

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДНЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ И МАГНИЕВО-СИЛИКАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ СО СТРУКТУРОЙ МОНТМОРИЛЛОНИТА

© О.Ю.Голубева, В.Е.Юдин, А.Л.Диденко, В.М.Светличный, В.В.Гусаров

Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург
Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

По расплавной технологии получены наноконпозиты на основе термопластичного полиимида поли[4,4'-бис(4"-N-феноксид)-дифенилсульфон]имид 1,3-бис(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола и синтетических магниево-силикатных наночастиц со структурой монтмориллонита. Проведена эффективная модификация поверхности исходных наночастиц (аминоэтиламинометил)-фенэтилтриметоксисиланом.

В настоящее время одним из наиболее эффективных методов разработки новых типов полимерных материалов становится создание гибридных полимер-неорганических наноконпозитов, т.е. полимерных гетерофазных материалов, где размер неорганической фазы не превышает 100 нм. Важно при этом отметить, что формирующиеся в результате такого объединения на молекулярном и надмолекулярном уровне органической (полимер) и неорганической (наночастица) составляющих полимерные материалы представляют собой, как отмечается в большом числе экспериментов [1, 2], абсолютно новые полимерные системы, не являющиеся простой «суммой» составляющих их компонентов. Известно [3–8], что при использовании в качестве наполнителей слоистых силикатов наблюдается существенное улучшение ряда характеристик полимерных материалов, а именно повышение прочности и вязкости разрушения, снижение коэффициента линейного термического расширения, повышение тепло- и термостойкости, уменьшение газопроницаемости и др.

Полиимиды (ПИ) относятся к классу высокотермостойких полимеров, широко применяемых в различных областях техники, например в электротехнике и электронике. Полимер-неорганические наноконпозиты на основе ПИ термопластов с использованием природного слоистого силиката монтмориллонита были получены и изучены рядом авторов [9–12]. Так, синтезированы ПИ наноконпозиты с использованием природного монтмориллонита, модифицированного различными органическими соединениями [11, 12], которые обладали улучшенными барьерными и механическими характеристиками по сравнению с ненаполненными ПИ. В то же время использование природных монтмориллонитов в качестве наполнителей при получении композитных материалов имеет ряд недостатков, связанных с неоднородностью химического, фазового и дисперсионного состава наполнителей [13–15]. Устранить эти недо-

статки позволяет использование синтетических наночастиц.

Слоистые силикаты обладают большой склонностью к изоморфным замещениям атомов в структуре, что позволяет проводить направленный синтез наночастиц заданного состава. Выбор состава и размеров может определяться целями дальнейшего использования таких наночастиц. Использование синтетических частиц с определенными характеристиками даст возможность получать полимерные композитные материалы с заданными новыми свойствами.

Целью настоящей работы было получение и исследование механических характеристик наноконпозитов на основе полиимидных термопластов и синтетического магниево-силикатного монтмориллонита (ММТ-Mg), полученного в гидротермальных условиях [13].

Экспериментальная часть

Для получения композитных материалов на основе полиимидных матриц в качестве наполнителя использовали синтетический магниево-силикатный монтмориллонит. Синтез монтмориллонита проводили в гидротермальных условиях. Условия синтеза подробно описаны в работе [13]. Полученные частицы имели размер около 50 нм и отвечали общей формуле магниево-силикатного монтмориллонита $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ (аналог природного сапонита).

С целью гидрофобизации поверхности наночастиц монтмориллонита (ММТ-Mg) и повышения ее сродства к полимерным материалам была проведена модификация его поверхности (аминоэтиламинометил)-фенэтил-триметоксисиланом (силан). Частицы ММТ-Mg в количестве 1 г предварительно диспергировали в 50 мл этанола с помощью ультразвуковой ванны (частота 20 кГц) в течение 1 ч. Далее к дисперсии наночастиц ММТ-Mg в этаноле добавляли 0.2 мл силана и продолжали диспергирование на-

ночастиц еще в течение 10 мин. Полученную взвесь наночастиц в растворе этанола с силианом центрифугировали и после выпадения наночастиц на дно пробирки их дополнительно промывали этанолом в течение 30 мин от остатков не прореагировавшего с ММТ-Mg силиана и повторно центрифугировали. Таким образом обработанные силианом наночастицы ММТ-Mg окончательно сушили от остатков этанола под вакуумом при 60°C в течение 5 ч.

