

УДК 66.0

Г.И. Шайдурова, А.В. Малышева**G.I. Shaidurova, A.V. Malysheva**Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

Perm National Research Polytechnic University

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РЕАЛИЗАЦИИ
НАНОСТРУКТУР В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ****ANALYTICAL RESEARCH ON THE IMPLEMENTATION
OF NANOSTRUCTURES IN POLYMER COMPOSITIONS**

Рассмотрены уникальные характеристики и особенности наноструктурированных материалов. Описаны результаты их внедрения. Представлены технологии и методы получения и обработки перспективных конструкционных наноматериалов. Указаны факторы, влияющие на свойства полимерных композиционных материалов в процессе их получения. Перечислены основные виды полимерных матриц и наноразмерных наполнителей композиционных материалов. Отмечены некоторые виды и области применения нанокompозитов.

Ключевые слова: наноструктуры, композиты, углеродные нанотрубки, полимер, волокна, методы получения.

Considered a unique characteristics and features of nanostructured materials. The effects of their implementation. Technologies and methods of obtaining and processing of promising structural nanomaterials. The factors influencing the properties of polymeric composite materials in their production process. The main types of polymer matrices and nanosize fillers of composite materials. Some types and fields of application of nanocomposites.

Keywords: nanostructures, composites, carbon nanotubes, polymer fibers, and methods of preparation.

Композиционные материалы, представляющие собой гетерогенные системы, содержащие по крайней мере одну фазу с размером структурного элемента менее 100 нм называют нанокompозитными материалами. В основу создания нанокompозитов положено объединение в одном материале лучших свойств составляющих его компонентов, направленных на улучшение его физико-механических, химических, магнитных, высокотемпературных свойств, а также на стабилизацию наноструктуры при получении нанокompозита и в процессе его эксплуатации [1]. В настоящее время получены десятки нанокompозитов с высокими физико-механическими свойствами.

Новым направлением в создании полимерных композиционных материалов является нанополимерное материаловедение. Свойства композицион-

ных материалов не могут превосходить свойства отдельных его фаз или межфазных слоев. Для получения полимерных нанокомпозитов в качестве второй фазы используют наночастицы, при этом необходимо учитывать размеры и топологию поверхности этих частиц [2].

К основным видам полимерных матриц (связующих) относятся термопластичные (термопласты) и необратимые отверждающиеся (реактопласты) матрицы, которые являются полимерными реакционными системами. Выбор и соотношение исходных компонентов в процессах получения матриц на основе реактопластов зависят от вида и условий получения волокнистых полимерных композиционных материалов (ВПКМ), способа их термической обработки, возможности совместимости с определенными наполнителями.

Термопласты представляют собой линейные или разветвленные карбоцепные или гетероцепные полимеры, сополимеры и их смеси. Наиболее распространены термопласты на основе карбоцепных полимеров: полиэтилена высокой и низкой плотности (ПЭВП, ПЭНП), полипропилена (ПП), поливинилхлорида (ПВХ), полистирола, полиакрилатов и др. Они доступны, дешевы, но имеют невысокие термические характеристики.

Особое место среди карбоцепных полимеров занимают фторопласты, имеющие высокие показатели температуры плавления и термостойкости, химостойкости, негорючести, значительные антифрикционные свойства. В состав термопластов входят различные ароматические полимеры: поликарбонаты, ароматические полиамиды, ароматические полиэфиры, полисульфоны, полифениленоксиды, ароматические поликетоны и некоторые др. Они обладают высокой тепло- и термостойкостью, устойчивы к эксплуатационным воздействиям, однако сравнительно дороги и в ряде случаев трудно перерабатываются [3].

К реактопластам относятся материалы на основе жидких или твердых, способных при нагревании переходить в вязкотекучее состояние, реакционноспособных олигомеров, отверждаемых при повышенной температуре и/или в присутствии специально добавляемых в композицию веществ-отвердителей. При этом вследствие протекания химических реакций образуется сетчатая структура.

По виду реакционноспособных компонентов реактопласты подразделяют на следующие группы: фенопласты (на основе фенолформальдегидных смол); аминопласты; полиэфирные смолы; эпоксидные смолы, отверждаемые многофункциональными спиртами, аминами, карбоновыми кислотами. Часто для эпоксидных смол горячего отверждения используется триэтаноламинтитанат (ТЭАТ), а для смол холодного отверждения – полиэтиленполиамин (ПЭПА). Все виды матриц имеют свои особенности применения.

