

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

Коршунова Виктория Николаевна

студентка

ФГБОУ ВПО «Московский авиационный институт
(Национальный исследовательский университет)»

г. Москва

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГЛИНЫ И ПОЛИСТИРОЛА

Аннотация: в данной статье поднимается вопрос методов синтеза нанокomпозитов на основе глины и полистирола. Автором обобщены и проанализированы механизмы синтеза полистирола и глины на основе исследований, проведенных российскими и зарубежными учеными.

Ключевые слова: нанокomпозит, полистирол, глина, монтмориллонит, эксфолирование, интеркалирование.

В последнее время нанокomпозиты на силикатной основе привлекают большое внимание, так как изготавливаются с помощью достаточно простых методов, позволяющих улучшать свойства полимеров за счет введения небольшого количества специально подобранных наполнителей на основе органоглин. За счет этого образуются композиты, в которых армирующие частицы распределяются в полимерной матрице и структурируют ее на наноуровне. Преимущество нанокomпозитов на основе органических полимеров в том, что они обладают таким технологическим свойством, как формуемость, которая обеспечивает легкость изготовления деталей заданной формы. Такие композиты находят применение в устройствах оптического назначения: миниатюрных переключателях, сенсорах, модуляторах, высокоскоростных оптических приборах, компонентах лазеров, а также устройствах для трехмерной оптической записи информации, в автомобильной промышленности: детали в экстерьере автомобиля, решетка радиатора, корпус зеркал и фонарей, накладки и молдинги и так далее.

Нанокompозиты представляют собой полимерные системы, содержащие неорганические частицы, размер которых, по меньшей мере, по одной оси находится в нанометровом диапазоне, например, неорганические вещества из общего класса под названием «филлосиликаты» (слоистые силикаты). При синтезе нанокompозита должна наблюдаться интеркаляция, при которой полимер входит в пространство или каналы между поверхностями частиц глины. Желательно наличие хорошего расслоения частичек глины, при котором полимер полностью диспергирован совместно с отдельными пластинками глины нанометрового размера, что способствует созданию однородной структуры нанокompозита. В таком случае можно говорить о модифицировании структуры полимера на наноуровне. В настоящее время активно продолжается поиск путей улучшения эксплуатационных качеств полимерных материалов, и этот процесс далек от завершения, а потому остается весьма актуальным.

Существует несколько подходов к синтезу нанокompозитов на основе глины и полистирола, направленных на улучшение эксфолиирования органоглины.

Авторы [2–4] осуществили полимеризацию стирола с использованием органофильного монтмориллонита, полученного путем ионного обмена натрия-монтмориллонита с винилбензилтриметил аммония хлоридом, для достижения межфазного прививания полистирола на глинистых частицах и улучшения эксфолиирования глины в стироле и в различных растворителях. Полимеризация стирола, а также добавление органоглины в раствор полистирола [5–6], в том числе использование полистирол-совинилоксазолина и полистирол-этилен оксида, способствовало интеркаляции, но не удалось добиться полного расслоения наночастичек глины. При полимеризации в водных эмульсиях вода улучшает эксфолиирование глины [7; 8]. В работах Жианнелис [9] и Вайя [10] опубликован новый метод синтеза нанокompозитов полистирол/органоглина путем интеркаляции в полимерном расплаве. С помощью этого метода получены интеркалированные нанокompозиты на основе полистирола и органоглины.

В работе [11] представлены результаты по получению нанокompозита на основе полистирола и органоглины. Для этого авторы воспользовались полистиролом с узким молекулярно-массовым распределением и аммонием в качестве функционального модификатора органоглины с целью установить корреляционные зависимости между морфологией образований и реологических свойств нанокompозита на основе полистирола и органоглины.

Органофильная модификация глины с помощью аминогрупп полистирола, полученного методом анионной полимеризации, позволяет полностью эксфолировать частицы глины в полистироле нанокompозитов, содержащих силикатные наночастицы с соотношением сторон более 600. В отличие от модификаторов с малым молекулярным весом, таких как 2-фенилэтиламин, которые только способствуют интеркаляции и не способствуют эксфолированию. Так как полистирол непрерывной матрицы и аммоний пенополистирол прикрепляются к поверхности силикатных наночастиц при очень узком распределении по молекулярной массы, это дало возможность изучить реологические свойства и установить зависимость между структурой и реологическими свойствами.

Было показано, что существует возможность управления взаимодействием между полистиролом и длинными силикатными наночастицами, варьируя длину цепи полистиролов, к которым прикреплены поверхности силикатных наночастиц по их конечным аммоний группам.

Известен также метод получения эксфолированных нанокompозитов полимер/глина посредством твердофазного сдвигового измельчения (патент US №7223359). По этому методу эксфолированные нанокompозиты заданного состава (с низкими степенями наполнения) получают в две стадии. На первой наполнитель, предварительно модифицированный поверхностно-активным веществом – ПАВ (для улучшения совместимости с полимером), смешивают с расплавом полимера. Далее охлажденную ниже температуры плавления матрицы композицию перерабатывают в двухшнековом экструдере, в процессе чего в результате приложения больших сдвиговых напряжений происходит разделение слоистого силиката (глины) на отдельные пластины.

К недостаткам этого метода относится: – необходимость в предварительном смешении компонентов в расплаве полимера; – необходимость охлаждения композиции на второй стадии процесса – твердофазном сдвиговом измельчении; – переработка полимерных смесей при температуре ниже температуры размягчения требует повышенных затрат энергии.