Эффективность обработки поверхности наночастиц ММТ-Mg силианом контролировали по данным рентгеновской дифрактометрии на приборе MiRoMax007 (Rigaku Denki Co. Ltd). Увеличение базального пространства между кремнекислородными слоями в ММТ-Mg после обработки их силианом определяли по сдвигу рефлекса (001) в сторону меньших углов θ . Соответствующее межслоевое расстояние d между

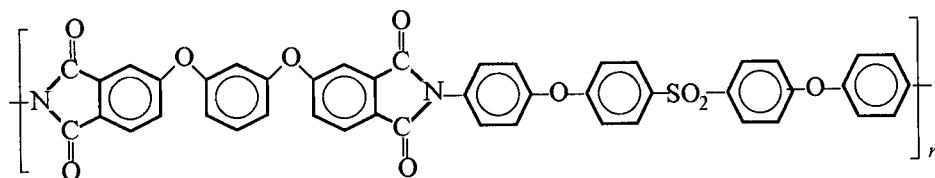
слоями в ММТ-Mg определяли с помощью уравнения Брэгга:

$$d = \lambda / 2 \sin \theta,$$

где $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ – длина волны излучения $\text{Cu}_{K\alpha}$.

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов ММТ-Mg до и после обработки их силианом осуществляли на приборе Perkin-Elmer 7 в атмосфере азота. Навески образцов составляли 5–10 мг, скорость подъема температуры – 10 град·мин⁻¹.

В качестве полимерной матрицы композиционного материала был использован полиимид – поли[4,4'-бис(4"-N-фенокси)-дифенилсульфон]имид 1,3-бис(3',4'-дихарбоксифенокси)бензола (ПИ Р-СОД) [13] строения:



Для получения смеси Р-СОД + 10 мас% ММТ-Mg/Силиан использовали микрокомпаундер НААКЕ Mini-Lab, который позволяет совмещать небольшое количество (5 г) полимера в расплаве с 0.5 г порошка ММТ-Mg/Силиан. Совмещение в расплаве проводили при температуре 340°C в течение 20 мин, скорость вращения шнеков – 100 об·мин⁻¹.

Блочные образцы для механических испытаний получали как из ненаполненного полиимида Р-СОД, так и из смеси Р-СОД + 10 мас% ММТ-Mg/Силиан с помощью микроинжектора (DACA Instruments). Температура расплава – 360, пресс-формы – 90°C, давление инъекции 100 атм.

Механические свойства (прочность при изгибе σ , модуль Юнга при изгибе E и деформацию до разрушения при изгибе ϵ) блочных образцов полиимида Р-СОД и наноккомпозитов на его основе определяли с помощью разрывной машины 1958У-10-1 (Россия). Образцы полиимида и наноккомпозита для механических испытаний представляли собой пластинки со следующими размерами: толщина 1 мм, ширина 5 мм, базовая длина 20 мм. Испытания блочных образцов на изгиб проводили при комнатной температуре в режиме активного нагружения со скоростью $10^{-3} \text{ м·мин}^{-1}$. Модуль Юнга при сдвиге G' блочных образцов наноккомпозитов определяли с помощью крутильного маятника МК-002 (разработка ИВС РАН) в режиме свободнотухающих крутильных колебаний (частота колебаний около 0.5 Гц) при комнатной температуре.

