

Третьякова Вера Дмитриевна

Tretyakova Vera Dmitrievna

Аналитик службы инновационных проектов

Analyst of department of Innovation Projects

ЗАО «Метаклэй»

ZAO «Metaclay»

Бахов Федор Николаевич

BahovFedorNikolaevich

Начальник отдела Инновационных Технологий

Научно-Технологической Лаборатории

Head of department of Innovation Technologies

of R&D Laboratory

ЗАО «Метаклэй»

ZAO «Metaclay»

Демидёнок Константин Владимирович

Demidenok Konstantin Vladimirovich

Руководитель службы Инновационных Проектов

Head of department of Innovation Projects

ЗАО «Метаклэй»

ZAO «Metaclay»

E-mail: Vera.Tretyakova@metaclay.com

Использование современных композиционных материалов на основе слоистых силикатов в автомобильной промышленности

Usage of modern polymer layered silicate nanocomposites for Automotive Applications

Аннотация. В статье кратко рассмотрены перспективы использования нанокompозитов на основе слоистых силикатов в автомобильной промышленности. Также приведены примеры успешного коммерческого применения этих композитов для изготовления комплектующих частей автомобилей.

Annotation. Advantages of usage polymer layered silicate nanocomposites in automotive applications were described in this article. Also examples of successfully commercial usage of these nanocomposites for making automotive parts were gives.

Ключевые слова. Автомобильная промышленность, глины, нанокomпозиты, нанонаполнители, силикаты

Keywords. Automotive applications, clay, nanocomposites, nanofillers, silicate

Введение

В настоящее время во всем мире ведутся интенсивные работы по развитию нанотехнологий и получению новых материалов с улучшенным комплексом свойств. Нанокomпозиты – полимерные материалы, обладающие повышенными механическими, тепловыми свойствами, отличающиеся простотой обработки, что делает их перспективными материалами для замены металлов и стекла в автомобильной промышленности [9; 14; 19]. Применяя эти материалы при изготовлении второстепенных комплектующих таких как передняя и задняя панели, решетки радиаторов, клапанные крышки и крышки распределительного механизма, а также платформы грузовиков можно существенно уменьшить вес транспортных средств. Части изготовленные из полимерных нанокomпозитов в среднем позволяют сэкономить 25% веса по сравнению традиционными высокопрочными композитами и 80 % по сравнению со сталью. Уменьшение веса позволит значительно сократить количество топлива, потребляемого автомобилем во время его жизненного цикла [3]. В дальнейшем снижение веса также может быть достигнуто за счет использования нанокomпозитов в конструктивных элементах, внутренних частях и панелях кузова, что также сократит количество вредных выбросов в атмосферу [12]. В отличие от традиционных наполнителей, нанонаполнители, такие как слоистые силикаты позволяют получить заданные свойства композиционного материала (модуль упругости Юнга, прочность, эластичность, огнеупорность, твердость поверхности, барьерные свойства и др.) уже при небольшой степени наполнения, обычно менее 5 мас.%. Это способствует тому, что введение наполнителя не приводит к значительному удорожанию композиционного материала.

Последние разработки в области получения полимер – слоистосиликатных нанокomпозитов

Замена металлов и высокоэффективных технических термопластов на более дешевые нанокomпозиты на основе полиолефинов имеет не только теоретический, но и практический интерес [1; 3; 4; 9; 11; 14; 16; 19]. Полиолефины имеют громадный потенциал для создания композитов и нанокomпозитов, так как они могут быть обработаны традиционными методами (экструзионный, литьевой). Свойства полиолефинов содержащих микро - и нанонаполнители позволяют получать соединения с высокой жесткостью и прочностью [3].

