

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

К основным методам получения ПНК относятся:

- диспергирование нанонаполнителя в органическом мономере с последующей полимеризацией совместно с наночастицами (совместная полимеризация *in situ*);
- введение дисперсии частиц нанонаполнителя в *раствор полимера* с последующим выпариванием растворителя;
- введение нанонаполнителя в *расплав полимера* с последующим охлаждением;
- смешение нанонаполнителя и порошкообразного полимера с последующей экструзией (экструзионный процесс);
- смешение нанонаполнителя и порошкообразного полимера с последующим прессованием (метод прессования);
- поликонденсация органического мономера с гидроксидом, полученным при гидролизе алкоголята (золь-гель процесс).

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Выбор технического способа получения ПНК (одного и того же по химической природе) зависит от многих факторов, например:

- требования к свойствам получаемого продукта;
- показатели, определяющие экономичность производства (в том числе тоннаж выпуска);
- характер производства (непрерывность или периодичность);
- энергоемкость производства;
- экологическая чистота производства;
- степень отработанности технологии (особенно при синтезе какого-либо нового ПНК)

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Выбор технологии на базе известных способов получения ПНК сильно зависит от типа наночастиц (керамика, органоглина, металл), которые вводят в полимер.

Так, слоистые ПНК с использованием глины обычно получают в процессе синтеза полимера. Технология сводится сначала к модификации глины до органоглины, затем к насыщению слоев органоглины (толщиной ~1нм) раствором мономера (интеркалирование мономера в наполнитель), после чего проводят совместную полимеризацию.

При получении статистических (сетчатых) ПНК с использованием нанокерамики обычно применяют золь-гель-технология, в которой исходными компонентами служат алкогольаты некоторых химических элементов и органические олигомеры.

Металлосодержащие ПНК могут быть получены разными методами, но технология иная. Например, при использовании *in situ*-метода, полимеризации предшествует совместное осаждение паров металла и активного предшественника полимера (мономера).

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Особенности метода совместной полимеризации *in situ*

Реакция полимеризации может быть инициирована нагреванием, излучением или соответствующим инициатором.

В зависимости от среды, в которой реализуется реакция полимеризации, различают три разновидности метода:

- совместная полимеризация в среде мономера;
- совместная полимеризация в среде раствора мономера;
- совместная полимеризация в эмульсии или суспензии мономера.

Совместная полимеризация в среде мономера (блочная совместная полимеризация)

- Процесс получения ПНК проводят замкнутом реакторе, заполненном мономером, нанонаполнителем и инициатором под воздействием повышенной температуры (а иногда и давления).
- Этим методом ПНК получают в виде блока (имеющего форму реактора — стержня, трубы и т. п.).
- В зависимости от агрегатного состояния мономера различают: *газовую, жидкостную и твердофазную* блочную совместную полимеризацию при получении ПНК.

Недостатки совместной полимеризации в среде мономера:

- жесткие ограничения на конструкцию реактора (твердый целевой продукт полимеризации должен просто извлекаться);
- трудности перемешивания реакционной среды (вязкость среды увеличивается по мере хода реакции);
- неравномерность молекулярно-массового распределения компонентов ПНК по объему (из-за неравномерности распределения температуры (в глубине блока температура выше, чем снаружи - за счет выделения тепла при полимеризации) и наличия в объеме ПНК остаточного непрореагировавшего мономера).

Особенности совместной полимеризация в среде мономера

- В случае использования газообразного мономера полимеризация начинается на стенках реактора (они подогреваются для инициирования реакции) и затем проходит на поверхности и в объеме получающегося ПНК. Для обеспечения заметного выхода ПНК газообразный мономер должен находиться под высоким давлением.
- При проведении жидкофазной блочной полимеризации образующийся ПНК может не растворяться в мономере, выпадая хлопьями в осадок. В этом случае целевой продукт получают либо в виде мелкодисперсного порошка, либо губчатого (пористого) тела, которые требуют дополнительной переработки.
- При проведении твердофазной блочной полимеризации мономер активируют различного рода ионизирующим излучением. Для увеличения скорости полимеризации температуру мономера приближают к температуре плавления (в этом случае скорость полимеризации становится даже выше скорости полимеризации того же мономера в жидкой фазе).