Модификация поверхности слоистых силикатов является важным этапом процесса получения наноккомпозитов на их основе. Обработка силикатов органическими соединениями приводит к гидрофобизации их поверхности, лучшей совместимости наночастиц с полимерной матрицей, а также к увеличению межслоевого пространства для облегчения процесса эксфолиации силикатного наполнителя в полимерной матрице [1, 2]. Большое значение в этом процессе играют обменные катионы (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}), располагающиеся между кремнекислородными слоями, поскольку основной процесс, протекающий при взаимодействии органических соединений со слоистыми силикатами, – это обменная адсорбция. Высокие величины катионо-обменной емкости определяют легкость и качество модификации поверхности глинистых минералов. Величина катионо-обменной емкости в свою очередь определяется составом и структурой слоистого соединения. Изоморфные замещения атомов кремния на алюминий в тетраэдрической и алюминия на магний, железо и другие элементы в октаэдрической координации приводят к освобождению отрицательного заряда на поверхности и повышают катионо-обменную способность слоистого силиката.

При отсутствии изоморфных замещений в структуре, как в случае используемого в данной работе ММТ-Mg, поверхности частиц по кристаллохимическому строению следует считать электронейтральными, а величина емкости катионного обмена долж-

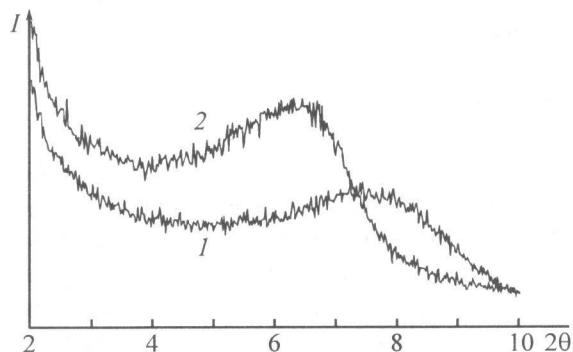


Рис. 1. Дифрактограммы образцов исходного ММТ-Mg (1) и модифицированного силианом (2).
I – интенсивность, 2θ – угол Брэгга (град).

на быть близка к нулю. С этой точки зрения состав используемого в работе монтмориллонита не является оптимальным. Однако синтезированный монтмориллонит обладает адсорбционной способностью, достаточной для проведения эффективной модификации его поверхности органическими соединениями. Это связано с тем, что помимо обменных катионов на поверхности слоистых силикатов существует большой набор активных центров адсорбции различной природы [16, 17]. Помимо обменных катионов и координационно-ненасыщенных ионов магния и алюминия это могут быть также одинарные и парные OH-группы при атомах кремния, ненасыщенные атомы кислорода на границе тетраэдрических и октаэдрических слоев, нескомпенсированные связи на поверхности скола и др. [17].

На рис. 1 представлены дифрактограммы исходного ММТ-Mg и ММТ-Mg, обработанного силианом. Результаты рентгеновской дифрактометрии показали, что рефлекс в области углов $2\theta=7.55^\circ$ ($d_{001}=11.7 \text{ \AA}$), характеризующий базальное пространство между кремнекислородными слоями в исходном образце монтмориллонита, после обработки его силианом сместился в область меньших углов (рис. 1). Положение рефлекса на дифрактограмме модифицированного монтмориллонита в области углов $2\theta=6.31^\circ$ соответствует увеличению межслоевого расстояния до 13.8 \AA . Таким образом, в ходе обработки исходных наночастиц силианом удалось достичь увеличения межслоевого расстояния, что свидетельствует о получении органо-неорганического гибридного материала.

Как показывают данные термогравиметрического анализа (ТГА) (рис. 2), обработанные силианом об-

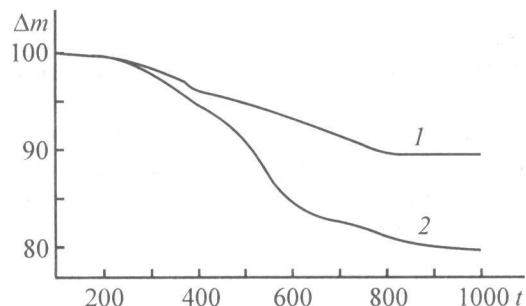


Рис. 2. Кривые ТГА образцов исходного ММТ-Mg (1) и модифицированного силианом (2).
 Δm – потери массы (%), t – температура ($^\circ\text{C}$).

