

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

Повышение характеристик композиционных материалов на основе полиамида посредством модификации наночастицами монтмориллонита

Improving properties of composite materials through its modification by nanoparticles of montmorillonite

Аннотация. Рассмотрены перспективы использования монтмориллонита для получения нанокомпозитов на основе полиамида. В статье приведен сравнительный анализ характеристик традиционных полиамидных композиционных материалов и нанокомпозитов на основе полиамидов.

Annotation. Advantages of usage of montmorillonite for making nanocomposites based on polyamide were considered. Comparative analysis of the characteristic of conventional polyamide composite materials and the nanocomposites based on polyamide was described in the article.

Ключевые слова. Глины, нанокомпозиты, нанонаполнители, силикаты, монтмориллонит

Keywords. Clay, nanocomposites, nanofillers, silicate, montmorillonite.

Введение

Полиамиды (ПА) являются одним из самых распространенных классов полимеров выпускаемых промышленностью, и известны под торговыми марками: «капрон», «капролон», «нейлон» и др. В мировом производстве и потреблении конструкционных материалов спрос на материалы основанные на полиамидах продолжает увеличиваться. По таким характеристикам, как прочность, коррозионная стойкость, легкость, в некоторых областях применения они успешно конкурируют с металлами и стеклами. Разработка новых нанокompозитов на основе ПА с повышенными жесткостью, деформационной теплостойкостью, барьерными характеристиками и огнестойкостью должна расширить области их применения в качестве конструкционных материалов.

Принцип образования полиамид/слоистосиликатных нанокompозитов

В настоящее время в мире проводятся интенсивные исследования по созданию полимерных нанокompозитов с применением слоистых силикатов, способных к эксфолиации (расслоению) на единичные слои нанометровой толщины в полимерной матрице [4]. Именно наноматериалы с высокой степенью эксфолиации слоистых частиц показывают улучшенные барьерные свойства, обладают высокой деформационной теплостойкостью и огнестойкостью. Существенные изменения в эксплуатационных свойствах материалов происходят при низком содержании эксфолиированного наполнителя, т.е. без существенного увеличения плотности и ухудшения перерабатываемости материала, а также без существенного влияния на прозрачность конечного материала. Чаще всего в качестве наполнителей для таких нанокompозитов используют монтмориллонитовые слоистые силикаты, состоящие из пластин толщиной около 1 нм [8;16].

Кристаллическая решетка монтмориллонита (ММТ) (рис. 1) представляет собой трехслойный пакет, в котором октаэдрический слой с центральным атомом алюминия совмещен с двумя внешними кремнекислородными тетраэдрическими слоями. Внутри глины увеличен электростатический дисбаланс, результатом чего является повышение отрицательного заряда на поверхности, который компенсируется адсорбцией катионов Na^+ , Ca^{++} и других щелочных металлов. Толщина пластин монтмориллонита составляет примерно 1 нм, тогда как поперечный размер находится в диапазоне от нескольких нанометров до нескольких микрон. Благодаря такой «плоской» форме частиц ММТ возможно создание материалов, в которых пластинки ММТ располагаются друг над другом образуя высоко текстурированные слои в полимерной матрице. Диффузия газов в таких структурах происходит на порядок медленнее, чем для материала полимерной матрицы – это приводит к улучшению барьерных свойств и снижению горючести. При этом эффект проявляет себя уже при небольшом содержании наполнителя (2-5 об.%). Для сравнения в традиционных композиционных материалах степень наполнения составляет 10-30 об.%.

Пластинки ММТ в порошке представляют собой агрегаты, состоящие из образований-агломератов, так называемых первичных частиц, каждая из которых содержит до нескольких десятков силикатных пластин глинистого минерала. Расстояние между отдельными пластинами в агломерате составляет порядка 0,3 нм. Это пространство заполнено молекулами связанной воды и различными рода катионами щелочных и щелочно-земельных металлов.