Совместная полимеризация в среде раствора мономера (лаковая совместная полимеризация)

Введение в реакционную среду растворителя позволяет снизить вязкость среды и перемешиванием добиться большей равномерности распределения температуры по объему реактора, а путем применения охлаждающих рубашек достичь эффективного контроля над температурой реакционной среды. В связи с этим метод позволяет получать более однородное молекулярно-массовое распределение компонентов ПНК по объему.

Возможны два варианта полимеризации в растворе:

1). ПНК и мономер растворяются в растворителе. В этом случае конечным продуктом полимеризации оказывается лак (раствор ПНК в растворителе).

Для выделения ПНК из растворителя используют операцию высаживания, когда в раствор добавляют жидкость, не растворяющую полимерный нанокompозит. При этом ПНК выпадает в осадок, его отжимают, промывают и сушат. Очевидно, этот метод полимеризации требует дополнительных операций, что усложняет производственный цикл. Кроме того, растворители вредны для человека, и требуется обеспечение мер безопасности, при работе с ними. Реже получаемый лаковым методом ПНК используют непосредственно в виде лака.

2). ПНК нерастворим в растворителе (растворяются только мономер и инициатор). В этом случае ПНК выпадает в осадок непосредственно в ходе реакции полимеризации и его высаживание не требуется.

Совместная полимеризация в эмульсии или суспензии мономера

Для получения ПНК в реактор кроме мономера и нанонаполнителя вводят:

при эмульсионной полимеризации:

- диспергационную среду (чаще воду), эмульгатор (реакционно-способное ПАВ) [для диспергирования мономера] и инициатор образования свободных радикалов (не растворимый в мономере, но растворимый в воде);

при суспензионной полимеризации:

- диспергационную среду (чаще воду), микродисперсные инертные твердые частицы (чаще SiO_2) [для диспергирования мономера] и инициатор образования свободных радикалов (растворимый в мономере).

Реакция совместной полимеризации в обоих случаях идет в среде диспергированного (изолированного) мономера (размер капель 0,1—5 мкм).

Совместная полимеризация в эмульсии или суспензии мономера

- **В результате совместной полимеризации в эмульсии мономера** образуется латекс (водная эмульсия мелких частиц ПНК, окруженных эмульгатором).

Преимущества эмульсионной полимеризации :

выход целевого продукта в виде латекса;

безопасность производства.

Недостаток – загрязнение ПНК эмульгатором и ионами (для разрушения эмульсий часто используют кислоты и соли).

- **В результате совместной полимеризации в суспензии мономера** образуется водная суспензия мелких частиц ПНК, окруженных инертным стабилизатором.

Преимущества суспензионной полимеризации:

отсутствие загрязнений ПНК (суспензионные ПНК характеризуются более высокими электроизоляционными свойствами, чем эмульсионные, так как выделение ПНК из суспензии осуществляют центрифугированием и отстаиванием)

суспензия в водной среде способствует хорошему отводу тепла и хорошему перемешиванию.

Оборудование для *совместной* полимеризации *in situ*

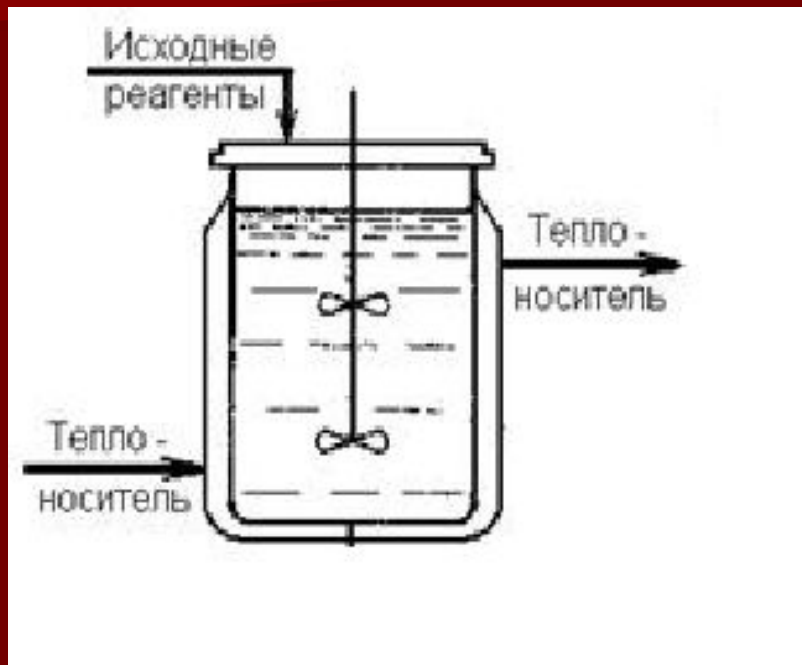


Рис. 1. Схема химического реактора



Рис. 2. Автоклав

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Экструзионный (шнековый) метод получения ПНК:

- является разновидностью метода введения нанонаполнителя в расплав полимера,
- основан на процессе горячего шнекового смешения и расплавления композиции (из порошкообразного полимера и наночастиц наполнителя) в экструдере (машина для экструзии)
- и предназначен не только для получения ПНК в промышленных масштабах, но и для переработки их в изделия (стержни, листы, трубы и другие профильные изделия, а также пленки и покрытия).

Экструзия (от нем. extrusio — выталкивание) — это процесс переработки полимерного материала, заключающийся в переводе его в расплавленное (вязкотекучее) состояние, с последующим непрерывным продавливанием расплава через формующее отверстие (фильеру) определенного профиля с получением готового изделия.

Методом экструзии получают и перерабатывают преимущественно ПНК на основе термопластичных полимеров **при температурах $T_{пл} < T < T_{разл}$**

(обычно на **50 °С** ниже $T_{разл}$, часто при температуре **275–300 °С**).

Преимущества (предпочтительность использования) экструзионного метода:

- отлаженность методик и простое технологическое оформление производства;
- высокая производительность (высокая скорость процесса);
- экономичность промышленного производства (низкие затраты на обслуживание оборудования);
- экологичность производства (отсутствие каких-либо растворителей и вредных стоков).

Экструзионный (шнековый) метод получения ПНК

Принцип действия экструдера (рис. 3)

- Предварительно подготовленную смесь порошкообразного полимера и стабилизированного нанонаполнителя загружают через бункер (загрузочное устройство) **в зону приема сырья** (в пазухи между витками шнека, где материал захватывается вращающимся шнеком).
- Вращение шнека передвигает материал в рабочую зону цилиндра, снабженного обогревательными элементами (**зона пластификации**). По мере передвижения вдоль цилиндра материал перемешивается, сжимается (уровень давления при уплотнении 15–20 МПа), нагревается, подплавляется и пластифицируется (переходит в вязко-текучее состояние), что способствует смешиванию (гомогенизации).
- Спрессованный материал скользит по шнеку и образует пробку в **зоне выпрессовывания** экструдера. В результате образования пробки материал полностью гомогенизируется (уровень давления увеличивается до 100 МПа) и продавливается через экструзионную (формующую) головку, в которой и оформляется изделие.
- Выдавливаемое из мундштука изделие поступает сначала в охлаждающее, а затем в приемное устройство (конструкция их определяется видом изделия и скоростью процесса).

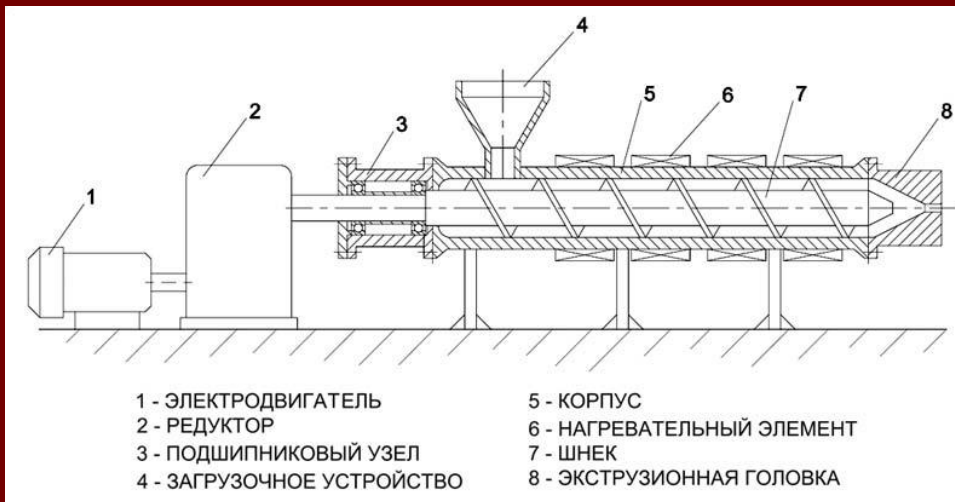


Рис. 3. Схема одношнекового экструдера

Экструзионный (шнековый) метод получения ПНК

Основным элементом экструдера является шнек (рис. 4).