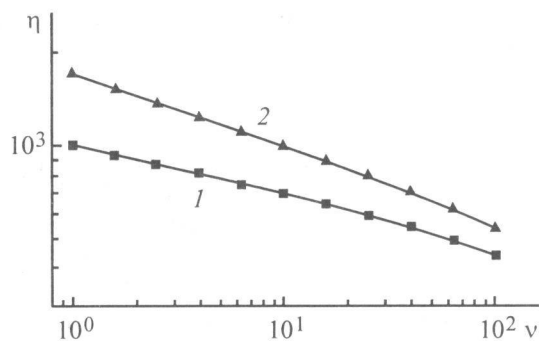


Рис. 3. Зависимость вязкости η (Па·с) расплава от частоты ν ($\text{рад}\cdot\text{с}^{-1}$) для ПИ Р-СОД (1) и нанокompозита на основе ПИ Р-СОД с добавкой 10 мас% ММТ-Mg/силиан (2).

Температура опыта 360°C , амплитуда деформации 1%.

разцы ММТ-Mg обладают достаточно высокой термостойкостью – интенсивные потери массы при их нагреве начинаются в области $230\text{--}250^\circ\text{C}$, что позволяет использовать их для модификации термостойких полиимидных матриц. Следует отметить, что обычно низкая термостойкость алифатических аминов, наиболее часто используемых для модификации поверхности слоистых силикатов [3–8], является основным недостатком, препятствующим их использованию для получения нанокompозитов на основе полиимида.

Совмещение обработанных силианом наночастиц ММТ-Mg с полиимидной матрицей Р-СОД в микрокомпаундере НААКЕ MiniLab не приводит к сильному увеличению вязкости расплава полиимида при 360°C (рис. 3). Так, наполнение ПИ Р-СОД наночастицами ММТ-Mg/силиан в количестве 10 мас% приводит к увеличению вязкости расплава ПИ Р-СОД примерно в 1.5 раза, что позволяет получать каче-

Механические свойства образцов полиимидных термопластов и нанокмозита, полученного на основе ПИ Р-СОД и наночастиц синтетического ММТ-Mg, модифицированного силаном*

Образец	σ_f , МПа	E_f , ГПа	ε_f , %	G' , ГПа
ULTEM-1000	180±3	2.7	>10	1.4
Р-СОД	170±4	2.3	>10	1.3
Р-СОД+10 мас% ММТ-Mg/силан	195.±7	3.2	5	1.8

* σ_f – прочность при изгибе, E_f – модуль упругости при изгибе, χ_f – разрывная деформация при изгибе, G' – модуль упругости при сдвиге.

ственные образцы нанокмозита с использованием микроинжектора DАСА без повышения температуры расплава или температуры пресс-формы. Незначительное увеличение вязкости расплава можно, вероятно, объяснить малыми размерами (50 нм) частиц ММТ-Mg. Это обстоятельство может выгодным образом отличать частицы ММТ-Mg от частиц природного ММТ, имеющих размеры более 100 нм, введение которых в матрицу термопластичного полимера, как правило, сопровождается повышением вязкости расплава этого полимера [4, 5]. Повышение вязкости усложняет процедуру переработки таких нанокмозитов в изделие по расплавной технологии.

В таблице приведены механические характеристики образцов полиимидных термопластов и нанокмозита на основе Р-СОД и модифицированных силаном наночастиц ММТ-Mg. Введение в ПИ матрицу Р-СОД частиц ММТ-Mg/силан в количестве 10 мас% приводит к росту прочности при изгибе σ_f (от 170 до 195 МПа) и особенно заметному росту модулю упругости при изгибе E_f (от 2.3 до 3.2 ГПа), а также при сдвиге G' (от 1.3 до 1.8 ГПа). Такое увеличение прочности и жесткости полиимида свидетельствует об армирующем эффекте наночастиц ММТ-Mg в силу анизотропной формы пластин и их прочной связи с матрицей Р-СОД. В таблице приведены также сравнительные характеристики термопластичного полиэфиримида ULTEM-1000 (GE, США), аналогичные образцы которого были получены также по расплавной технологии с использованием микроинжектора DАСА. Прочностные и упругие характеристики коммерческого продукта ULTEM-1000 несколько выше, чем аналогичные характеристики ПИ термопласта Р-СОД, но тем не менее уступают характеристикам нанокмозита Р-СОД+10 мас% ММТ-Mg/силан. Некоторое снижение деформации до разрушения при изгибе нанокмозита может