В настоящее время предлагаются несколько подходов к изготовлению полимер – силикатных нанокomпозитов [4]: смешение в расплаве и полимеризационное наполнение (полимеризация in-situ), когда полимер сначала вводится в глину, а затем происходит полимеризация. Впервые композиционный материал на основе смеси полиамида и монтмориллонита был получен Toyota Motor Company в 1985 году [11]. Исследователи искали возможность улучшить физико-механические характеристики полиамида путем введения в него армирующего наполнителя. При этом они использовали слоистые силикаты смектитной группы. Было обнаружено, что введение нескольких процентов по массе монтмориллонита с его качественным диспергированием в полимерной матрице дает заметное улучшения

комплекса свойств включая физико-механические характеристики, барьерные показатели по проницаемости газов, а также свето- и атмосферостойкость. Монтмориллонит наиболее хорошо изучен в вопросах интеркаляции и расслоения в присутствии молекул воды и органических катионов. При правильном введении в полимерную матрицу образуется очень большая площадь взаимодействия вида полимер/наполнитель. Однако, в силу органофобной природы алюмосиликатного наполнителя монтмориллонита, процесс гомогенизации смеси наполнитель/полимер заметно осложнен большой склонностью частиц наполнителя к агрегации и низкой энергией взаимодействия между молекулами полимера и частицами наполнителя. Полученный нанокомпозит был использован для изготовления жесткого и термостойкого покрытия нейлоновых зубчатых ремней привода распределительного механизма. Это был первый пример практического использования полимерных нанокомпозитов в автомобильной промышленности [11].

Недавно, гибридные соединения на основе полиолефина и глины были получены в Toyota Central R&D смешением через расплав органомодифицированной монтмориллонитовой глины с полиолефином модифицированным с помощью малеинового ангидрида (МА-ПП) или с помощью гидроксильных групп (НО-ПП) [8;18]. Пример подобных гибридных соединений полиолефин - глина показан в Рис. 1.



Рис. 1. Гибридный композит ПП-глина

Компания Dow Automotive развивает процесс реактивной экструзии для производства нанокомпозитов на основе наноглин и циклического бутилентерефталата (ЦБТ), производимого компанией Cyclics Corporation. Компании Further, Sud-Chemie AG и Putsch Kunststoffe GmbH разрабатывают семейство нанокомпозитов ELAN XP для внутренней отделки автомобилей на основе смесей полипропилена (ПП) и полистирола (ПС). ПП и ПС в обычных условиях несовместимы, однако минеральный наполнитель Nanofil компании Sud-Chemie образует с ними устойчивые к царапинам компаунды с приятной на ощупь однородной матовой поверхностью. Специалисты компании Ford's Research and Innovation Center также изучают ряд нанокомпозитных материалов, разрабатывая улучшенные покрытия и прочные материалы с повышенной износостойкостью [16].

General Motors R&D и Montell USA разработали термопластический олефин (ТПО) наполненный наноглиной с уменьшенным весом и хорошей формостабильностью для применения во внешней отделке автомобиля [3]. Нанокомпозиты на основе ПЭ были также

получены путем гомо-, и сополимеризации этилена в присутствии орагноглины, при этом в качестве катализаторов использовались цирконоцен (катализатор Циглера – Натта) в присутствии сокатализатора метилалюмоксана (МАО), никелевые или палладиевые катализаторы [5; 6].

Другой подход, который может использоваться, для получения нанокомпозитов на основе полиолефинов, основан на *in-situ* полимеризации мономера. В этом методе мономер вместе с инициатором полимеризации или катализатором внедряется в межслоевое пространство слоистых силикатов, в итоге цепи полимера образуются между слоями силиката. Бергман и др. в [2] показал такой способ полимеризации этилена и пропилена, используя катализатор типа Brookhar, внедренный в органомодифицированный фторорзамещенный гекторит, в результате чего получался экфолированный нанокомпозит с довольно низкой степенью полимеризации.

В настоящее время работы по созданию полимер/ слоистосиликатных нанокомпозитов из отечественного сырья ведутся в российской компании ЗАО «Метаклэй». Была отработана технология качественного диспергирования слоистых силикатов в полимерную матрицу, обеспечивающая отсутствие агломерации и оседания частиц во время хранения и эксплуатации материала. Также на лабораторной установке были отработаны технологии смешения нанонаполнителя с полимерной матрицей в расплаве и методом полимеризации *in-situ*. Получены экспериментальные образцы полиамид/ слоистосиликатного нанокомпозита по своим характеристикам, не уступающие зарубежным аналогам. В ближайшее годы планируется внедрение разработанных технологий в промышленное производство. Это позволит обеспечить российскую автомобильную промышленность недорогими конструкционными материалами с высокими эксплуатационными характеристиками.

