

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

В настоящее время одним из перспективных направлений в нанотехнологии является получение и изучение физико-химических свойств полимерных нанокомпози́тов.

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

Полимерные нанокomпозиты (ПНК) – это наноматериалы, в которых тот или иной наноразмерный наполнитель (например, нанопорошок керамики (рис. 1) или нанопорошок металла (рис. 2)) равномерно распределен в связующей полимерной матрице (например, в полистироле, полиэтилене, полиметилметакрилате или эпоксидном материале).

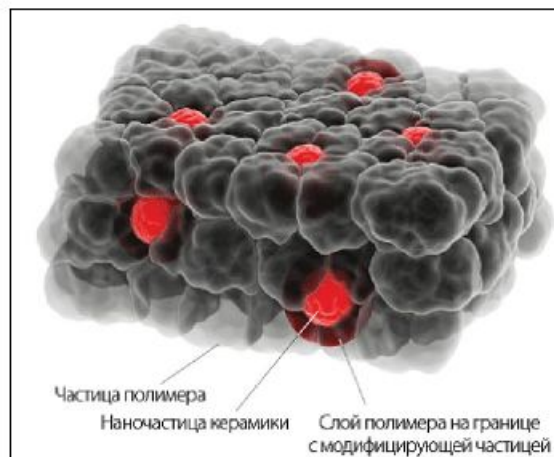


Рис. 1. Схема полимерного нанокomпозита с наночастицами керамики

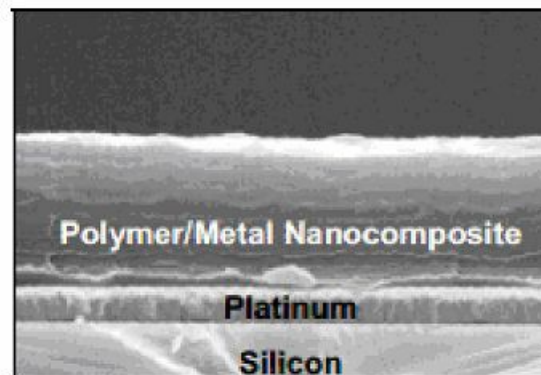


Рис. 2. Вариант пленочного полимерного нанокomпозита с наночастицами металла

ПНК предназначены для улучшения и модификации технологических и функциональных свойств полимерных материалов.

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

ПНК предназначены также:

- **для улучшения характеристик полимерных композитов;**
- **для достижения новых свойств материала на основе полимера.**

Так, переход к нанодисперсному наполнителю существенно улучшает физико-механические, термические, электрические и оптические свойства полимерных композитов, а также в ряде случаев обеспечивает новые полезные свойства, такие как:

повышение химической стойкости;

повышение огнестойкости;

повышение адгезии пленочных материалов.

Поэтому, компактные и пленочные ПНК на основе различных полимерных матриц широко используют в различных отраслях промышленности (автомобильной, станкостроительной, электротехнической, авиационной, радиотехнической, космической технике, химическом машиностроении и др.).

Свойства ПНК (а значит и виды ПНК) существенно определяются как природой полимерной матрицы, так и природой нанонаполнителя.

Классификация полимерных нанокомпозитов



Рис. 3. Упрощенная классификация ПНК

Виды полимерных матриц в составе ПНК

Различают *два вида полимерных матриц в составе ПНК*:

– **термопластичные** (характеризуются Ван-дер-вальсовыми взаимодействиями между молекулами; их температуры стеклования превосходят комнатную (более 100 °С), т.е. эксплуатируются в стеклообразном (твердом) состоянии).

Примерами термопластичных полимеров (термопластов) в составе ПНК являются: полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), поливинилхлорид (ПВХ), политетрафторэтилен (ПТФЭ), полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА), бутадиеновый каучук (СКБ) и др.

– **терморезактивные** (характеризуются химическим взаимодействием между молекулами; используются при температурах выше температуры стеклования, т.е. в *эластичном состоянии*, когда они мягкие и податливые).

