

пластика, так и на основе металлизированных арамидных волокон – для органопластика) показывают эффективность их применения в элементах высоконагруженных деталей, особенно в труднодоступных для прямого контроля местах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гуняев Г.М., Машинская Г.П., Железина Г.Ф., Гуляев И.Н., Соловьева Н.А., Шапин Р.Е. Сенсоры для интеллектуальных и самоадаптирующихся композитов //Авиационные материалы и технологии. Вып. Полимерные композиционные материалы.– М.: ВИАМ. 2002. С. 45–49.
2. Будницкий Г.А. Армирующие волокна для композиционных материалов //Журнал ВХО им. Менделеева.– М.: Химия. 1989. Т. 34. №5. С. 438–446.
3. Бирюк В.И., Голован В.И., Гуняев Г.М., Крючков Е.И. Применение композиционных материалов в концевой части крыла для снижения веса крыла в целом /В сб. статей Прочность, колебания, ресурс авиационных конструкций и сооружений //Труды ЦАГИ.– М.: ЦАГИ. 2002. Вып. 2658. С. 44–49.
4. Волохина А.В. Создание полимерных волокон нового поколения. //Химические волокна. 1994. №2. С. 64.

УДК 678.842

*Т.С. Волкова, Э.Я. Бейдер*

### **ПОЛИМЕРСИЛИКАТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА, ПОЛУЧЕННЫЕ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ**

*Исследованы свойства полимерсиликатных нанокompозитов на основе конструкционного теплостойкого полимера аморфной структуры – полисульфона, модифицированного наносиликатом из семейства монтмориллонитов. Изучены данные РСА, проведен сравнительный анализ свойств полимерсиликатных нанокompозитов, полученных различными способами.*

**Ключевые слова:** полимерсиликатные нанокompозиты, наносиликат, полисульфон, свойства.

Термопластичные полимерные материалы (термопласты) отличаются комплексом ценных технологических и эксплуатационных свойств. Это делает термопласты востребованными для изготовления изделий, применяемых во многих отраслях промышленности, в том числе электронной, автомобильной и авиационно-космической.

В настоящее время за рубежом в авиационной промышленности применяются такие пожаробезопасные термопласты, как полиэфиркетон, полифениленсульфид, полиэфиримид, обладающие комплексом высоких физико-механических свойств. Но в России из конструкционных теплостойких термопластов производятся только полисульфон и полиамид. Чтобы освоить выпуск в России применяемых за рубежом материалов, требуется создание новых дорогостоящих производственных мощностей.

Известны способы упрочнения термопластов путем введения в их состав рубленых органических, стеклянных и углеродных волокон. Однако волокна снижают деформационные свойства термопластов, значительно увеличивают износ оборудования и токсичность производства. Главное – они не снижают, а в некоторых случаях повышают горючесть термопластов.

Более перспективным представляется другое направление развития полимерных материалов – это модифицирование существующих полимеров.

Для снижения горючести термопластов активно используются антипирены. Однако применение галогенсодержащих антипиренов приводит к образованию большого объема дыма и загрязнению окружающей среды.

Новый подход к решению проблемы снижения горючести, повышения прочности, температуры эксплуатации, размерной стабильности и других свойств термопластов, освоенных промышленностью, – это введение в полимерную матрицу небольших количеств наносиликатов.

В последнее время наблюдается значительный рост публикаций, посвященных этой проблеме. Наибольшее распространение для модификации полимеров получил наносиликат – глинистый минерал монтмориллонит [1, 2]. Наносиликат представляет из себя «пакет», состоящий из элементарных слоев. Слои имеют наноразмеры, расстояние между слоями называется прослойками или галереями [3–5].

Природный наносиликат имеет гидрофильную структуру, поэтому может совмещаться только с гидрофильными полимерами. Для совмещения с гидрофобными полимерами наносиликат модифицируют органическими соединениями [6–8].

Плоская топология силикатных наночастиц способствует двумерному армированию термопластичных матриц, что сопровождается меньшей анизотропией свойств готовых изделий. Дополнительным условием упрочнения является достаточно высокий уровень адгезионного взаимодействия наночастиц с полимером.