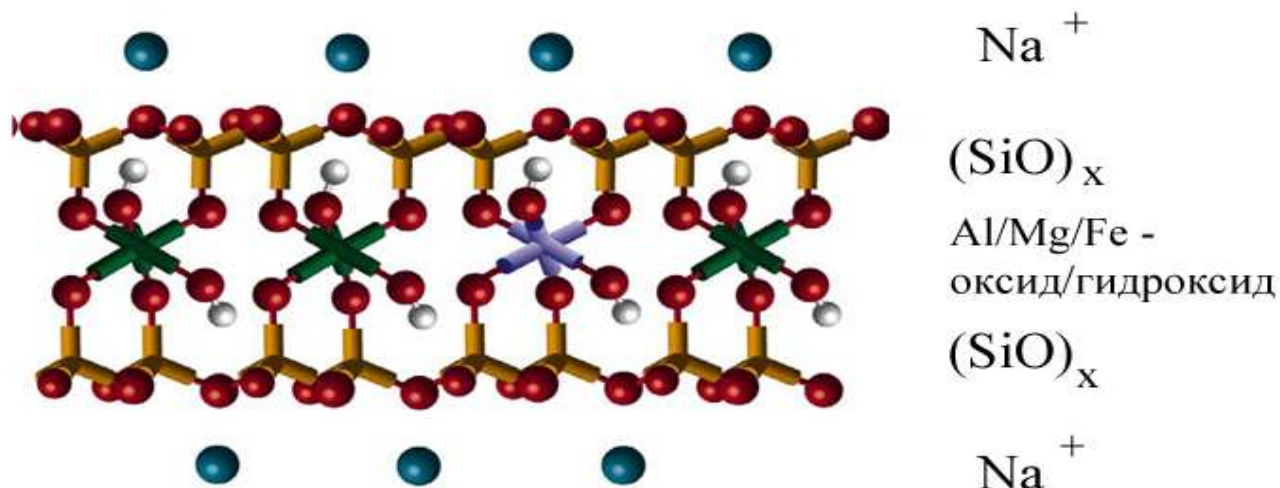


Рис. 1 Атомное строение натриевого монтмориллонита

Одной из распространенных проблем при введении наполнителя является проблема равномерного диспергирования наноразмерной фазы в матрице и предотвращение агломерации наночастиц в макрокомплексы. Решение этих проблем позволит получать композиционные материалы с более равномерным распределением свойств по объему материала. Отсутствие агломерации, а следовательно сохранение размера наполнителя на наноуровне, позволяет использовать нанозффекты при формировании свойств материала - малые размеры наночастиц приводят к меньшим изменениям тех свойств матрицы, которые желательно сохранить. Большое отношение площади поверхности к объёму позволяет увеличить удельную поверхность наполнителя, что приводит к уменьшению массы наполнителя, который должен быть внедрён в матрицу для достижения необходимых характеристик – снижение веса и стоимости композитов. Для создания условий диспергирования глины в полимерах и проникновения (интеркалирования) макромолекул в пространства между силикатными пластинами, глины предварительно модифицируют, используя поверхностно-активные вещества (ПАВ) различных типов. Известно относительно немного работ, посвященных формированию слоев модификаторов межплоскостных пространствах глины и изучению их структуры [1; 5; 6; 7; 12; 18]. Способность полимеров интеркалироваться в глины, имеющие различную структуру слоев, также недостаточно изучена [2]. В общем случае органомодификация монтмориллонита происходит по следующей схеме: при адсорбции ПАВ полярными центрами на внутренней и внешней поверхности слоистого силиката, формируются органомфильные слои, обеспечивающие термодинамическую совместимость глины с молекулами полимеров. Именно свойства органомфильных слоев определяют способность глины диспергироваться в полимере. Эффективными модификаторами поверхности ММТ являются катионные ПАВ, родственные иону NH_4^+ . Чаще всего используют четвертичные аммониевые соли (ЧАС). В результате исследований проведенных в работе [3] был сформирован ряд требований к ПАВ, которые способны создавать адсорбционные слои с нужными свойствами. Такие ПАВ должны иметь одну, две или три алифатические цепи, длиной более 14 атомов углерода. Например, как показали предварительные измерения [3], использование «оптимизированных» ПАВ для модификации глин позволяет в нанокompозитна основе полиэтилена достичь существенного повышения механических свойств (модуля упругости на 50%, разрывной прочности на 20%) при содержании глины всего лишь 5 масс.%, и еще более значительного повышения при больших степенях наполнения (до 15 масс.%) при сохранении пластичности на уровне исходного немодифицированного полимера.

