении, в котором ориентируются кристаллические цепочки ПЭ) может состоять в том, что процесс «одновременной кристаллизации по образцу» ориентированных цепочек ПП может инициироваться ориентацией монокристаллов ПЭ, которые и выступают в качестве «образцов». Процесс «кристаллизации по образцу» в образцах смесей СВМПЭ/СВМПП, получаемых в результате процесса гелеобразования/кристаллизации, имеет схожие черты с процессом формирования структуры типа шиш-кебаб в нанокомпозитах на основе СВМПЭ и ПЭ, а также наногибридной структуры типа шиш-кебаб в нанокомпозитах на основе УНТ и ПЭ. Процесс умеренной эпитаксии, осуществляемый на поверхности субстрата, включая также и процесс «кристаллизации по образцу», стал для ученых вполне очевидным явлением. Указанный процесс в самое ближайшее время позволит ученым разработать целый ряд композиционных материалов с уникальными структурами.

Благодарность

Работа, описанная в настоящей главе, посвящается покойному д-ру Сорой К. Рою, без участия которого реализовать это исследование было бы невозможно.

Перечень условных обозначений

СВМПЭ	Сверхвысокомолекулярный полиэтилен
СВМПП	Сверхвысокомолекулярный полипропилен
ПЭВП	Полиэтилен высокой плотности
ПЭНП	Полиэтилен низкой плотности
ЛПЭНП	Линейный полиэтилен низкой плотности
ШДРИ	Широкоуголовая дифракция рентгеновского излучения
МРРИ	Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения
МРС	Малоугловое рассеяние света (видимого излучения)
H_v	Горизонтальное расположение поляризатора и вертикальное размещение анализатора
V_v	Вертикальное расположение поляризатора и вертикальное размещение анализатора
H_h	Горизонтальное расположение поляризатора и горизонтальное размещение анализатора
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
q	Волновое число рассеяния
θ	Угол рассеяния
λ	Длина волны падающего рентгеновского излучения

Литература

1. J. Peterman, Polypropylene: Structure, Blends, and Composites, Chapman & Hall, London 1995.
2. D.J. Lohse and W.W. Graessley, Thermodynamics of polyolefin blends, in: Polymer Blends. Vol. 1: Formulation, D.R. Paul and C.B. Bucknall (eds.), Wiley, New York, 2000.
3. K. Harutun (ed.), Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Marcel Dekker, New York, 2003.
4. J.L. White, Polyolefins, Hanser, Munich, 2005.
5. A.E. Zachariades and R.S. Porter (eds.), The Strength and Stiffness of Polymers, Marcel Dekker, New York, 1983.
6. J.A. Mason and L.H. Sperling, Polymer Blends and Composites, Plenum Press, New York, 1976.
7. D.R. Paul and S. Newman, Polymer Blends, Vols. 1 and 2, Academic Press, New York, 1978.
8. O. Olabisi, L.M. Robeson, and M.T. Shaw, Polymer-Polymer Miscibility, Academic Press, New York, 1979.
9. S. Krause, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., 7, 250 (1972).
10. P. Smith and P.J. Lamstra, Makromol. Chem., 180, 2983 (1979).
11. P. Smith and P.J. Lamstra, J. Mater. Sci., 15, 505 (1980).
12. P. Smith and J.A. Pennings, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 15, 523–540 (1977).
13. P. Smith and R.St.J. Manley, Macromolecules, 12, 483–491 (1979).
14. M. Matsuo and R.St.J. Manley, Macromolecules, 15, 985 (1982).