Полимерсиликатные композиты, в зависимости от степени распределения наносиликата в полимере, можно разделить на три типа: микрокомпозит, интеркалированный нанокомпозит и эксфолиированный нанокомпозит [9]. Свойства полимерсиликатных композитов зависят от степени диспергирования наносиликатов. Композит, в котором наносиликат присутствует в виде агломератов, называется микрокомпозитом. Наносиликат агломерируется при плохой совместимости немодифицированного наносиликата с полимером или при избыточном содержании органомодифицированного наносиликата. Агломераты наносиликатов проявляют свойства обычного дисперсного наполнителя.

Получить существенно улучшенные физико-механические свойства можно или при определенной степени интеркаляции (проникновения) полимерной матрицы в галерею наносиликата или при эксфолиации – полном разрушении кристаллической структуры наносиликата.

Проведены исследования по модификации полимера наносиликатом. Изучены свойства полученных полимерсиликатных композитов.

Объектом исследования стали композиты на основе конструкционного полимера аморфной структуры – полисульфона, модифицированного слоистым наносиликатом из семейства монтмориллонитов (ОМ-ММТ). Слоистый наносиликат, в свою очередь, модифицирован четвертичным аммониевым соединением (диметилдиалкиламмонием). Предварительные исследования, проведенные с использованием различного содержания наносиликатов, показали, что оптимальные свойства наблюдаются у композита, содержащего 2,5% (по массе) ОМ-ММТ. Поэтому исследования проводились с применением именно этого композита.

Полимерсиликатные композиты получали четырьмя различными способами:

- экструзионным смешением;
- трехкратным экструзионным смешением;
- воздействием ультразвукового поля с дальнейшим экструзионным смешением;
- экструзионным смешением с применением суперконцентрата наносиликата.

Для смешения в первых трех случаях использовали одношнековый экструдер, в последнем случае – двухшнековый.

Структуру полимерсиликатных композитов изучали, используя разработанную в ВИАМ «Методику идентификации наносиликатов (рентгеновский структурный дифракционный анализ наносиликатов и полимерсиликатных нанокомпозиций)» ММ 1.595-17-330–2007.

Исследуя сравнительные рентгенограммы наносиликата и полимерсиликатных композитов, определяли тип полученного композита (микро-, интеркалированный нано- или эксфолиированный нанокомпозит).

Для проведения исследований применялся сверхмощный дифрактометр D/MAX-2500 фирмы «Rigaku». Рабочий режим дифрактометра: напряжение 30 кВ, ток 100 мА. Исследование структуры наносиликатов и композитов проводилось в стандартном режиме съемки дифрактограмм в интервале углов дифракции  $2\theta$  от 2 до 20 град. Идентификация осуществлялась путем сравнения экспериментальных рентгенограмм с эталонными. При необходимости проведения качественного фазового анализа для кристаллизованных силикатов съемка продолжалась до тех пор, пока на рентгенограмме присутствовали интенсивные рефлексы.

Модуль упругости при изгибе определяли по ГОСТ 9550–81. Механические свойства при растяжении изготовленных образцов – по ГОСТ 11262–80. Испытания проводились на разрывной машине ИР 5040-5 в режиме одноосного растяжения при температуре 22°C. Скорость испытания образцов 25 мм/мин. Для каждой серии образцов проведено 5 параллельных испытаний.

Ударную вязкость по Шарпи определяли по ГОСТ 4647–80. За результат испытания принимали среднее арифметическое пяти параллельных определений.

Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГА) анализы проводились по ГОСТ 29127–91, ГОСТ 21553–76. Образцы исследовались на дериватографе Q 1500 D системы F. Paulik, D. Paulik, L. Erdey фирмы MOM в среде воздуха при скорости нагрева 10°C/мин.

Релаксационные свойства определяли по ГОСТ 20812–83. Испытания проводились на приборе для определения динамических механических свойств полимерных материалов «Релаксометр РМ-05» при скорости нагрева 2°C/мин.