Важнейшие параметры шнека: диаметр D , длина L , шаг резьбы b , угол наклона нарезки φ , глубина канала h , ширина гребня e , отношение L/D , зазор между шнеком и цилиндром.

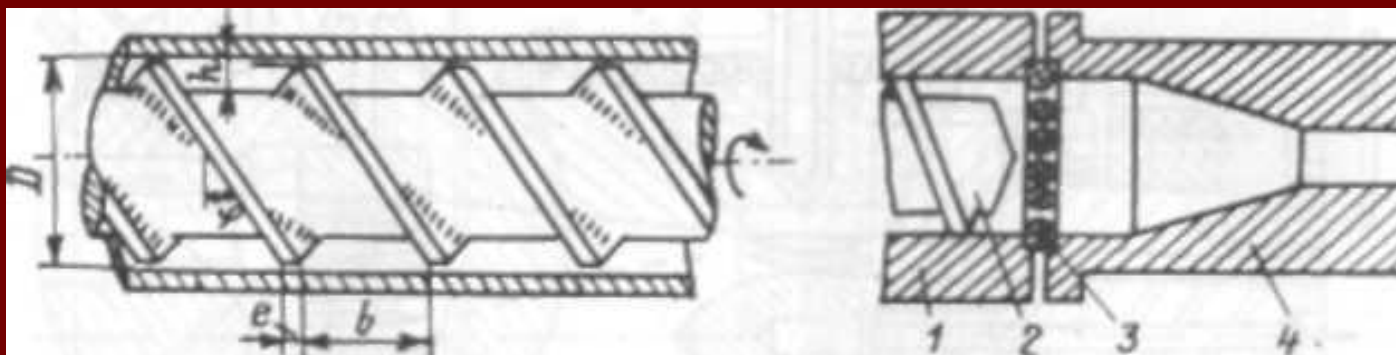


Рис. 4. Схема шнека экструдера

Рис. 5. Схема головки с фильтрующей решеткой:
1 – цилиндр; 2 – шнек; 3 – решетка; 4 – головка

Производительность экструдера определяется:

диаметром шнека,

отношением длины шнека к диаметру (L/D),

скоростью вращения шнека

и видом профиля (т. е. конструкцией экструзионной головки, рис. 5).

При заданной скорости вращения шнека и длине производительность экструдера пропорциональна диаметру шнека и зависит от свойств перерабатываемого материала.

Оптимальные скорости вращения шнека 10–40 об/мин (с точки зрения качества

«гомогенизации»).

Экструзионный (шнековый) метод получения ПНК

- **Экструзионная головка (рис. 5)** предназначена для формирования изделия из ПНК. Имеются различные виды экструзионных (формирующих) головок: гранулирующие (для получения гранул из порошка); плоскощелевые; трубные; кольцевые; профильные.
- **Важным элементом головки является решетка**, которую часто снабжают пакетом фильтрующих сеток. Решетка обеспечивает:
 - а) фильтрацию расплава для удаления загрязнений и нерасплавленного материала;
 - б) превращение вращательного движения расплава в течение, параллельное оси экструзии.
- В ряде конструкций головок необходимый эффект достигается установкой на пути движения расплава **регулирующего элемента (дорна или торпеды)**, сужающего «русло» расплава и придающего расплаву определенную форму (например, в кольцевых головках).

Получение ПНК методом прессования

Метод прессования порошков применяют для изготовления деталей из ПНК весом до 5–10 кг, причем как на основе термопластов, так и реактопластов.

Прессование осуществляют на гидравлических прессах в стальных пресс-формах в условиях нагрева (повышенная температура необходима для перевода материала в вязкотекучее состояние и для ускорения отверждения изделий из ПНК на основе реактопластов).

Различают 2 вида прессования: а) прямое; б) литьевое.

Получение ПНК методом прямого прессования

В прямом прессовании используются пресс-формы двух типов: открытого и закрытого (рис. 6).