15. J.B. Kinsinger and R.E. Hughes, *J. Phys. Chem.*, 63, 2002 (1959).
16. J.C. Wittmann and R.St.J. Manley, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 15, 1089 (1977).
17. T. Kyu and P. Vadhar, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 5575 (1986).
18. P. Vadhar and T. Kyu, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 202 (1987).
19. T. Kyu, S.R. Hu, and R.S. Stein, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 25, 71 (1987).
20. S.R. Hu, T. Kyu, and R.S. Stein, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 25, 89 (1987).
21. M. Ree, T. Kyu, and R.S. Stein, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 25, 105 (1987).
22. R.A. Matkar and T. Kyu, *J. Phys. Chem. B*, 110, 12728 (2006).
23. R.A. Matkar and T. Kyu, *J. Phys. Chem. B*, 110, 16059, (2006).
24. S.K. Roy, PhD dissertation, McGill University, Montreal, Canada, 1986.
25. S.K. Roy, T. Kyu, and R.St.J. Manley, *Macromolecules*, 21, 499 (1988).
26. S.K. Roy, T. Kyu, and R.St.J. Manley, *Macromolecules*, 21, 1741 (1988).
27. C.G. Cannon, *Polymer*, 23, 1123 (1984).
28. T. Kyu, K. Fujita, M.H. Cho, T. Kikutani, and J.S. Lin, *Macromolecules*, 22, 2238 (1989).
29. M.H. Cho, T. Kyu, J.S. Lin, K. Saijo, and T. Hashimoto, *Polymer*, 33, 4152 (1992).
30. N.G. McCrum, B.E. Read, and G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Wiley, New York, 1967.
31. I.M. Ward, *Mechanical Properties of Solid Polymers*, 2nd edition, Wiley Interscience, New York, 1983.
32. J.W. Teh, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 605 (1983).
33. B. Gross and J. Peterman, *J. Mater. Sci.*, 19, 105 (1984).
34. R.M. Gohil, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 23, 1713 (1985).
35. T. Takahashi, H. Mizuno, and E.L. Thomas, *J. Macromol. Sci. Phys. B*, 22, 425 (1983).
36. Y. Nishio, T. Yamane, and T. Takahashi, *J. Macromol. Sci. Phys. B*, 23, 17 (1984).
37. D. Dikovskiy, G. Marom, C.A. Avila-Ortez, R.H. Somani, and B.S. Hsiao, *Polymer*, 46, 3096 (2005).
38. B.S. Hsiao, L. Yang, R.H. Somani, C.A. Avila-Orta, L. Zhu, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 117802 (2005).
39. R.H. Somani, L. Yang, B.S. Hsiao, and H. Fruitwala, *J. Macromol. Sci. Phys. B*, 42, 515 (2003).
40. C.A. Avila-Orta, C. Burger, R. Somani, L. Yang, G. Marom, F.J. Medellin-Rodriguez, and B.S. Hsiao, *Polymer*, 46, 8859 (2005).
41. Y. Ogino, H. Fukushima, N. Takahashi, G. Matsuba, K. Nishida, and T. Kanaya, *Polymer*, 47, 5669 (2006).
42. J.C. Wittmann and B. Lotz, *Prog. Polym. Sci.*, 15, 909 (1990).
43. J. Zhang, D. Yang, A. Thierry, J.C. Wittmann, and B. Lotz, *Macromolecules*, 34, 6261 (2001).
44. J. Liu, H. Li, S. Yan, Q. Xiao, and J. Petermann, *Colloid Polym. Sci.*, 281, 601 (2003).
45. M.L. Minus, H.G. Chae, and S. Kumar, *Polymer*, 47, 3705 (2006).
46. T. Pakula, *J. Chem. Phys.*, 95, 4685 (1991).
47. J. Bashnagel and K. Binder, *Macromolecules*, 28, 6808 (1995).
48. D. Petra and M. Muthukumar, *J. Chem. Phys.*, 107, 9640 (1997).
49. D. Petra and M. Muthukumar, *J. Chem. Phys.*, 109, 5101 (1998).
50. C.Y. Li, L. Li, W. Cai, S.L. Kodjie, and K. Tenneti, *Adv. Mater.*, 17, 1198 (2005).
51. L. Li, C.Y. Li, and C. Ni, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 1692 (2006).
52. M. Moniruzzaman and K.I. Winey, *Macromolecules*, 39, 5194 (2006).
53. Q. Chen, Y. Bin, and M. Matsuo, *Macromolecules*, 39, 6528 (2006).
54. W. Zhou, J.E. Fischer, P.A. Heiney, H. Fan, V.A. Davis, M. Pasquali, and R.E. Smalley, *Phys. Rev. B*, 72, 045440 (2005).
55. M.C. Garcia-Gutierrez, A. Nogles, D.R. Rued, C. Domingo, J.V. Garcia-Ramos, and G. Broza, *Polymer*, 47, 341 (2006).

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Под редакцией Д. Нвабунмы, Т. Кю

ISBN 978-5-91703-038-8



Редактор *Е. Попова*
Верстка *В. Королева*
Обработка иллюстраций *Н. Красноперов*
Дизайн обложки *Р. Бабкиной*
Корректор *О. Камнева*

Издательство «Научные основы и технологии»
197342, Санкт-Петербург,
Красногвардейский пер. д.23
Тел./факс: (812) 655-0837, URL: ft-publishing.ru,
e-mail: mail@ft-publishing.ru

Подписано в печать 25.01.14. Формат 70×100¹/₁₆. Усл. п. л. 59,98
Тираж 2000 экз. (1 завод – 500 экз.) Заказ №

Отпечатано в типографии ООО «Литография»
191119, Санкт-Петербург, Днепропетровская ул., д. 8