Исследование реологических свойств полимерсиликатных композитов в текучем состоянии осуществлялось методами ротационной и капиллярной вискозиметрии. Показатель текучести расплава (ПТР) определялся согласно ГОСТ 11645–73, вязкость рассчитывали по значению ПТР, используя формулу  $0,5G\rho/\text{ПТР}$ , где  $G$  – масса груза,  $\rho$  – плотность расплава. Условия испытания: температура для полисульфонсиликатных композитов 325°C, капилляр 2 мм, нагрузка 21,19 Н.

Для расчета коэффициента термостабильности определяли показатель текучести расплава при 325°C, времени выдержки под давлением 10 мин (первая загрузка канала прибора – ПТР<sub>10</sub>) и 20 мин (вторая загрузка канала прибора – ПТР<sub>20</sub>).

Коэффициент термостабильности, округляя результат до двух десятичных знаков, рассчитывали по формуле:  $K = \text{ПТР}_{10}/\text{ПТР}_{20}$ .

Для оценки процессов взаимодействия наносиликата с полимерной матрицей проведен рентгеновский структурный дифракционный анализ исходного полисульфона, наносиликата и полимерсиликатных композитов на их основе, полученных различными способами. Данные этих исследований (дифрактограммы) представлены на рис. 1\*.

Для доказательства интеркаляции наносиликата используют изменение интенсивности и формы пиков, соответствующих исходным компонентам [9,10]. Дифрактограммы, характеризующие появление нанокомпозита, могут быть представлены различными кривыми. Отсутствие на дифрактограмме базальных рефлексов, соответствующих наносиликату, говорит о том, что его слои либо значительно удалены друг от друга, либо полностью эксфолиированы в полимере [11].

Появление на дифрактограмме новых пиков, не соответствующих характерным пикам наносиликата, может свидетельствовать об образовании новой полимерсиликатной структуры.

---

\* Съемку дифрактограмм в интервале углов дифракции  $2\theta$  от 2 до 20 град проводила П.Л. Журавлева (ВИАМ).

На рис. 1, *а* приведены дифрактограммы модифицированного наносиликата ОМ-ММТ, полисульфона и полимерсиликатного композита, полученного экструзионным смешением. Картина рассеяния в случае ОМ-ММТ содержит ярко выраженные базальные рефлексы (пики), отвечающие слоевой периодичности. На рис. 1, *а* видно, что для ОМ-ММТ наблюдается характерный пик в области  $2\theta \approx 3,98$  град, что соответствует величине межслоевого расстояния  $d=3,208$  нм. Исследованиями, проведенными при малых углах рассеяния, установлено, что в полимерсиликатном композите этот характерный для наносиликата пик исчезает. Вместе с тем обнаружено появление нового пика, находящегося при  $2\theta \approx 6,5$  град ( $d=1,436$  нм). Наличие пика говорит о присутствии в системе упорядоченных силикатных слоев. Очевидно, в композиции наносиликат остается в виде пакетов с внедренным в его галереи полисульфоном. Таким образом, несмотря на уменьшение межслоевого расстояния, в результате экструзионного смешения наносиликата с полисульфоном образуется интеркалированный нанокompозит.