быть связано с недостаточно равномерным распределением наночастиц ММТ-Mg в матрице Р-СОД и существованием агрегатов частиц субмикрометровых размеров, которые могут инициировать формирование «критических» трещин в объеме материала.

Выводы

1. Проведена модификация (аминоэтиламинотриметил-фенэтилтриметоксисиланом поверхности магниевосиликатных наночастиц со структурой монтмориллонита. Показано, что обработка этих наночастиц силаном приводит к увеличению базального пространства между кремнекислородными слоями от 11.7 до 13.8 Å. Это свидетельствует об эффективности проведенной модификации поверхности.
2. Получены нанокмозиты на основе полиимидного термопласта пол[4,4'-бис(4'-N-феноксидифенилсульфон)имид 1,3-бис(3',4'-дикарбоксифеноксидифенил)бензола и модифицированных силаном магниевосиликатных наночастиц.
3. Установлено, что введение в полиимидную матрицу 10 мас% поверхностно модифицированных магниевосиликатных наночастиц сопровождается незначительным (примерно на 15%) повышением прочности нанокмозита и более существенным (в 1.4 раза) увеличением его модулей упругости при сдвиге и при изгибе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 06-08-00202-а и 04-03-81005-Бел2004-а), гранта для молодых кандидатов наук Санкт-Петербурга (PD06-1.3-26) и гранта Санкт-Петербургского научного центра РАН.

Список литературы

- [1] Zeng Q.H., Yu A.B., Lu G.Q. et al. // J. Nanosci. a. Nanotechnol. 2005. V. 5. P. 1574–1592.
- [2] Ray S.S., Okamoto M. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 1539–1641.
- [3] Abdalla M.O., Dean D.D., Campbell S. // Polymer. 2002. V. 43. P. 5887–5893.
- [4] Wang Z.M., Chung T.C., Gilman J.W. et al. // J. Polymer Sci. 2002. V. 41. P. 3173–3187.
- [5] Manias E., Touny L., Strawhecker K. et al. // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 3516–3523.
- [6] Strawhecker K.E., Manias E. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 2943–2949.
- [7] Huang J., Zhu Z., Yin J. et al. // Polymer. 2001. V. 43. P. 873–877.
- [8] Brune D., Bicerano J. // Polymer. 2002. V. 43. P. 369–387.
- [9] Tyan H., Wu C., Wei K. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. P. 1742–1747.
- [10] Delozier D.M., Orwoll R.A., Cahoon J.F. et al. // Polymer.

2002. V. 43. P. 813–822.
- [11] *Tyan H., Leu C., Wei K.* // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 222–226.
- [12] *Tyan H., Wei K., Hsieh T.* // J. Polym. Sci. 2000. V. 38. P. 2873–2878.
- [13] *Голубева О.Ю., Корыткова Э.Н., Гусаров В.В.* // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 1. С. 26–33.
- [14] *Corrado K. A.* // Appl. Clay Sci. 2000. V. 17. P. 1–23.
- [15] *Yudin V.E., Divoux G.M., Otaigbe J.U. et al.* // Polymer. 2005. V. 46. P. 10866–10872.
- [16] *Арипов Э.А., Агзамходжаев А.А.* Активные центры монтмориллонита и хемосорбция. Ташкент: ФАН, 1983. 164 с.
- [17] *Комаров В.С.* Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. Минск: Наука и техника, 1970. 320 с.
-