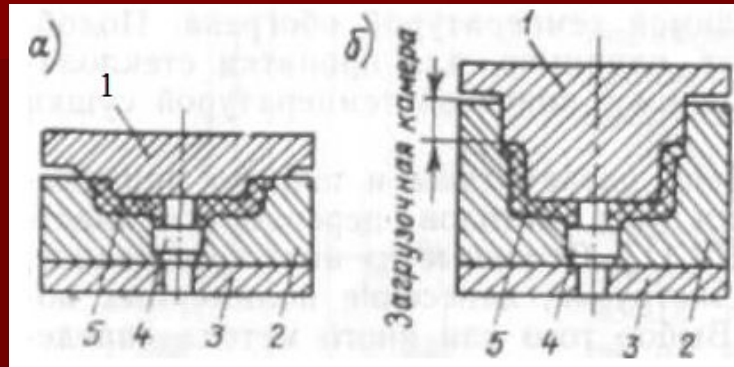


Рис. 6. Схемы пресс-форм: а – открытого типа; б – закрытого типа; 1 – пуансон; 2 – матрица; 3 – основание; 4 – выталкиватель; 5 – изделие

Основными частями пресс-форм являются: матрица (неподвижная часть), пуансон (подвижная часть), выталкиватель изделия и обойма, обеспечивающая связь указанных элементов пресс-формы.

Наиболее простыми и дешевыми как в изготовлении, так и при эксплуатации являются **пресс-формы открытого типа**, в которых нет трущихся частей.

В случае прямого прессования композицию загружают непосредственно в пресс-форму (при снятом пуансоне), где и происходит оформление изделия.

Получение ПНК методом прямого прессования

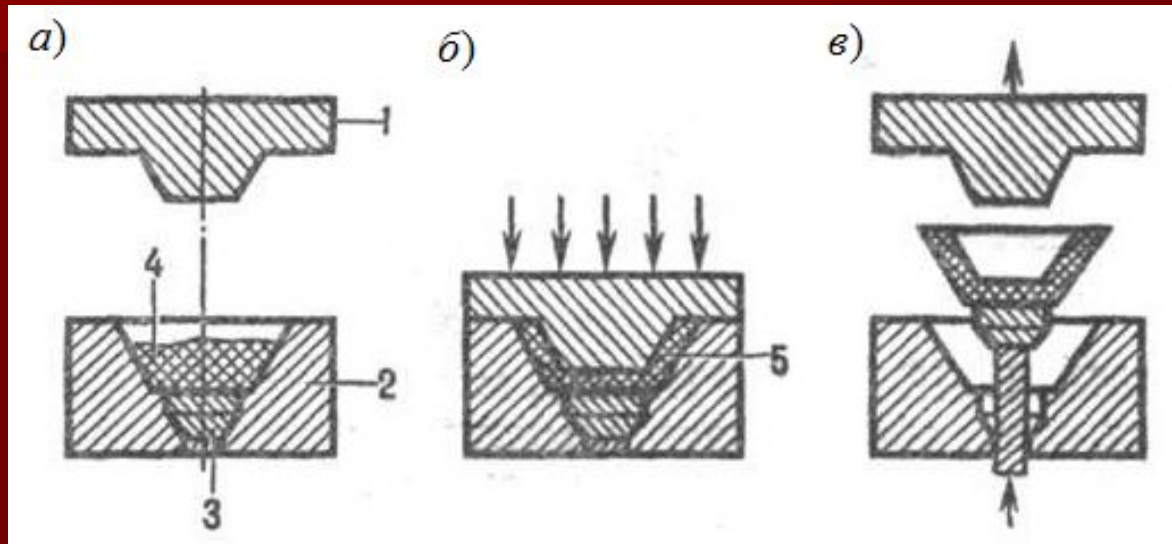


Рис. 7. Схема изготовления ПНК прессованием:
а – загрузка прессматериала в нагретую прессформу;
б – прессование; в – выталкивание изделия;
1 – пуансон; 2 – матрица; 3 – выталкиватель;
4 – прессматериал; 5 – готовое изделие

Получение ПНК методом литьевого прессования

Литьевое прессование используют для изготовления изделий сложной формы, а также тонкостенных изделий.

Этот вид прессования характерен тем, что загрузочная камера формы отделена от оформляющей полости одним или несколькими узкими литниковыми каналами.

