

При малых скоростях деформации ($< 470 \text{ с}^{-1}$) зависимость эффективной вязкости от объемной доли ДФ носит нелинейный характер, а при $D_f > 1000 \text{ с}^{-1}$ подчиняется уравнению Эйнштейна.

Установлено, что в структурообразовании, протекающем в рассматриваемых смешанных дисперсиях, содержащих Акрисол ТТ 935, преобладающую роль играет формирование структурной сетки из ее макромолекул, в то время как в системах с Тафигель PUR 61 доминирующим является формирование структурного каркаса из частиц ДФ.

Важным в практическом аспекте является установленный факт изотропного разрушения структурной сетки смешанных концентрированных дисперсий с образованием ньютоновских систем уже при небольших скоростях деформации ($> 2000 \text{ с}^{-1}$), что обеспечивает их технологичность в процессах переработки, транспортирования и нанесения.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ГИБРИДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кудина Е.Ф.

*Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси
Гомель, Беларусь, e-mail: kudina_mpri@tut.by*

В нанокompозитах, формируемых на основе полимерной матрицы, свойства определяются как функциональной активностью наполнителя, обеспечивающей физико-химические взаимодействия на границе раздела полимерное связующее/наполнитель, так и размерностью наполнителя, обуславливающей активность частиц и их специфические модифицирующие свойства. В настоящее время привлекает внимание многих исследователей использование в качестве наполнителей компонентов на основе силикатной матрицы. Это могут быть кремнеземы, глины, монтмориллониты и др., а также широкий круг продуктов, полученных функционализацией силикатной матрицы органическими реагентами различной структуры и свойств. Большой интерес вызывают модификаторы природного происхождения – «геомодификаторы» – силикатсодержащие минералы, обеспечивающие эффективное увеличение комплекса показателей служебных характеристик термопластичных матриц. Наиболее изучены полимер-глинис-тые нанокompозиты. Полимерные нанокompозиты на основе силикатов слоистого типа содержат молекулы полимера, внедренные в межслоевое пространство. Внедрение полимерных молекул, приводящее к «гибридам включения», может проходить в результате замены гидратированных молекул, находящихся в межслоевом пространстве, молекулами полимеров, содержащих функциональные группы. В результате образуется органо-неорганический материал, называемый «интеркалированным гибридом». Основные проблемы при получении таких материалов – несовместимость органических и неорганических компонентов, обеспечение равномерного раскрытия слоистых структур и распределения их по объему материала, повторяемость состава глин. Для повышения смачиваемости полимерами поверхность слоистого минерала модифицируют органическими реагентами, снижающими поверхностную энергию силиката, и улучшающих диспергируемость глин в полимерной матрице. Нанокompозиты полимер/слоистые силикаты характеризуются повышенными, по сравнению с исходным полимером, ме-

ханическими свойствами, температурой разрушения, барьером газопроницаемости, биодegradуемостью, износостойкостью.

Особый интерес представляют наноконпозиты, полученные по золь-гель технологии. Преимуществом метода является возможность совмещать разнородные по природе и свойствам компоненты в растворе и комбинировать фрагменты неорганических и органических сеток на молекулярном уровне, осуществляя направленный синтез нового класса соединений – гибридных наноконпозитов. В качестве исходных прекурсоров для получения гелей на основе силикатов используют кремниевые гидрозоли и алкосиланы. Золь-гель метод является экологически чистым способом получения гибридных наноконпозитов в ультрадисперсном состоянии. Введение органической фазы в конпозиты позволяет обеспечить дисперсным частицам, с одной стороны, снижение степени агломерации на стадии формирования из модифицированного раствора, способствующее равномерному распределению в полимерной матрице, а, с другой, высокую химическую активность полученных продуктов к связующему.

Целью данной работы являлось получение по золь-гель технологии высокодисперсных органосиликатных продуктов и исследование их в качестве наполнителей наполнителей для повышения прочности термопластов.

Органосиликатные наноконпозиты получали по золь-гель технологии из модифицированных растворов на основе щелочесиликатного прекурсора, в качестве которого использовали водный раствор силиката натрия (РСН). Для получения дисперсного гибридного наполнителя щелочесиликатный раствор модифицировали олигомером эпоксидиановой смолы ЭД-20 (ЭС), а затем для проведения фазового перехода в эпоксисиликатную смесь вводили ионы переходных металлов ($Me = Cr, Fe, Co, Ni, Cu$) по методикам, изложенным в работах [1-3]. Полученные наполнители представляли воздушно-сухие высокодисперсные продукты сложного строения, названные эпоксисиликатами металлов, в которых ионы переходных металлов внедрены в эпоксисиликатную матрицу (ЭСМ) [3,4]. Синтезированные продукты исследованы в качестве наполнителей сверхвысокомолекулярного полиэтилена ((СВМПЭ) и ароматического полиамида фенилон С-2 (ФС). Композиции на основе термопластов готовили смешиванием дисперсных компонентов во вращающемся электромагнитном поле [2,5] по методике, разработанной в лаборатории полимерных материалов ДГАУ (Украина). Образцы для исследования получали методом компрессионного прессования. Исследования химических и физико-механических свойств образцов проводили по стандартным методикам.