Примерами терморезактивных полимеров (реактопластов) в составе ПНК являются: эпоксидные смолы (ЭП), фенолформальдегидные смолы (ФФ) и др.

Виды нанонаполнителей в составе ПНК

В качестве наноразмерных наполнителей в составе ПНК в настоящее время наиболее широко используют следующие материалы:

- наночастицы органо-модифицированной глины (природного слоистого алюмосиликата – бентонитовой породы на основе монтмориллонита, модифицированного поверхностно-активным органическим веществом);
- нанопорошки оксидной керамики (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и др.);
- нанопорошки металлов (W, Sn и др.);
- нанопорошки солей (силикатов, карбонатов и др.);
- углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ);
- керамические нанотрубки (составов BN, B_4C , SiC, TiS_2 , MoS_2 , ZrS_2 , MnO; их длина 3–30 мкм, внешний диаметр 25–100 нм, внутренний диаметр 10–80 нм).

Виды структур ПНК

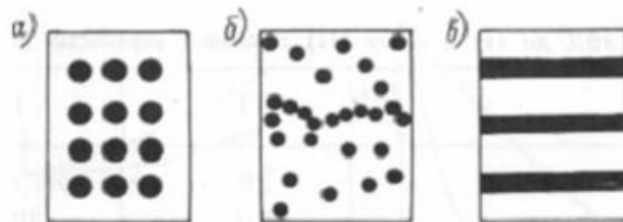


Рис. 4. Схемы основных типов структур ПНК:

- a)* **матричная** (наночастицы гидроксида железа в органической матрице полисорба (пористый сополимер стирола и дивинилбензола));
- б)* **статистическая** (наночастицы гидроксида магния в органической матрице сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола);
- в)* **слоистая** (слоистые наночастицы органоглины в матрице органической полиимида или слоистые наночастицы дисульфида молибдена в органической матрице полистирола)

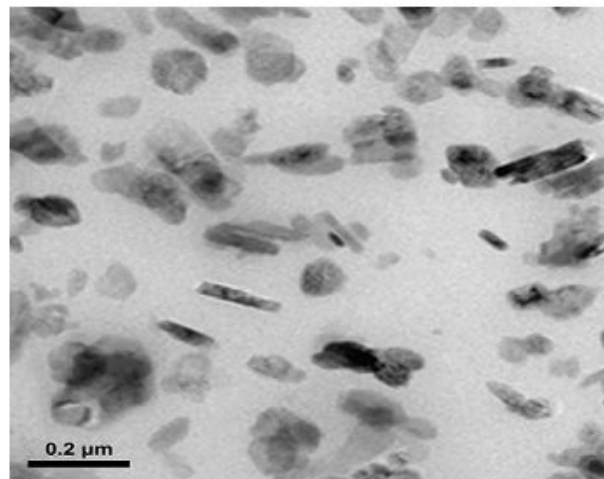


Рис. 5. Вариант статистической структуры ПНК на основе сополимера (акрилонитрила, бутадиена и стирола) и 5 мас% наночастиц гидроксида магния

Требования к наноаполнителям в составе ПНК

Общие требования:

- техническая возможность совмещения с полимером;
- хорошая смачиваемость расплавом или раствором полимера;
- стабильность свойств при хранении, переработке и эксплуатации.

Специальные требования (по типу связующего полимера):

- наноаполнители для ПНК на основе термопластов:
должны обладать наибольшей дисперсностью и быть более однородными по размеру частиц (по сравнению с ПНК на основе реактопластов) для обеспечения прочного сцепления с полимерным связующим;
- наноаполнители для ПНК на основе реактопластов:
могут быть полидисперсными (реактопласты перерабатываются обычно в виде расплавов или растворов с невысокой вязкостью),
не должны оказывать каталитического действия на процесс отверждения ПНК,
желательно, чтобы они содержали функциональные группы, способные участвовать в химической связи полимер-наноаполнитель.

Технологическая подготовка нанонаполнителей для ПНК

Поверхность нанонаполнителей часто обрабатывают раствором или эмульсией ПАВ (иногда ПАВ вводят в связующую матрицу).