Исходный материал загружают в специальную загрузочную камеру, в которой он разогревается до необходимой температуры. Разогретый до вязкотекучего состояния материал под давлением поршня (пуансона) через литниковые каналы продавливают в оформляющую полость пресс-формы.

Методы прессования являются экономичными для процессов переработки в мелкосерийном производстве.

Получение ПНК методом литьевого прессования

Основные технологические факторы, определяющие процесс литьевого прессования ПНК:

подготовка и смешение композиции (смешение проводят при повышенных температурах, обеспечивающих хорошую пропитку нанонаполнителя);

текучесть полимерного материала композиции в процессе прессования;

температура формы;

давление в форме;

продолжительность выдержки материала в форме.

Отличительная особенность получения и переработки ПНК на основе реактопластов методом литьевого прессования – необходимость учета опасности перехода реактопласта в стадию необратимого твердого неплавкого состояния (после определенного времени пребывания при заданной температуре в пластично-вязком состоянии).

Особенности технологии получения ПНК: полимер – органоглина

- Для создания ПНК с использованием органоглин используют слоистые природные неорганические структуры (монтмориллонит, бентонит, гекторит, вермикулит, каолин), имеющие слои толщиной 1 нм и длиной 220 нм и прослойки между слоями (галереи) толщиной порядка 1 нм.

Перспективными являются бентонитовые породы глин, в состав которых входит не менее 70 % минерала группы монтмориллонита.

- **Монтмориллонит** $[(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})[(\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}] -$

это высокодисперсный слоистый алюмосиликат белого (или серого) цвета, в котором за счет нестехиометрических изоморфных замещений катионов кристаллической решетки (Mg^{2+} замещает Al^{3+} в октаэдрической или Al^{3+} замещает Si^{4+} в тетраэдрической структуре), появляется избыточный отрицательный заряд, который компенсируется обменными катионами натрия, расположенными в межслоевом пространстве.

Особенности монтмориллонита:

высокая гидрофильность (при помещении его в воду, вода проникает в межслоевое пространство алюмосиликата, гидратирует его поверхность, что вызывает набухание минерала с увеличением объема в 10 раз);

высокая способность к катионному обмену;

высокая способность к адсорбции различных ионов.