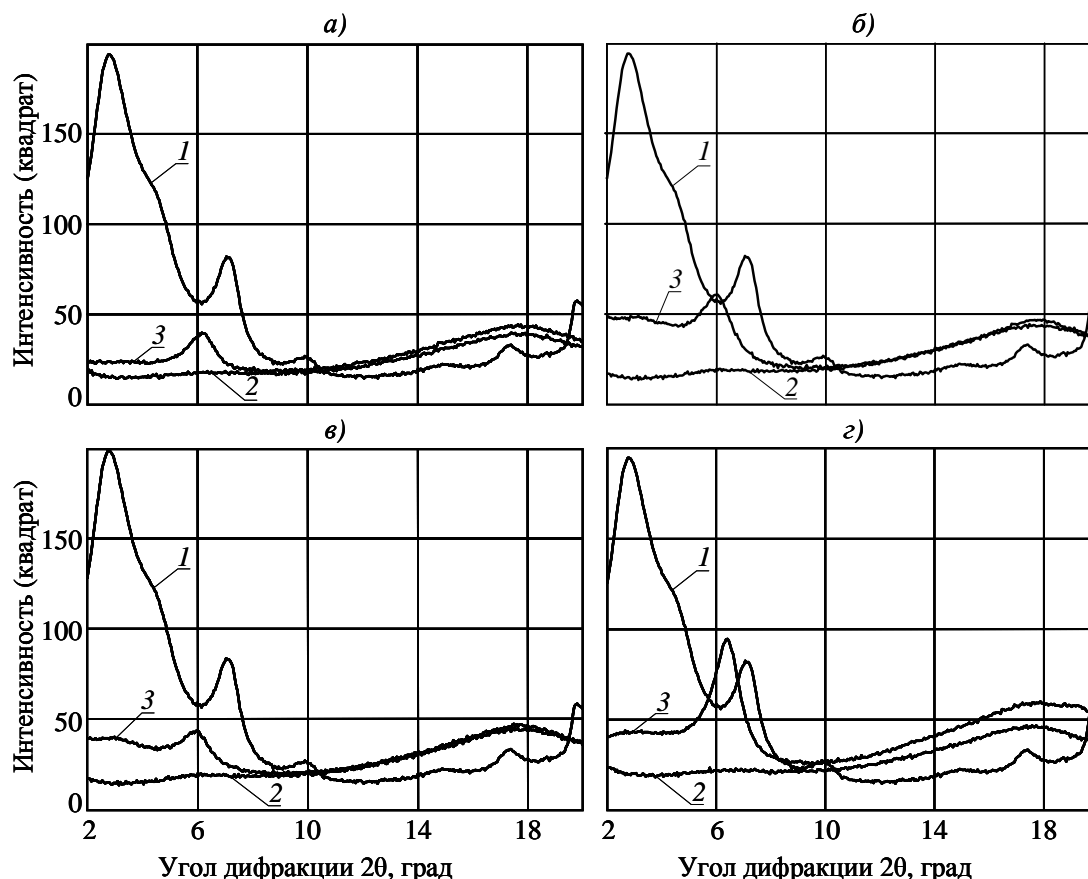


Рис. 1. Дифрактограммы наносиликата ОМ-ММТ (1), исходного полисульфона (2) и полимерсиликатных композитов на их основе (содержание ОМ-ММТ: 2,5%) (3), полученных различными способами: *а* – экструзионное смешение; *б* – трехкратное экструзионное смешение; *в* – воздействие ультразвукового поля с дальнейшим экструзионным смешением; *з* – экструзионное смешение с применением суперконцентрата наносиликата

Аналогичная картина наблюдается и для полимерсиликатных композитов, полученных другими способами смешения (рис. 1, *б–з*).

Исследованы основные свойства полимерсиликатных нанокompозитов на основе полисульфона, полученных различными способами (см. таблицу).

**Сравнительные характеристики полисульфона и полимерсиликатных нанокомпозитов на его основе (содержание наносиликата ОМ-ММТ: 2,5%), полученных различными способами**

Характеристики	Значения характеристик полимерсиликатных нанокомпозитов, полученных различными способами				
	Полисульфон (исходный)	Экструзионное смешение	Трехкратное экструзионное смешение	Воздействие ультразвукового поля с дальнейшим экструзионным смешением	Экструзионное смешение с применением суперконцентрата наносиликата
Предел текучести, МПа	76	80	75	73	81
Относительное удлинение при пределе текучести, %	12	12	12	12	13
Прочность при разрыве, МПа	54	61	58	57	62
Модуль упругости при изгибе, ГПа	2,6	3,1	3,0	2,9	3,1
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	100	104	103	102	104
Температура, °С*, соответствующая динамическому модулю сдвига 654 МПа	100	155	140	148	160
Вязкость (logη) после выдержки 5/30 мин, Па·с	3,24/3,26	2,59/2,61	2,50/2,52	2,61/2,65	2,50/2,52
Показатель текучести расплава после выдержки 5/30 мин, г/10 мин	6,98/7,36	8,38/8,83	8,40/8,85	8,30/8,80	8,40/8,85
Коэффициент термостабильности	0,95	0,95	0,92	0,90	0,95
Температура стеклования, °С	185	180	172	178	190
Температура начала деструкции, °С	460	475	470	470	480

\*Определение характеристики предложено авторами: 654 МПа – значение динамического модуля сдвига, соответствующее температуре 100°С для полисульфона (исходного).