Такая обработка улучшает смачиваемость нанонаполнителя полимером, улучшает адгезию, снижает склонность к агломерации (в случае порошкообразного нанонаполнителя).

Например, одной из причин недостаточной водостойкости ПНК на основе фенол-формальдегидной смолы (ФФ) и УНВ является плохое смачивание смолой поверхности УНВ (поскольку УНВ, в отличие от волокон органического происхождения, не имеет микропор). Это приводит к образованию на поверхности раздела ФФ–УНВ воздушных полостей, заполняемых влагой и снижающих диэлектрические характеристики материала при увлажнении.

Модификация фенол-формальдегидной смолы даже весьма небольшим количеством полиалюмофенилосилоксана (в качестве ПАВ, повышающего смачиваемость волокон) заметно снижает влагопоглощение ПНК.

Примеры свойств и применений ПНК

1). ПНК на основе различных полимерных матриц и различных нанонаполнителей используют в качестве *материалов с повышенной устойчивостью к ударам.*

Они имеют существенно большую **трещиностойкость** (ударную вязкость), нежели традиционные полимерные материалы в отвержденном состоянии (см. табл. 1).

Таблица 1

Влияние нанонаполнителей в составе ПНК на трещиностойкость полимерных материалов

Нанонаполнитель	Матрица	Эффект повышения трещиностойкости
Al ₂ O ₃ (10 об%)	ПММА (полиметилметакрилат)	+120 %
SiO ₂ (10 мас%)	ПА (полиамид)	+122 %
SiO ₂ (5 мас%)	ЭП (эпоксидная смола)	+72 %
УНТ (3 об%)	ЭП (эпоксидная смола)	+79 %
Органоглина (0,5 мас%)	ЭП (эпоксидная смола)	+173 %

Примеры свойств и применений ПНК

2). ПНК на основе термопластичных матриц (ПТФЭ) и оксидных нанопорошков используют в качестве *антифрикционных материалов*.

Они имеют большую износостойкость, нежели традиционные антифрикционные материалы, содержащие в качестве наполнителя кокс и дисульфид молибдена, и практически одинаковую с ними прочность (см. табл. 2).

Таблица 2

Механические и трибологические свойства ПНК на основе ПТФЭ + 2 мас% оксидного нанопорошка

в сравнении с полимерным материалом и композитами

Состав	Предел прочности при растяжении, МПа	Скорость изнашивания, мг/ч	Коэффициент трения
ПТФЭ	20–22	70–75	0,04
ПТФЭ + кокс	16–18	12–16	0,15–0,30
ПТФЭ + MoS ₂	18–20	40–45	0,20–0,30
ПТФЭ + Cr₂O₃	18 –22	5,0–5,6	0,20–0,22
ПТФЭ + Al₂O₃	20–25	0,4–1,2	0,18–0,20

Примеры свойств и применений ПНК

3). ПНК на основе любой горючего промышленного полимера (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид и т. п)

и наночастиц антипирена

(органоглина, УНТ, металл, оксид или гидроксид металла, карбонат)

используют *в качестве огнестойких материалов.*

Примерами огнестойких композиций (с пониженной горючестью) являются:

ПВХ – ZnO;

ПВХ – Fe₂O₃.

Примеры свойств и применений ПНК

4). ПНК на основе термопластичных полимерных матриц (ПЭ) и наполнителя из наночастиц электропроводных веществ (УНТ, УНВ) используют *для повышения электропроводности полимеров (на несколько порядков)*.

Так, увеличивая содержание УНТ или УНВ в полиэтилене (ПЭ), можно регулировать (уменьшать) величину удельного объемного сопротивления (ρ) композиции в пределах 15 десятичных порядков. Порог перколяции (концентрация нанонаполнителя, при которой образуется сетка из электропроводных частиц наполнителя и начинает резко расти электропроводность композита) достигается при очень малой объемной доле нанонаполнителя.