Особенности структуры глин

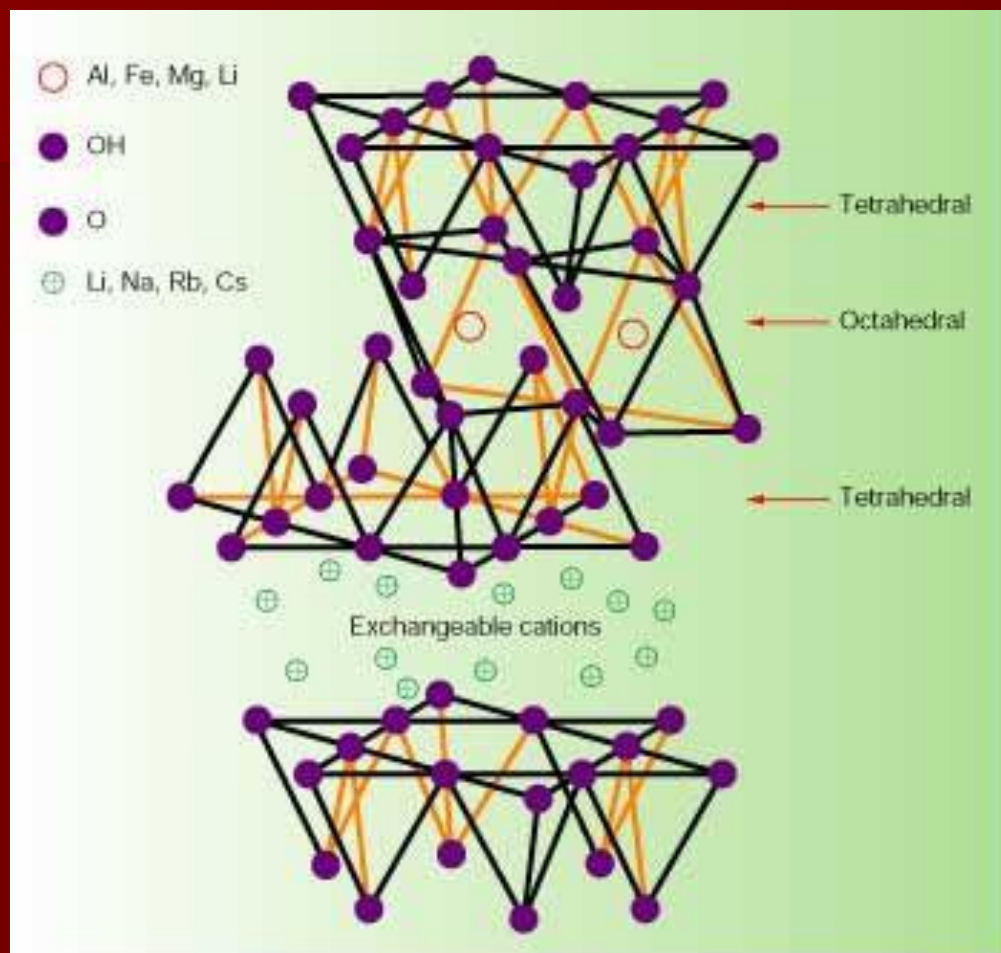


Рис. 8. Структура слоистого силиката

Особенности технологии получения ПНК с органоглиной

Гидрофильность алюмосиликатов является причиной их несовместимости с органической полимерной матрицей – это основная проблема, которую приходится преодолевать при создании слоистых ПНК. Эта проблема решается путем модификации глины органическим веществом.

Модификацию алюмосиликатов осуществляют обычно путем замещения неорганических катионов внутри прослоек органическими поверхностно-активными алкиламмоний-катионами (с гидрофобизацией поверхности слоистых глин) .

Например, введение в водно-глиняную суспензию катионов тетрабутиламмония в количестве $\sim 0,5$ г/л приводит к адсорбции на ее поверхности ПАВ в количестве ~ 300 – 600 мг/г, увеличивает пространство между слоями, уменьшает поверхностную энергию глины и придает поверхности глины гидрофобный характер.

Преимущества модифицированной глины(органоглины):

- хорошо диспергируется в полимерной матрице;
- взаимодействует с цепочкой полимера.

Кроме ионных органических модификаторов глин (например, 12-аминододекановая кислота, обеспечивающая органофильные свойства) могут быть использованы **неионные модификаторы** (с этиленоксидной группой, обеспечивающей повышение химической стабильности глины и снижение десорбции ПАВ за счет водородных связей с поверхностью глины).

Особенности технологии получения ПНК с органоглиной

- Полимерные нанокомпозиты с использованием органоглин получают:
 - в процессе синтеза полимера;
 - в растворе;
 - в расплаве;
 - экструзией.

- Для получения ПНК в процессе синтеза полимера (*in situ*) вначале **мономер интеркалируют в слои органоглины.**

Для этого органоглину заливают жидким мономером (или раствором мономера), в результате чего органоглина разбухает. В ходе реакции ионного обмена органоглина насыщается мономером (ϵ -капролактам, бутадиен, акрилонитрил, эпоксидная смола и др. с активной концевой группой), мономер мигрирует сквозь галереи органоглины.

Затем проводят **полимеризацию.**

Полимеризация происходит внутри слоев. Желательно проводить ее в атмосфере инертного газа в условиях хорошего перемешивания (для удовлетворительного диспергирования **1–6 мас% органоглины** в полимерной матрице).

Пример *in situ*-синтеза ПНК (полиамид – 5мас% монтмориллонита)

- **1. Подготовка глины** (ионная модификация до органоглины). В 1 л водной суспензии монтмориллонита растворяют 75 г 12-аминододекановой кислоты (придает органофильные свойства) и 35 г соляной кислоты (затрудняет агломерацию наночастиц монтмориллонита в растворе). Полученные частицы органоглины высушивают.
- **2. Смешение органоглины с ϵ -капролактамом** (набухание органоглины и насыщение ее мономером). К 30 г глины (в 300 г воды) добавляют ~510 г ϵ -капролактама и 65 г 6-аминокапроновой кислоты, затем смесь помещают в химический реактор с мешалкой, который дегазируют с использованием азота.
- **3. Совместная полимеризация нанокомпозиции** при 250 °C в условиях перемешивания в течение 6 ч (полимеризацию останавливают, когда нагрузка на мешалку возрастает до определенного уровня; вода отводится из реактора по мере дистилляции в течение процесса).