По способу (патент EP №1055706) нанонаполнитель – глину, модифицированную ПАВ – четвертичной аммониевой солью, смешивают с карбоновой кислотой или сульфокислотой, а затем в экструдере с расплавленным полимером при сдвиговом измельчении. При этом количество модифицированной глины составляет 1–40% массы от полимера. Недостатком являются повышенные энергетические затраты на получение нанокомпозита.

Недостаток устранен в изобретении (патент RU 2443728), в котором предложен способ повышения эффективности эксфолиации глины, повышение механических свойств нанокомпозита, снижение энергетических затрат на его получение. Для решения этой задачи эксфолиированный нанокомпозит полимер/глина получают посредством смешения совместно со сдвиговым измельчением матричного полимера и нанонаполнителя – глины, предварительно модифицированной ПАВ – четвертичной аммониевой солью, при температуре выше температуры плавления матричного полимера. Смешение осуществляют до концентрации нанонаполнителя 51–70% мас., после чего при указанной температуре в полученную высококонцентрированную смесь добавляют матричный полимер до концентрации нанонаполнителя 0,1–30% массы.

При этом для достижения напряжений сдвига, обеспечивающих эксфолиирование глины, значительно увеличивают содержание нано-наполнителя в смеси – до 51–70% массы, то есть готовят высококонцентрированную смесь (суперконцентрат).

Для улучшения совместимости с полимером наполнитель предварительно модифицируют ПАВ – четвертичными аммониевыми солями с алифатическими цепями различной длины и структуры (одно-, двух- и трехцепными). Для получения собственно нанокомпозита, полученный суперконцентрат, содержащий

эксфолированную глину, разбавляют до требуемой (относительно низкой) концентрации наполнителя – 0,1–30% массы – чистым полимером. В композициях, полученных в результате подобного разбавления, глина находится преимущественно в эксфолированном состоянии.

В работе [12] эксфолиированный нанокомпозит полистирол-монтморил-лонит (ММТ) был синтезирован путем свободно радикальной полимеризации с помощью полимеризующегося поверхностно-активного вещества (ПАВ). Синтезированный ПАВ содержит винилбензильную группу, которая эффективна в эксфолиации ММТ в полистирольной матрице. Методы рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии указывают, что эксфолиация ММТ была достигнута. Полистирол-глинистые нанокомпозиты имеют более высокий динамический модуль упругости, чем чистый полистирол.

Таким образом, технология производства и использование наноматериалов, например, на основе органического полимера и неорганического нанонаполнителя – слоистого силиката, является одним из наиболее перспективных направлений развития современной науки и технологии. Уменьшение размеров частиц вещества до нанометрового диапазона придает ему уникальные свойства.

Однако высокая поверхностная энергия частиц, позволяющая в принципе получить материалы с уникальными свойствами, является в то же время препятствием для их равномерного распределения в полимерной матрице. Поэтому важнейшей задачей при получении полимерных нанокомпозитов является создание условий для раздвижения силикатных пластин и обеспечения интеркаляции полимерных цепей в межслоевые пространства с ограниченной геометрией.

Для этого используют различные приемы: – модифицирование глины различными поверхностно-активными веществами; – создание высоких напряжений сдвига при смешении компонентов в расплаве и/или значительное увеличение времени их смешения; – проведение процесса расслоения (эксфолиирования) глины при твердофазном (ниже температуры плавления полимера) сдвиговом измельчении предварительно смешанного в расплаве композита. Необходимо

дальнейшее продолжение этих исследований для создания эффективных способов получения нанокompозитов на основе полистирола и глины, что позволит в конечном счете получать материалы с высокими потребительскими свойствами, удовлетворяющие требованиям современного рынка композиционных материалов.

Список литературы

1. Герасин В.А. и др. Структура нанокompозитов полимер/Na⁺-монтмориллонит, полученных смешением в расплаве / В.А. Герасин [и др.] // Российские нанотехнологии. – №1–2. – 2007.
2. Moet A., Akelah A., Mater. Lett. 18. – 97. – 1993.
3. Moet A., Akelah A., Hiltner A., Baer E., Molecularly Designed Ultrafine / Nanostructured Materials, K.E. Gonsalves, 1994.
4. Akelah A., Moet A., Mater J. Sci. 31 (13), 3589. – 1996.
5. Vaia R.A, Jandt K.D, Kramer E.J., Giannelis E.P. Macromolecules 28, 8080. – 1995.
6. Sikka M., Cerini L.N., Ghosh S.S, Winey K.I., Polym J. Sci., Part B: Polym. Phys. 34 (8). – 1443. – 1996.
7. Laus M., Camerani M., Lelli M, Sparnacci K, Sandrolini F., Francesangeli F, Mater J. Sci. – 33 (11). – 2883. – 1998.
8. Noh M.W., Lee D.C., Polym. Bull. (Berlin) 42. – 619. – 1999.
9. Giannelis E.P. Mater. – 1996. – №8. – P. 29.
10. Vaia R.; Ishii H., Giannelis E. Chem. Mater. – 1993. – №5. – P. 1694.
11. Botho Hoffmann, Christoph Dietricha, Ralf Thomann, Christian Friedrich Morphology and rheology of polystyrene nanocomposites based upon organoclay / Macromol. Rapid Commun. –№21. – 2000. – P. 57–61.
12. Xaoan Fu, Syed Qutubuddin Synthesis of polystyrene-clay nanocomposites // Materials Letters 42. – 2000. – P. 12–15.
13. Патент – 24437228 РФ, Способ получения эксфолиированного нанокompозита / Е.М. Антипов, М.А.Гусева, В.А.Герасин; Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева; Заяв. 27.11.2011; Оpubл. 27.02.2012, Бюл. №6.