Анализ характеристик показал, что повышения свойств удается добиться, используя различные способы получения. Однако лучшими и наиболее стабильными свойствами обладает нанокомпозит, полученный способом экструзионного смешения с применением суперконцентрата наносиликата.

Анализ прочностных свойств при растяжении показал, что предел текучести полисульфона при модификации его наносиликатом способом экструзионного смешения и экструзионного смешения с применением суперконцентрата наносиликата повышается на 5–7%. Это свидетельствует об упрочнении композита и, следовательно, о хорошем совмещении матрицы с модификатором. В работах [11–13] показано, что если предел текучести композита на основе полимера больше предела текучести самого полимера, то это говорит о сильном адгезионном взаимодействии матрицы с модификатором, превышающем когезионную прочность матрицы. Очевидно, в полученных полимерсиликатных нанокомпозитах присутствует именно такое взаимодействие. В случае полимерсиликатных нанокомпозитов, полученных способами трехкратного экструзионного смешения или воздействия ультразвукового поля с дальнейшим экструзионным смешением увеличения предела текучести не наблюдалось. Прочность при разрыве у всех нанокомпозитов увеличивается незначительно. Относительное удлинение по-

лимерсиликатных нанокомпозитов находится на уровне исходного полисульфона. Это очень важная особенность наносиликатов, так как введение в полимер любого другого неорганического наполнителя приводит к повышению его хрупкости.

Модуль упругости является интегральной характеристикой, дающей представление, прежде всего, о жесткости конструкционного материала. Модуль упругости полисульфона возрастает при модификации его наносиликатом, что связано с сопротивлением самого наносиликата. Модуль упругости увеличивается, благодаря ориентированным полимерным цепям между слоями наносиликата.

Ударная вязкость характеризует способность материалов сопротивляться нагрузкам, приложенным с большой скоростью. Установлено, что ударная вязкость в полимерсиликатных нанокомпозитах незначительно возрастает.

Динамический модуль сдвига характеризует величину энергии, получаемой и отдаваемой единицей объема за период колебания. Оценка релаксационных свойств показала, что прочностные характеристики при сдвиге у всех полимерсиликатных нанокомпозитов повышаются. Больше всего – на 20% по сравнению с исходным полисульфоном – увеличивается динамический модуль сдвига для композита, полученного экструзионным смешением с применением суперконцентрата наносиликата (рис. 2). Это говорит о возможности увеличения продолжительности эксплуатации материала в диапазоне рабочих температур или о повышении верхнего предела рабочих температур.

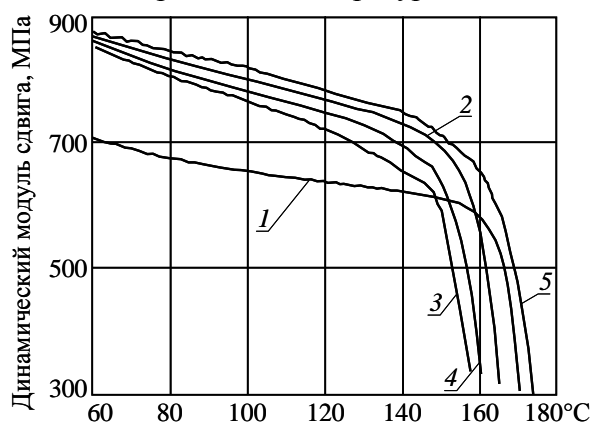


Рис. 2. Динамический механический модуль сдвига исходного полисульфона (1) и полимерсиликатных нанокомпозитов на его основе, модифицированных 2,5% наносиликата ОМ-ММТ, полученных различными способами: экструзионное смешение (2), трехкратное экструзионное смешение (3), воздействие ультразвукового поля с дальнейшим экструзионным смешением (4), экструзионное смешение с применением суперконцентрата наносиликата (5)