Композиции ПЭ–УНТ (имеющие пониженные значения ρ) применяют для изготовления полупроводящих экранов в кабелях высокого напряжения.

Примеры свойств и применений ПНК

5). ПНК на основе термопластичных полимеров и магнитных нанопорошков (Nd-Fe-B) используют *для изготовления постоянных полимерных магнитов (магнитопластов).*

Этот вид магнитных материалов имеет ряд ценных качеств, выгодно отличающих их от металлических или керамических магнитов:

высокая стабильность магнитных свойств,
большой срок службы,
хорошая механическая прочность и пластичность,
устойчивость к коррозии,
меньший (чем у обычных магнитов) вес.

Магнитопласты находят применение в электродвигателях, генераторах, различного рода исполнительных устройствах и датчиках

Примеры свойств и применений ПНК

б). ПНК на основе термореактивной матрицы (эпоксидной смолы) и наночастиц SiO_2 используют для разработки *конструкционных клеев* с повышенной прочностью соединений.

Так, добавление наночастиц SiO_2 (до 4 об%) в эпоксидную смолу увеличивает модуль упругости полимера (см. рис. 6).

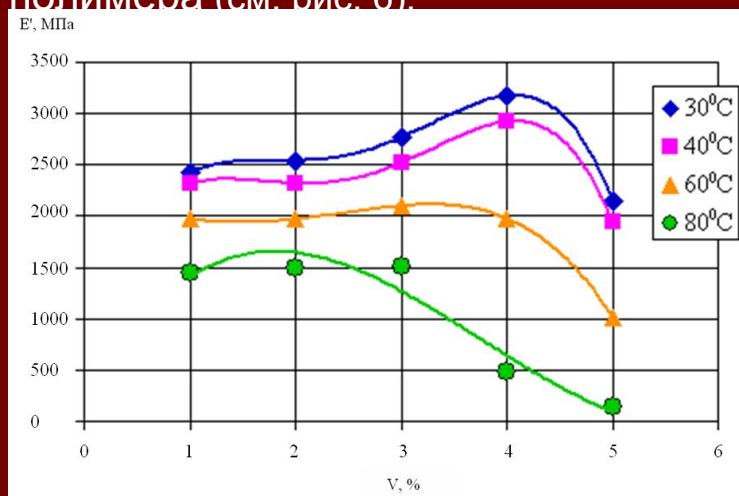


Рис. 6. Модуль упругости нанокомпозитов системы ЭП – SiO_2 в зависимости от состава и температуры

Примеры свойств и применений ПНК

7). ПНК на основе терморезактивной матрицы (эпоксидной смолы) и углеродных нанотрубок используют при *создании теплостойких нанокомпозитных клеев для авиакосмической техники.*

Нанокомпозитные клеи системы ЭП – двухслойные УНТ (функционализированные амином в количестве 0,5 мас%) обладают по сравнению с отвержденным реактопластом без УНТ

повышенной прочностью (на 10%)
и повышенной трещиностойкостью (на 43%).

Примеры свойств и применений ПНК

8). ПНК на основе различных полимерных матриц и различных нанонаполнителей могут быть использованы в качестве пленочных материалов с повышенной адгезией к металлической поверхности и улучшенными барьерными свойствами (по сравнению с полимерными пленками без нанонаполнителя).

Таблица 3

Влияние нанонаполнителей в составе пленочных ПНК на адгезию двухслойных полимерных материалов к стали 08кп и на барьерные свойства пленок в растворе 3 % NaCl

Нанонаполнитель	Матрица	Улучшение показателей за счет введения добавки нанонаполнителя
Fe ₃ O ₄ (5,6 мас%) Fe ₃ O ₄ (5,6 мас%)	ПС (полистирол) ПС (полистирол)	+12 %, адгезия +8 %, барьерные свойства
CdS (5,6 мас%) CdS (5,6 мас%) CdS (5,6 мас%)	ПС (полистирол) ПММА (полиметилметакрилат) ПС (полистирол)	+6 %, адгезия +5 %, барьерные свойства +30 %, барьерные свойства