При использовании ПАВ на основе ЧАС ионы натрия из монтмориллонита заменяются на ионы аммония и образуют рыхлую гибридную структуру известную под названием «органоглины» (рис.2). Благодаря этому факту «органоглина» проще расслаивается, чем природный монтмориллонит.

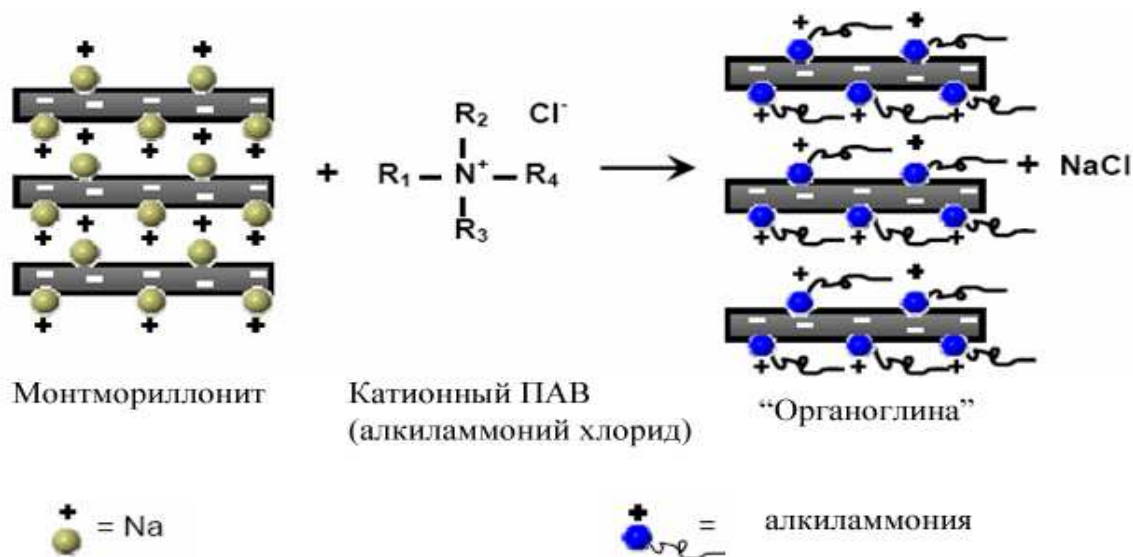


Рис. 2 Реакция обмена ионами между натриевым монтмориллонитом и катионным ПАВ с получением «органоглины»

Следующей проблемой является увеличение степени расслоения «органоглины» в полимерной матрице. При решении этой задачи необходимо оптимизировать условия процесса химической модификации полимерной матрицы для повышения ее совместимости с полимерной глиной, выбор подходящего аминного ПАВ, выбор полимерной матрицы и т.д.

Полиамид 6 является одним из нескольких полимеров, которые легко образуют нанокомпозиты с высокой степенью эксфолиации [9; 14; 15; 17].

Впервые нанокомпозиты на основе монтмориллонита и полиамида 6 были получены в Японии [10, 11] в 80-х годах XX века. Характеристики полученного нанокомпозита существенно превышали характеристики исходного полимера: модуль упругости в 1,7 раз, прочность в 1,4 раза, также в 1,5 раза уменьшился коэффициент теплового расширения, а температура размягчения повысилась с 65 до 152°C. Такое существенное изменение свойств достигалось при степени наполнения всего 4,7 масс. %. Полученный материал был значительно легче традиционно используемых композитов с тем же комплексом механических и теплофизических характеристик.