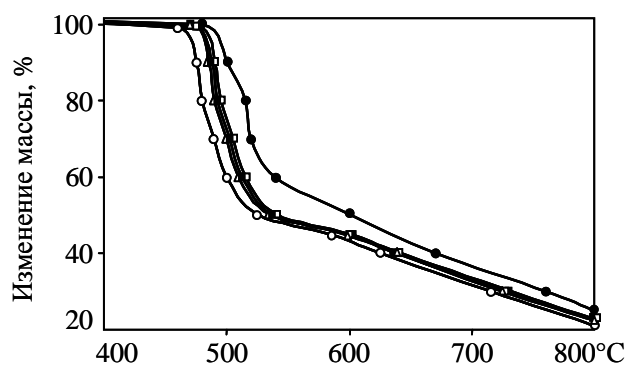


Рис. 3. Термогравиметрический анализ полисульфона (исходного – о) и полимерсиликатных нанокомпозитов на его основе, модифицированных 2,5% наносиликата ОМ-ММТ, полученных различными способами: ■ – экструзионное смешение; △ – трехкратное экструзионное смешение; □ – воздействие ультразвукового поля с дальнейшим экструзионным смешением; ● – экструзионное смешение с применением суперконцентрата наносиликата

Температура стеклования полисульфона при модификации его наносиликатом увеличивается. Это можно объяснить следующими факторами [4–6]. Небольшие концентрации наносиликата хорошо диспергируются в свободном объеме полимера. Полимер проникает в галереи наносиликата, и подвижность сегментов полимерной цепи ограничивается из-за ее заблокированности между слоями наносиликата. В свою очередь, ограничение подвижности полимерной цепи отражается на изменении ее вращательной и поступательной подвижности [9]. Увеличение температуры стеклования может позволить использовать полимерсиликатный нанокомпозит при температурах более высоких, чем рабочие температуры исходного полисульфона.

Исследование реологических свойств показало, что при модификации полисульфона наносиликатом показатель текучести расплава повышается на 19–20%. Определено также, что все полимерсиликатные нанокомпозиты оказались термостабильными.

Термостабильность полимерсиликатных нанокомпозитов изучали также при помощи термогравиметрического анализа. Для этого определяли величину потерь массы в зависимости от температуры (рис. 3). Основными являлись значения температуры, соответствующей началу деструкции, 10%- и 50%-ной потери массы. Кроме того, сравнивали показатели максимальной скорости потерь массы.

В результате термоанализа установлено, что температура начала деструкции при модификации полисульфона наносиликатом повысилась на 15–20°C. Коксовый остаток при 600 и 800°C в полимерсиликатных нанокомпозитах увеличился по сравнению с исходным полисульфоном. Это происходит потому, что цепочка полимера интеркалируется в галереи наносиликата и образует большое количество межмолекулярных связей между полимером и наносиликатом. Из-за этого она совершает меньшие колебательные движения при нагревании [17]. Наносиликат, в свою очередь, обладает хорошей термостабильностью. Он создает эффект тепловой изоляции и барьерный эффект по отношению к летучим продуктам, образующимся в результате деструкции [18–20]. Вопрос улучшения термостабильности свойств полимера путем модификации его наносиликатом изучался также в работах [21, 22].

Таким образом, в процессе исследования установлено, что модифицирование полисульфона слоистым наносиликатом улучшает его свойства: повышает прочностные и эксплуатационные характеристики, термостабильность.