Проведение золь-гель синтеза металло-органосиликатных наноконпозитов позволило реализовать серию физико-химических взаимодействий между совмещенными реагентами, которые привели к формированию высокодисперсных гибридных продуктов (таблица 1).

Таблица 1 – Свойства гибридных наполнителей

| Состав конпозита | Гель-фракция, % | Плотность | | Пористость, % | Компактность, % |
|---------------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------|
| | | насыпная, г/см ³ | истинная, г/см ³ | | |
| ксерогель РСН | 1,6 | 0,78 | 2,07 | 62,3 | 37,7 |
| Fe→ЭСМ* | 53,9 | 0,441 | 1,636 | 73,0 | 27,0 |
| Co→ЭСМ | 54,6 | 0,449 | 1,568 | 71,4 | 28,6 |
| Ni→ЭСМ | 56,4 | 0,460 | 1,514 | 69,6 | 40,4 |
| Cu→ЭСМ | 61,3 | 0,476 | 1,490 | 68,1 | 41,9 |

* – органосиликатная матрица, содержание эпоксидной смолы – 6%

Исследование физико-химических свойств полученных дисперсных нанокомполитов показало, что введение модификаторов в РСН и формирование гибридных продуктов при определенных температурно-временных режимах приводит к широкому варьированию их свойств. Полученные продукты легко диспергируются и отличаются низкой гигроскопичностью. Высокие значения гель-фракции и термической стойкости нанокомполитов обусловлены физико-химическим взаимодействием компонентов, которое приводит к формированию продуктов сетчатого строения.

Практически получение всех исследуемых композитов типа $Me \rightarrow OCM$ сопровождалось химическими взаимодействиями вводимых эпоксидной смолы и металла с силикатной матрицей. По данным ИКС установлено, что при модифицировании РСН эпоксидиановой смолой в системе происходит взаимодействие эпоксидной группы ЭС с гидроксильной группой силиката натрия с образованием простой эфирной и новой гидроксильной групп, приводящих к образованию в системе пространственной силикатно-полимерной структуры. Введение переходного металла в органосиликатную эмульсию приводит при фазовом переходе к увеличению интенсивности при значительном расширении полосы поглощения $\sim 1000-1070 \text{ см}^{-1}$, обусловленной колебаниями атомов кремния и кислорода в мостиковых $Si-O-Si$ связях. Увеличение интенсивности полосы связано с повышением доли $Si-O-Si$ связей, а расширение – образованием кремнекислородных цепей различной длины. Во всех продуктах отмечается также смещение данной полосы в зависимости от типа металла в высокочастотную область, что свидетельствует о влиянии металла на длину кремнекислородных цепей.

На рисунке приведены электронно-микроскопические снимки нанофазовой структуры ксерогелей в зависимости от типа внедренного металла. Анализ микро-структуры показывает, что в процессе фазового перехода при введении сульфатов металлов в эпокисиликатную эмульсию формируется гибридная матрица, представляющая собой сферолиты, размер которых зависит от типа внедренного металла.

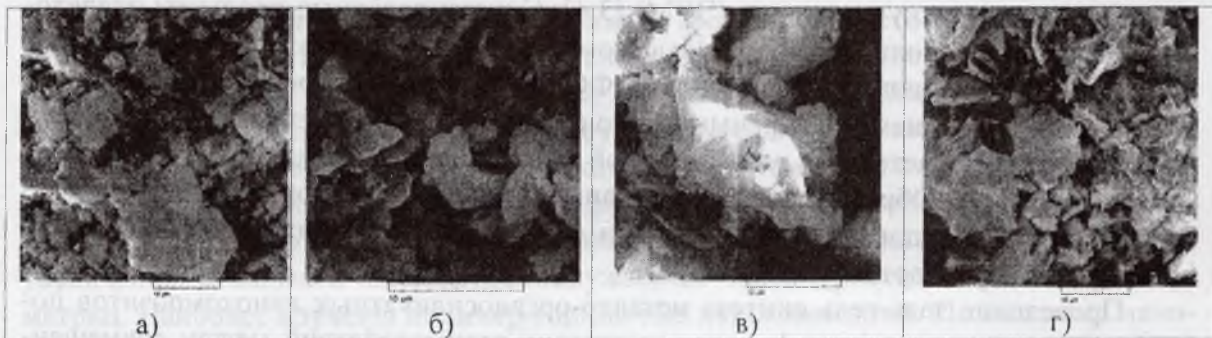


Рис 1. Микроструктура ксерогелей на основе эпокисиликатной матрицы, интеркалированной металлом: а – железа; б – кобальта; в – никеля; г – меди