Сравнительный анализ традиционных композиционных материалов и нанокомпозитов на основе полиамида

На сегодняшний день наполнители на основе монтмориллонита, специально разработанные для введения в полиамиды производятся только зарубежными компаниями Lanxess, Nysco, Honeywel, PolyOne, NanoPolymer, UbeIndustries, ShowaDenko, Nanocor и др. Продуктами этих компаний является смеси монтмориллонита, органомодификатора поверхности монтмориллонита и полиамидной полимерной матрицы.

На российском рынке существует широкий спектр полимерных композитов на основе полиамида. Например, компанией Полипластик (Россия) производятся материалы усиленные

стекловолокном, являющимся одним из наиболее распространенных наполнителей при создании полимерных композитов (таблица 1).

В таблице 2 приведено сравнение свойств материала на основе полиамидной матрицы для которой в качестве наполнителя использован Imperm – наполнитель на основе монтмориллонита (продукт компании Nanosor), чистых полимеров, а также композиционных материалов наполненных стекловолокном.

Из таблицы 2 видно, что свойства композиционных материалов наполненных монтмориллонитом соизмеримы со свойствами материалов, где в качестве наполнителя использовано стекловолокно. При этом в работе [13] отмечается, что использование слоистых силикатов монтмориллонита вместо стекловолокна при получении нанокомпозитов, позволит преодолеть резкое снижение эластичности материала за счет хорошего диспергирования глины в полимерной матрице.

Таблица 1 – Наименование и краткая характеристика продукции на основании полиамида компании Полипластик

№№	Марка	Краткая характеристика
1	Армамид ПА СВ 30-4Э	30% стеклонаполненный полиамид 6. Имеет несколько разновидностей.
2	Технамид А СВ 25-ЭТК	25% стеклонаполненный полиамид 66, эластифицированный с усиленной термостабилизацией.
3	Технамид А СВ 30-ЛТО-901	30% стеклонаполненный гидролизостойкий полиамид 66, с дополнительной термостабилизацией. Имеет несколько разновидностей
4	Технамид А СВ 30-ТАФ	30% стеклонаполненный полиамид 66 с антифрикционной добавкой и усиленной термостабилизацией
5	Технамид А СВ 25-ОД	25% стеклонаполненный антиперированный полиамид 66

Таблица 2 - Сравнительная характеристика свойств продукта на основе Imperm, чистых полимеров и композиционных материалов, наполненных стекловолокном

№ п/п	Наименование	Плотность, г/см ³	Температура стеклования, °С	Температура плавления, °С	Прочность при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %	Модуль, МПа
1	Imperm	1,22	85	237	99,05	2,3	4,7
2	Нейлон 6	1,14	48	220	61,78	20	2,5
3	Нейлон 66	1,14	50	260	76,49	60	3,1
4	Армамид ПА СВ 30-	1,31	-	220	130	5	6

	4Э						
5	Технамид А СВ 25- ЭТК	1,30	-	260	140	3,5	6,8
6	Технамид А СВ 30- ЛТО-901	1,38	-	260	180	4,5	9,4
7	Технамид А СВ 30- ТАФ	1,36	-	260	180	3,0	9,0
8	Технамид А СВ 25- ОД	1,58	-	255	130	3,5	7,5

Также необходимо отметить, что использование наполнителей на основе монтмориллонита ведет к четырехкратному улучшению барьерных свойств композиционных материалов по отношению к газам[19], что существенно при использовании таких композитов в производстве упаковочных материалов, многослойных пленок и изделий для пищевой индустрии. В этом случае многослойные изделия содержат центральный барьерный слой композиционного материала вида полиамид/монтмориллонит, заключенный между слоями полиэтилентерефталата или полипропилена.

В настоящее время российской компанией ЗАО «Метаклэй» разрабатываются технологии получения полиамид/слоистосиликатных нанокompозитов. Испытание полученных на лабораторной установке экспериментальных образцов показало, что их технические характеристики не уступают мировым аналогам. В ближайшее время планируется внедрение полученных технологий в промышленное производство. При этом очевидно, что цена конечного продукта будет значительно ниже за счет использования отечественной сырьевой и технологической базы.