Примеры коммерческого применения слоистосиликатных нанокомпозитов при создании комплектующих частей автомобиля

Компания General Motors постепенно расширяет использование нанокомпозитов в своей продукции, уменьшая вес транспортных средств при одновременном обеспечении требуемого качества, пригодности для повторного использования и умеренной стоимости. В 2002 году компания успешно внедрила первый промышленный нанокомпозитный материал для внешнего оформления автомобилей на своих минивенах GMC Safari и Chevrolet Astro [15]. Компания Blackhawk Automotive Plastics, Inc. выпускает деталь – порог-подножку из термопластического олефина [1] с включением хлопьев наноглины размером 1 нанометр производства компании Southern Clay Products (рис.2). Порог оказался более прочным и менее ломким при низких температурах, чем изготавливаемые с применением обычного наполнителя – талька, и почти в десять раз легче.

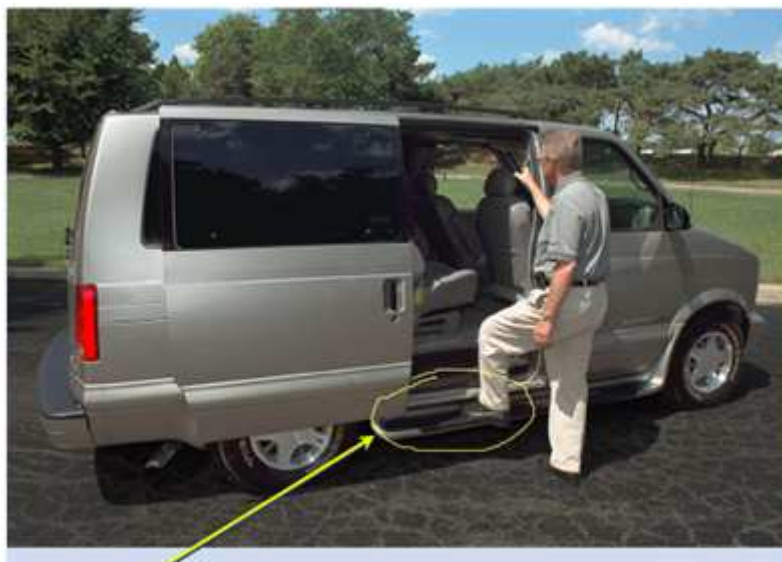


Рис. 2. Нанокompозитная подножка

В 2004 году компания расширила применение нанокompозитных материалов боковыми молдингами кузова для своих Chevrolet Impala, одного из самых крупногабаритных автомобилей компании GM (рис.3), и Chevrolet Cavalier Coupe [7, 15]. Хотя и было достигнуто некоторое уменьшение веса, основным преимуществом внедрения нанокompозитных материалов в эти части стало устранение тенденции деформации молдингов. Для достижения того же модуля изгиба требуется вчетверо меньше наноглины, чем традиционного талька. Нанокompозит оказался также более устойчивым к царапинам и малым перегибам несущего листа кузова, эти преимущества были оценены большинством покупателей продукции компании GM.



Рис. 3. Молдинги изготовленные из нанокompозиционного материала

Также GM применило новые нанокompозиты на основе монтмориллонита во внутренней отделке Chevrolet HHR [1] (рис. 4), заменив тем самым более дорогие стеклонаполненные композиты.