Изучение методом ПЭМ нанофазовой структуры продуктов, полученных из систем $Me \rightarrow ЭСМ$, показало, что структура сформированных гибридных нанокомполитов является гибридно-смешанной, т.к. в сформированных эпокисиликатных нанокластерах ($ЭС-Na_2Si_3O_7$, $ЭС-Na_6Si_8O_{19}$) диспергированы частицы различного состава ($\beta-Na_2Si_2O_5$, SiO_2 , $Me_2(SiO_3)_n$, $Me_2(Si_2O_5)_n$) размером 5-50 нм.

Полученные органосиликатные нанокомполиты исследованы в качестве наполнителей термопластов.

Установлено, что введение гибридных наполнителей в СВМПЭ ведет к увеличению прочности при сжатии композита до 27% и модуля упругости до 22% (таблица 2), что обусловлено взаимодействием матрицы и частиц наполнителя и формиро-

ванием кристаллических межфазных областей на поверхности гибридного наполнителя.

Таблица 2 – Прочностные характеристики материалов на основе СВМПЭ

| Свойства | СВМПЭ | Состав наполнителя | | | | |
|----------------------|--------|--------------------|----------|----------|----------|----------|
| | | Cr → ЭСМ | Fe → ЭСМ | Co → ЭСМ | Ni → ЭСМ | Cu → ЭСМ |
| $\sigma_{0,2}$, МПа | 16,4 | 16,0 | 16,6 | 18,6 | 20,1 | 20,9 |
| E, МПа | 1023,7 | 1137,7 | 1196,4 | 1224,7 | 1246,2 | 1248,1 |

Установлено, что увеличение физико-механических показателей композита зависит от состава наполнителя. Показано, что повышение прочности коррелирует с изменением типа металла в матрице наполнителя в ряду Cr→Fe→Co→Ni. Упрочнение полученных композитов приводит к изменению характера разрушения материала, который разрушается более пластично по сравнению с хрупким разрушением исходного термопласта.

Изучение гибридных наполнителей в качестве наполнителей фенилона показало, что введение их в термопластичную матрицу позволяет увеличить теплопроводность (на 14,7-20,8%), модуль упругости (до 12,3%) и прочность при сжатии (до 16,2%).

Установлено, что по эффективности влияния на термостойкость композитов наполнители располагаются в следующий ряд: Fe→ OCM, Co→ OCM, Cr→ OCM, Ni→ OCM. Показано, что для повышения механических свойств материала наиболее эффективным является наполнитель состава (Cr→ЭСМ), а для повышения термостойкости – (Fe→ЭСМ) и (Co→ЭСМ). Эффективность влияния гибридных наполнителей возрастает при дополнительном введении в композит терморасширенного графита.

Таким образом, проведенные исследования показали, что синтезированные металло-эпоксисиликаты могут быть использованы в качестве функционально активных наполнителей, упрочняющих термопласты (СВМПЭ и фенилон).

Литература

1 Kudina E.F., Burya A.I. Process of obtaining and properties of active organic-inorganic fillers // Materials of 6th International Conference «Research and Development in Mechanical Industry» RaDMI 2006. – Budva - Montenegro, 13-17 september 2006. – 1 el. opt. disk (CD-ROM): XXII, 1200, xxvi str. – ISBN 86-83803-21-X (HTMS). – Session B (B-5). – 4 p.

2 Кудина Е.Ф., Буря А. И., Плескачевский Ю. М., Яремко Ю. А., Кузнецова О.Ю. Влияние эпоксисиликата кобальта и терморасширенного графита на теплофизические свойства фенилона // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 6. – С.66-71.

3 Kudina E.F., Pleskachevskii Yu.M. Modification of Alkali Silicate Solutions by Organic Reagents and Investigation of the Properties of the Final Products // Glass Physics and Chemistry. – 2009. – Vol. 35, No.4. – Pp. 442-448.

4 Кудина Е.Ф. Влияние структурной организации на свойства нанокомпозитов на основе силикатной матрицы // Материалы международной научной конференции «Полимерные композиты: методы получения, свойства, применение»: Сб.: Композитные материалы, специальный выпуск. – Днепропетровск, 12-15 апреля 2010 г. – Т.4, №2. – С. 70–74.

5 Буря А.И., Фомичев И.А., Самарин И.А. Переработка и исследование свойств фенилона, армированного полиимидными волокнами // Вопросы химии и химической технологии. – 1978. – Вып. 52. – С.101-104.