Заключение

Следует отметить, что потребность в композиционном материале на основе монтмориллонита на российском рынке существует и непрерывно растет. При этом наполнители на основе монтмориллонита производятся только зарубежными компаниями. Разработка импортозамещающей промышленной технологии получения органомодифицированного монтмориллонита, а также нанокompозита на его основе является экономически целесообразной. Создание производства на отечественной производственной и сырьевой базе позволит обеспечить российский рынок этим продуктом по техническим характеристикам не уступающим зарубежным аналогам. При этом конечная цена импортозамещающего продукта должна быть значительно ниже.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасин В.А., Бахов Ф.Н., Мерекалова Н.Д., Королев Ю.М., Fischer H.R., Антипов Е.М. Структура формирующихся на Na⁺-монтмориллоните слоев поверхностно-активных веществ и совместимость модифицированной глины с полиолефинами // Высокомолекулярные соединения. Серия Т. 47, № 9А, 2005. - С. 1635.
2. Герасин В.А., Бахов Ф.Н., Мерекалова Н.Д., Королев Ю.М., Зубова Т.Л., Антипов Е.М. Влияние структуры слоя модификатора на совместимость полимеров с модифицированным монтмориллонитом // Инженерно-физический журнал Т. 78, № 5, 2005. - С. 35.
3. Герасин В.А., Зубова Т.А., Бахов Ф.Н., Баранников А.А., Мерекалова Н.Д., Королев Ю.М., Антипов Е.М. Структура нанокompозитов полимер/Na⁺ - монтмориллонит, полученных смешением в расплаве // Российские нанотехнологии Т. 2, №1-2, 2007.- с. 90-105.
4. Монтмориллонитовые минералы / В кн.: Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. // Под ред. Брауна Г.. М.: Мир. 1965. 599 с.
5. Морару В.Н., Маркова С.А., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция катионных поверхностно-активных веществ на монтмориллоните из водных растворов // Украинский химический журнал Т. 47, №10, 1981.- С. 1058.
6. Походня Г.А. Вдовенко Н.В. Сорбция длинноцепочечных солей аминов на минералах // Украинский химический журнал Т. 32, № 3, 1966. - С. 256.
7. Тарасевич Ю.И. Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах // Киев: Наукова думка, 1975.
8. Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials // Materials Science & Engineering Reports, R28 (1-2), 2000. – p. 1-63.
9. Christiani B.R., Maxfield M Melt process formation of polymer nanocomposite of exfoliated layered material. пат. 5747560 USA, 1998. – 6 с.
10. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ε-caprolactam // J. Polym. Sci., Part A V.31., 1993. - P.983.
11. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. One-pot synthesis of nylon 6-clay hybrid // J. Polym. Sci., Part A. V.31., 1993. - P.1755.
12. Lagaly. G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds // Solid State Ionics V. 22., 1986. - P. 43.
13. Lee H.-S., Fasulo P. D., Rodgers W. R., Paul D.R. TPO based nanocomposites. Part1. Morphology and mechanical properties // Polymer V. 46. № 25, 2005.- P. 116.
14. Liu L., Qi Z., Zhu X. Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process // Journal of Applied Polymer Science V.71, 1999. – p. 1133-1138.
15. Okada A, Fukushima Y, Kawasumi M, Inagaki S, Usuki A, Sugiyami S, Kurauchi T, Kamigaito O. Composite material and process for manufacturing same. пат. 4739007 USA, 1988.
16. Ray S.S., Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing // Progress in Polymer Science V.28., 2003. – p. 1539 - 1641.

17. Usuki A.,Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O. Synthesis of nylon 6-clay hybrid // Journal of Materials Research V.8, 1993.– p. 1179-1184.
18. William-Daryn S.,Thomas R.K. The Intercalation of a Vermiculite by Cationic Surfactants and its Subsequents Swelling with Organic Solvents// Journal of the Colloid and Interface Science V. 255, 2002. - P. 303.
19. Yano K.,Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid // J. Polym. Sci., Part A V.31, 1993.- P. 2493.