Анализ свойств полученных материалов определил, что лучшими и наиболее стабильными показателями обладает полимерсиликатный нанокомпозит, полученный экструзионным смешением с применением суперконцентрата наносиликата.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Chang J.-H., An Y.U., Kim S.J., Im S. //Polymer. 2003. V. 44. P. 5655–5661.
2. Chang J.-H., Kim S.J., Joo Y.L., Im S. //Polymer. 2004. V. 45. P. 919–926.
3. Сергеев Г.Б. Нанохимия.– М.: МГУ. 2003.
4. Pinnavaia T.J., Beall G.W. Polymer-Clay Nanocomposites. New York: Wiley. 2000.
5. Уоррел У. Глины и керамическое сырье.– М.: Мир. 1975. 591 с.
6. Delozier D.M., Orwoll R.A., Cahoon J.F., Ladislaw J.S., Smith J.G., Connell J.W. //Polymer. 2003. V. 44. P. 2231–2241.
7. Shen Y.-H. //Chemosphere. 2001. V. 44. P. 989–995.
8. Delozier D.M., Orwoll R.A., Cahoon J.F., Johnston N.J., Smith J.G., Connell J.W. //Polymer. 2002. V. 43. P. 813–822.
9. Зайков Г.Е., Ломакин С.М. Полимерные нанокомпозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов. /Химическая и биологическая кинетика. Новые горизонты. Т. 1. Химическая кинетика.– М.: Химия. 2005. С. 37–71.
10. Burnside S.D., Giannelis E.P. //Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 1596.
11. Иванюк А.В., Герасин В.А., Ребров А.В., Павелко Р.Г., Антипов Е.М. Эксфолиированные нанокомпозиты глина-полиэтилен, полученные полимеризацией in situ. Синтез, структура, свойства //Инженерно-физический журнал. 2005. Т. 78. №5. С. 87–92.
12. Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А., Давыдов Э.М. Нанокомпозитные полимерные материалы на основе органоглин //Пластические массы. 2004. №12. С. 45–50.
13. Дубникова И.Л., Ошмян В.Г. Влияние размера включений на межфазное расслоение и предел текучести наполненных пластичных полимеров //ВМС. Сер. А. 1998. Т. 40. №9. С. 1481–1492.
14. Xu H., Kuo S.W., Lee J.S., Chang F.C. //Macromolecules. 2002. V. 35. P. 8788.
15. Mather P.T., Jeon H.G., Romo-Uribe A., Haddad T.S., Lichtenhan J.D. //Macromolecules. 1996. V. 29. P. 7302.
16. Hsu S.L.C., Chang K.C. //Polymer. 2002. V. 43. P. 4097.

17. Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А., Давыдов Э.М. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглин с повышенной огнестойкостью //Пластические массы. 2005. №4. С. 36–43.
18. Chang J.H., Seo B.S., Hwang D.H. //Polymer. 2002. V. 43. P. 2969.
19. Yano K., Usuki A., Okada A. //Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1997. V. 35. P. 2289.
20. Fornes T.D., Yoon P.J., Hunter D.L., Keskkula H., Paul D.R. //Polymer. 2003. V. 43. P. 5915.
21. Wen J., Wikes G.L. //Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 1667.
22. Zhu Z.K., Yang Y., Yin J., Wang X., Ke Y., Qi Z.. //Appl. Polym. Sci. 1999. V. 3. P. 2063.

### СПИСОК АВТОРОВ

	Должность	
Бакрадзе Михаил Михайлович	Заместитель начальника лаборатории	Контактные телефоны 8-499-261-86-77 8-499-263-87-25  E-mail: admin@viam.ru
Бейдер Эдуард Яковлевич	Начальник лаборатории	
Волкова Татьяна Сергеевна	Ведущий инженер	
Гуляев Иван Николаевич	Ведущий инженер-технолог	
Гуняев Георгий Михайлович	Советник Генерального директора	
Кашапов Олег Салаватович	Ведущий инженер	
Ломберг Борис Самуилович	Главный научный сотрудник	
Ночовная Надежда Алексеевна	Начальник лаборатории	
Овсепян Сергей Вячеславович	Начальник лаборатории	
Павлова Тамара Васильевна	Ведущий инженер	
Сиваков Дмитрий Васильевич	Начальник сектора	

#### РЕДАКЦИЯ

Е.А. Аграфенина, А.А. Безрукова, Л.Д. Гренадер,  
 М.С. Закржевская, М.В. Савина, И.С. Туманова  
 Тел. редакции (499) 263-87-18, 263-85-60

Подписано в печать 200 г.  
 Формат 60×90 1/8 Бумага типографская  
 Объем 4,0 усл. п. л.  
 Отпечатано в ФГУП «ВИАМ»  
 Тираж 500 экз. Заказ №