Фенольные и близкие к ним смолы выделяют вредные компоненты, особенно при повышенных температурах, поэтому их не рекомендуется исполь-

зовать для крупногабаритных изделий общехозяйственного назначения. Для таких изделий целесообразнее использовать меламиновые смолы, поскольку они не образуют заметного количества вредных выделений. Полиэфирные смолы также малотоксичны в отвержденном состоянии, но обладают наиболее низкими механическими и термическими свойствами.

Наибольшая прочность и высокая адгезия к армирующим волокнам среди реактопластов присущи эпоксидным смолам, поэтому их предпочтительно использовать для изготовления более нагруженных изделий. Они достаточно термостойки. При модификации этих смол фенольными связующими их показатели заметно улучшаются. Эпоксидные смолы относятся к весьма дорогим среди указанных реактопластов. Они могут выделять в небольших количествах токсичные вещества [3, 4]. В терморезистивных полимерах наночастицы и наноструктуры играют роль армирующих добавок, в термопластах – структурирующих добавок.

Существуют следующие виды наноразмерных наполнителей композитных наноматериалов [5]:

- углеродные нанотрубки и нановолокна, включая простые, двойные и многостеночные нанотрубки; простые и графитизированные нановолокна и вискеры, а также нанотрубки с привитыми слоями и функциональными группами;

- неорганические нанотрубки с составом: B_4C , BN , LaF_3 , SiC , TiS_2 , MoS_2 , ZrS_2 , их длина – 3–30 мкм, внешний диаметр – 25–100 нм, внутренний диаметр – 10–80 нм;

- короткие нановолокна и наностержни, в том числе металлические (Ag , Bi , In , Si), полупроводниковые (GaP , InP), нитридные (Si_3N_4) и оксидные (TiO_2);

- наночастицы сферической или нерегулярной формы, частицы металлов и сплавов, неметаллов (B , Si), частицы наноалмаза и графита (C), нитридов (AlN , BN , CrN , Si_3N_4 , TiN , ZrN), карбидов (B_4C , Mo_2C , SiC , TiC), боридов (TiB_2 , NbB_2), различных простых и сложных оксидов; размер частиц варьируется в пределах от 5–30 до 400–600 нм.

Полимерные нанокомпозиты [4]:

1. Металлополимеры (органонеорганические, со сфероидными включениями) – композиционные материалы, содержащие частицы металла в полимерной матрице. С уменьшением размеров частиц металла и полимера меняются свойства как исходных компонентов, так и композиционного материала. Изменение доли границ раздела позволяет менять свойства материала. Металлические наночастицы наполнителя приводят к реорганизации надмолекулярной структуры полимерной матрицы. На основе металлополимерных композитов уже производятся коммерческие продукты, например электропроводящие композиционные материалы для нагревательных панелей. Введение в полимерную матрицу металлических частиц с размерами, боль-

шими, чем расстояние между цепями, сшивками и кристаллическими блоками, приводит к нарушению структуры полимера и ухудшению свойств композита.

2. Полимерные композиты с керамическим наполнителем:

– Слоистые силикаты (органонеорганические, слоистые).

Нанокompозиты со слоистой структурой также создают на основе керамики и полимеров, но с использованием природных слоистых неорганических структур, таких как монтмориллонит или вермикулит, которые встречаются, например, в глинах. Слой монтмориллонита толщиной ≈ 1 нм в ходе реакции ионного обмена насыщают мономерным предшественником с активной концевой группой (бутадиеном, акрилонитрилом или эпоксидной смолой), а затем проводят полимеризацию. Новые полимерные нанокompозиты на основе слоистых силикатов, обладающие сорбционными и биоцидными свойствами, были разработаны для очистки и обеззараживания воды.

Наноматериалы с высокой степенью эксфолиации слоистых частиц обладают повышенными жесткостью, деформационной теплостойкостью и термостойкостью, улучшенными барьерными свойствами и повышенной огнестойкостью при низком содержании наполнителя [6].

– Керамические нанопорошки (органонеорганические, со сфероидными включениями).

3. Углеродные нанотрубки в качестве наполнителя.