(а)



(б)

Рис. 4. Внешний вид Chevrolet HHR (а) и часть отделки салона, выполненная из полимерного нанокompозита (б)

Многофункциональный универсал Hummer GM H2 SUT (грузовой пикап) представляет собой новейший в линейке продукции компании автомобиль, в котором применяются легкие нанокompозитные материалы с улучшенными характеристиками[15]. В грузовой платформе каждого пикапа H2 SUT используется приблизительно 2,6 кг формованных окрашенных нанокompозитных деталей: для центральной полки, панелей стоек, ограждения верхних кромок кузова и отделки (рис. 5). Прочные нанокompозитные материалы имеют меньший вес, более устойчивы к царапинам, чем ранее используемые материалы, и лучше прилегают к кузову, поскольку не изменяют форму при колебаниях температуры, улучшая таким образом качество транспортного средства в целом. Компания Basell USA производит нанокompозитные материалы на основе термопластичных полиолефинов и при использовании формы SportRack для изготовления деталей автомобилей Hummer, собираемых компанией GM на заводе в Мишавоке, штат Индиана. В настоящее время компания GM использует ежегодно приблизительно 250 тыс. кг нанокompозитных материалов. Нанокompозитный материал, используемый в транспортных средствах компании GM, был разработан Центром исследований и разработок компании GM в Уоррене, штат Мичиган, в сотрудничестве с компаниями Basell и SouthernClayProducts, Inc.



(а)



(б)

Рис. 5. Внешний вид Hummer H2 SUT (а), детали выполненные из нанокompозитных материалов (б)

Разработанный недавно прозрачный лак, который компания Mercedes-Benz использует в качестве внешнего покрытия[10], содержит наноразмерные керамические частицы. Нанотехнологии обеспечивают интеграцию наноразмерных керамических частиц в молекулярную структуру связующего агента. Термореактивный акрил служит первичной основой лака; используются также варианты с термореактивными алкидными смолами и полиуретаном. Система из керамических частиц и лака отверждается в сушильном шкафу, создавая выраженно сетевидную чрезвычайно плотную и равномерную пространственную структуру на поверхности покрытия[10].

Прозрачное покрытие с наночастицами образует защитный слой, который отличается значительно большей устойчивостью к царапинам, например, наносимым в процессе контактного мытья. Компания Mercedes утверждает, что внедрение керамических наночастиц в это защитное наружное покрытие позволяет в 2-3 раза повысить устойчивость к царапинам, обеспечивая высокую стабильность блеска в течение длительного промежутка времени. Эффективность новой технологии покрытия продемонстрирована как в экстремальных испытаниях, проводимых в лабораторной мойке согласно стандартам DIN, так и при обычных условиях. После десяти циклов в лабораторной мойке, эквивалентных разрушительному влиянию приблизительно 50 – 100 обычных моек, датчики блеска показали для обычной краски только 35% из 100% максимально возможных по шкале блеска, а для нанокраски – 72% (рис. 6).



Рис. 6. Новое прозрачное нанопокрывтие (снизу) в сравнении с традиционной окраской (сверху) после 5 лет практических испытаний и 60 моек

Новый нанокompозитный материал FortePP компании NoblePolymer впервые нашел свое коммерческой применение в 2004 году для изготовления спинок кресел HondaAcuraTL(рис. 7). В дальнейшем FortePPбыл использован для изготовления центральных консолей для легких грузовиков (2006 год) [15].



Рис. 7. Спинка кресла для HondaTLизготовленная из нанокompозиционного материала Forte PP компании NoblePolymer

Спрос потребителей на удобный, экономичный и безопасный автомобиль служит ориентиром для проведения изысканий в Группе исследования материалов компании Volkswagen. Ее коллектив выполняет многочисленные перспективные проекты в области применения наноматериалов [13]. Разработки новых красок могут привести к созданию покрытий, достаточно скользких (неадгезивных) для налипающих на поверхность загрязнений. В перспективе возможно создание самовосстанавливающихся покрытий, обеспечивающих устранение царапин по мере их появления. Компания исследует использование нанотехнологий для предотвращения запотевания, окон и зеркал, а также создания активированных автомобильных стекол, фильтрующих тепловое излучение. Производитель автомобилей также разрабатывает наноматериалы для моторного отсека, уменьшающие трение в движущихся частях, снижающие расход масла, продлевающие срок

службы механизмов. Нанотехнологии уже используются в популярных современных моделях транспортных средств компании Volkswagen. На приборной панели и панели управления используются антибликовые покрытия; нанотехнологические материалы, предотвращающие ослепление ночью, автоматически затемняют зеркала заднего вида, ослабляя свет фар обгоняющих автомобилей.