Особенности технологии получения ПНК с органоглиной

- Для получения ПНК в растворе полимера:

вначале органоглину (органосиликат) помещают в полярный органический растворитель (например, толуол) для набухания.

Далее набухшую органоглину смешивают со свежеприготовленным раствором полимера с хорошей жидкотекучестью (приготовлению раствора полимера предшествует поиск нужного растворителя). При смешении раствор полимера проникает в межслоевое пространство органоглины, образуя суспензионную нанокomпозицию.

После этого проводят удаление растворителя из нанокomпозиции (путем его испарения).

Основное преимущество этого метода получения ПНК с органоглиной – возможность использования практически для ПНК любого полимерного материала (который может быть переведен в состояние раствора – кроме ПТФЭ).

Тем не менее, этот метод не находит широкого использования в промышленности по причине большого расхода растворителя.

Особенности технологии получения ПНК с органоглиной

Процесс синтеза протекает в несколько стадий.

На I стадии полимер окружает агломераты органоглины (образуется тактоид).

На II стадии полимер проникает в межслойное пространство органоглины и раздвигает слои до 2–3 нм. На III стадии происходит частичное расслоение и дезориентация слоев органоглины и образуется микрокомпозит. На последней (IV) стадии образуется ПНК с интеркалированной или расслоенной (расшелушенной) структурой (рис. 9).

Расшелушенная структура (в которой полимер раздвигает слои глины на 8-10 нм и более) является результатом очень хорошей степени распределения органоглины. Она достигается при хорошем перемешивании сырья.

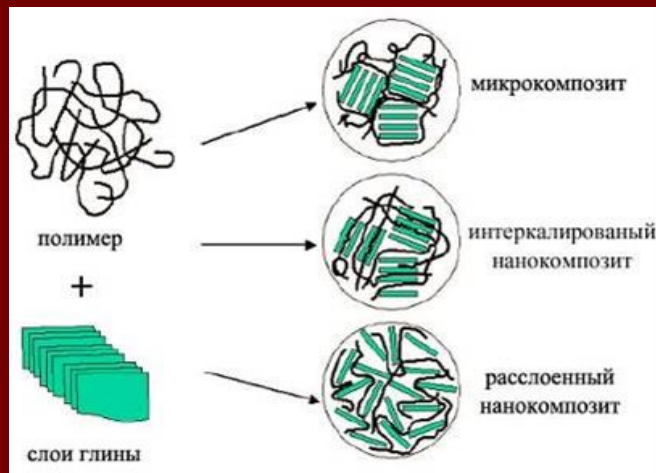


Рис. 9. Схема особенности синтеза ПНК с органоглиной в качестве нанонаполнителя

Пример экструзионного синтеза ПНК (полиамид – 6 мас% бентонита)

- **Для получения ПНК с органоглиной в промышленных масштабах наиболее предпочтительным является экструзионный метод** (обеспечивает равномерное распределение органоглины в полимерной матрице, хорошее взаимодействие компонентов, исключает использование каких-либо растворителей, требует меньших затрат на обслуживание технологической схемы).

Основные параметры экструзионного процесса: температура и скорость вращения шнека (а также время нахождения расплава полимера с нанонаполнителем в экструдере).

Этапы синтеза ПНК

- **1. Подготовка глины** (катионная модификация до органоглины). В 1 л водной суспензии бентонита растворяют 5 г алкилбензилметиламмоний хлорида (модификатор придает слоистой глине гидрофобные свойства). Перемешивают 1 ч, центрифугируют. Полученные частицы органоглины высушивают.
- **2. Подготовка смеси компонентов ПНК** (смешение органоглины с порошком (или гранулами) готового полимера). К 30 г сухой органоглины добавляют 470 г полиамида-6, и тщательно перемешивают в смесителе при комнатной температуре. Затем смесь помещают в одношнековый экструдер.
- **3. Экструзионный процесс.** Проводят при температуре 280–300 °С (превышает $T_{пл}$ полимера = 220 °С) и скорости вращения шнека 20 об/мин.

Полученный ПНК обладает повышенными прочностными свойствами (модуль упругости при изгибе с нанонаполнителем 2000 МПа, прирост модуля упругости 25 %)