Нанокompозиты на основе углерода получают по одностадийной технологии в результате одновременного формирования наночастиц углерода и связывающей их углеродной матрицы с образованием нанокompозита системы углерод – углерод в одном и том же реакторе (неорганический, со сфероидными включениями).

По прочностным показателям углеродный нанокompозит в 3 и более раз превосходит лучшие марки углеродных материалов традиционной технологии. Он хорошо обрабатывается механически. Высокая механическая прочность в сочетании с наноразмерными дискретными элементами структуры позволяет изготавливать из него детали сложной геометрической формы с острыми кромками, полированными до высокого класса чистоты поверхности.

Композиты, армированные углеродными нановолокнами (нановолокнистые) и фуллеренами (со сфероидными включениями), рассматриваются как перспективные материалы для работы в условиях ударных динамических воздействий, в частности для брони и бронезилетов.

В биокompозитах (органических, волокнистых) вместо синтетических наполнителей используются местные натуральные материалы, которые зачастую идут в отходы: опилки, целлюлоза, торф, волокна льна, конопли, древесины и т.д. Матрица – полимерная.

Добавление нанопорошков (подшихтовка) к обычным порошкам при производстве сталей и сплавов методами порошковой металлургии позволяет

снижать пористость изделий, улучшать комплекс механических свойств (неорганические, со сфероидными включениями).

Для получения композиционных полимерных наноматериалов используются как традиционные, так и нетрадиционные методы:

- смешение нанонаполнителя и порошкообразного полимера с последующим прессованием;

- введение наполнителя в расплавленный полимер (экструзионный метод);

- смешение дисперсии частиц наполнителя с раствором полимера с дальнейшим выпариванием растворителя;

- полимеризация (наполнитель диспергируется в мономере, а затем протекает полимеризация совместно с захваченными наночастицами);

- матричный синтез;

- коагулирование раствора полимера с введенным в него наполнителем путем изменения химического состава;

- электрохимический метод и др.

Несовместимость компонентов композита представляет собой основную проблему, которую надлежит преодолевать при создании новых композитных материалов. Тем не менее при получении композитных наноматериалов чрезвычайно важно контролировать в них степень диспергирования частиц наполнителя [7].

Создание новых технологий получения нанокompозитов, дающих возможность достижения равномерных глобулярных структур в полимерных матрицах, является на современном этапе актуальной задачей с реальными перспективами. При этом следует учитывать сохранение активности нанотрубок и нанопорошков, особенности и подходы к технологии их введения в полимерные матрицы (автономно или опосредованно), воспроизводимость получаемых результатов.

Список литературы

1. Veprek S., Argon A.S. Towards the understanding of the mechanical properties of superhard ultrahard nanocomposites // J. Vac. Sci. and Technol. – 2002.

2. Дисперсно-наполненные полимерные нанокompозиты: монография / Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков, О.В. Стоянов, А.М. Кочнев. – Казань: Изд-во Казан. нац. исслед. техн. ун-та, 2012. – 125 с.

3. Наноматериалы и нанотехнологии / В.М. Анищик, В.Е. Борисенко, С.А. Жданок, Н.К. Толочко, В.М. Федосюк. – Минск: Изд-во Беларус. гос. ун-та, 2008. – 375 с.

4. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. – М.: Академия, 2005. – 192 с.

5. Щурик А.Г. Искусственные углеродные материалы. – Пермь, 2009. – 342 с.

6. Активность наноструктур и проявление ее в нанореакторах полимерных матриц и в активных средах / В.И. Кодолов, Н.В. Хохряков, В.В. Тринеева, И.И. Благодатских // Хим. физика и мезоскопия. – 2008. – Т. 10, № 4. – С. 448–460.

7. Кодолов В.И., Тринеева В.В. Перспективы развития направления самоорганизации наносистем в полимерных материалах // ХФМ. – 2011. – Т. 13, № 3. – С. 363–375.

Получено 21.09.2016

Шайдурова Галина Ивановна – доктор технических наук, профессор кафедры «Механика композиционных материалов и конструкций», аэрокосмический факультет, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sgi615@iskra.perm.ru.

Мальшева Анастасия Владимировна – магистрант кафедры «Механика композиционных материалов и конструкций», аэрокосмический факультет, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: mav615@iskra.perm.ru