Заключение

Нанокompозиты - новый класс полимерных наполненных материалов с уникальными, механическим, физическими свойствами. В настоящее время существует несколько способов получения нанокompозитов на основе слоистых силикатов (из расплава, полимеризационнонаполнение), также интенсивно ведутся новые разработки. Текущая проблема состоит в том, чтобы создать нанокompозиты по конкурентоспособной стоимости и с превосходящими характеристиками, чтобы заменить металлы и/или существующие полимерные наполненные композиты в автомобильной промышленности. Создание нанокompозитов из отечественного сырья позволит обеспечить российскую автомобильную промышленность доступными конструкционными материалами, не уступающими по своим свойствам зарубежным аналогам.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК №16.523.11.3006).

ЛИТЕРАТУРА

1. Arcy J. D. // Nanotechnology Applications in the Automotive Industry. General Motors.
2. Bergman J.S. Chen H., Giannelis E.P., Thomas M.G., Coates G.W. Synthesis and characterization of polyolefin-silicate nanocomposites: a catalyst intercalation and in situ polymerization approach // Chemical Communications, 1999. – p. 2179-2180.
3. Garces J.M., Moll D.J., Bicerano J., Fibiger R., McLeod D.G. Polymeric Nanocomposites for Automotive Applications // Advanced Materials V.12, №23, 2000. — p. 1835 – 1839.
4. Giannelis E.P. Polymer layered silicate nanocomposites // Advanced Materials V.8, 1996 – p. 29-31.
5. Heinemann J., Reichert P., Thomann R., Mulhaupt R. PolyolefineNanocomposites Formed by Melt Compounding and Transition Metal Catalyzed EtheneHomopolymerization and Copolymerization in the Presence of Layered Silicates // Macromolecular Rapid Communications V. 20, №8, 1999 – p. 423-430.
6. Heinemann J., Reichert P., Thomann R., Mulhaupt R. Transition metal catalyzed ethene homo- and copolymerization in the presence of exfoliated organophilic layered silicates and polyolefin nanocomposite formation // Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry) V. 40 № 2, 1999 – p. 788-789.
7. Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R.E. Review article: Polymer-matrixNanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, 2006.
8. Kato M., Usuki A., Okada A. Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds // Journal of Applied Polymer Science V. 66, 1997 – p. 1781-1785.
9. Komarneni S. Nanocomposites // Journal of Materials Chemistru V.2.,1992. -- p. 1219-1230.
10. Kruger P. // Nanocomposites for Automotive applications. Bayer Material Science AG., 2007.
11. Okada A. Usuki A. Twenty years of Polymer – Clay Nanocomposites // Macromolecular Materials and Engineering V.291, 2006 – p. 1449 - 1476.
11. Presting H., Konig U. Future nanotechnology developments for automotive applications // Materials science and engineering C. 23, 2003. – p.737 – 741.

13. RosatoDon.V. RosatoDom.V. Reinforced Plastics Hand Book. – Bodmin: MPG Books Ltd., 2004, 1086 p.
14. Sherman L.M. Nanocomposites : a little goes a long way // Plastic Technology V.52, 1999. – p. 52-57.
15. Sherman L.M. Chasing Nanocomposites // Plastic Technology V.50, №11, 2004 – p. 56-61.
16. Takemori M.T. Towards an understanding of the heat deflection temperature of thermoplastics // Polymer Engineering and Science V. 19, 1979 - p. 1104–1109.
17. Tibbenham P. // Developing Polymer Nanocomposites for Automotive Applications. Ford Motor Company, Research and Advanced Engineering.
18. Usuki A., Kato M., Okada A., Kurauchi T. Synthesis of polypropylene–clay hybrid // Journal of Applied Polymer Science V. 63, 1997 – p. 137–139.
19. Westervelt R. Sellers launch a pricing assault // Chemical Week V.161 № 24, – 1999.