

УДК 541.64:532.5

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕР-АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ И ОЛИГОМЕРНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ МЕТОДОМ ОДНОСТАДИЙНОГО СМЕШЕНИЯ В РАСПЛАВЕ

© 2020 г. В. А. Герасин^{a,*}, М. А. Гусева^a, П. Д. Комаров^a, В. В. Куренков^a,
М. Е. Миняев^{a,b}, И. Э. Нифантьев^a

^a Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

^b Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 47, Россия

*e-mail: gerasin@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 18.12.2019 г.

После доработки 28.02.2020 г.

Принята к публикации 15.03.2020 г.

Новые олигомерные соединения, содержащие длинные алифатические цепи с полярными азотсодержащими концевыми группами, успешно применены в качестве модификаторов глины в одностадийном процессе получения полимер-алюмосиликатных нанокomпозитов. Представлены полимер-алюмосиликатные нанокomпозиты на основе полиэтилена средней плотности, имеющие в своем составе модификаторы различного химического строения (варьировались длина алифатической цепи модификатора и структура концевой полярной группы). Изучено влияние метода на структуру и физико-механические свойства композитов. Показано, что использование олигомерных модификаторов с длиной алифатической цепи 80–90 атомов углерода обеспечивает большее упрочнение композита. При этом на физико-механические характеристики композита значительно влияет длина алифатической цепи модификатора, а на структуру композита – строение концевой полярной группы модификатора.

DOI: 10.31857/S2308112020050077

ВВЕДЕНИЕ

Слоистый алюмосиликат монтмориллонит (ММТ) является эффективным и недорогим наполнителем для полимерных композитов [1–5]. Введение 1–10 мас. % монтмориллонита в полимерный материал в ряде случаев увеличивает прочность и модуль упругости композита, повышает термо- и огнестойкость, понижает проницаемость по газам и парам [1, 6, 7]. ММТ состоит из алюмосиликатных пластин толщиной ~1 нм и диаметром в десятки нанометров, которые сложены стопками в кристаллиты – “тактоиды”. Пластины несут отрицательный заряд, обусловленный изоморфным замещением в алюмосиликатном слое; этот отрицательный заряд компенсирован обменными катионами (чаще всего Na⁺ или Ca²⁺), адсорбированными в межслоевых пространствах и на поверхности тактоида ММТ [8, 9].

Будучи гидрофильным минералом, ММТ хорошо диспергируется только в полярных полимерах [6]. Для получения нанокomпозитов на основе слабополярных или неполярных полимеров (полиолефинов, полистирола и т.д.) необходима гид-

рофобизация ММТ путем формирования на его поверхности адсорбционных слоев – модификаторов (поверхностно-активных веществ различной природы). Наиболее распространенными модификаторами являются четвертичные аммониевые соли, содержащие одну или две алифатические цепи длиной 14–18 атомов углерода. Четвертичные аммониевые соли адсорбируются на поверхности ММТ по механизму ионного обмена.

Традиционная технология органомодификации ММТ – это многоступенчатый процесс, включающий в себя приготовление водной дисперсии природного монтмориллонита и раствора ПАВ, проведение адсорбции в суспензии и отделение органомодифицированного ММТ из нее, сушку и измельчение выделенной органоглины [8, 9]. Очевидные недостатки такой технологии – большие затраты энергии и воды; кроме того, при этом невозможно применение нерастворимых в воде (например, олигомерных) модификаторов.

При получении полимер-алюмосиликатных композитов на основе полиолефинов и других термопластов совмещение полимера и органо-

Таблица 1. Модификаторы для получения полимер-алюмосиликатных композитов

Название	Сокращение	Производитель	Формула	Число атомов углерода в цепи	M_n
Бромид цетилтриметиламмония	СТАВ	Acros Organics	$[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+\text{Me}_3]\text{Br}^-$	16	364
Хлорид ди(алкил)диметиламмония	2НТ ₂ М	Akzo Nobel	$[(\text{CH}_3)\text{HT}_2^*\text{N}]^+\text{Cl}^-$	14–18	576
Йодид (<i>n</i> -алкил)триэтиламмония	C30–NEt ₃ ⁺	ИНХС РАН	$[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{NEt}_3]^+\text{I}^-$	26–38 (среднее 32)	684**
Йодид (<i>n</i> -алкил)триэтиламмония	C80–NEt ₃ ⁺	ИНХС РАН	$[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{NEt}_3]^+\text{I}^-$	52–124 (среднее 82)	1380**
Йодид N-(1-алкилпиридин-4(1H)-илиден)-N-метилметанаммония	C40–DMAP ⁺	ИНХС РАН	$[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{-DMAP}]^+\text{I}^-$	32–44 (среднее 38)	784**
Йодид N-(1-алкилпиридин-4(1H)-илиден)-N-метилметанаммония	C90–DMAP ⁺	ИНХС РАН	$[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{-DMAP}]^+\text{I}^-$	56–134 (среднее 91)	1530**

*НТ – смесь алкильных групп гидрогенизированного таллового масла: 65% C₁₈H₃₇/30% C₁₆H₃₃ / 5% C₁₄H₂₉.

**Значения среднечисловой молекулярной массы для $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{NEt}_3]^+\text{I}^-$ и $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{-DMAP}]^+\text{I}^-$ рассчитаны на основе найденных значений M_n для распределений соответствующих катионов в масс-спектрах.

глины обычно проводят путем экструзионного смешения в расплаве [10–13]. Для таких материалов был предложен метод одностадийного получения композитов [14], позволяющий исключить операцию предварительной органомодификации ММТ в суспензии. Согласно этому методу полимер, ММТ и модификатор (в сухом виде или в виде концентрированного раствора) одновременно загружают в экструдер, и модификацию осуществляют непосредственно в ходе получения композита. При перемешивании расплава молекулы модификатора диффундируют к алюмосиликатной поверхности и адсорбируются на ней, в том числе проникая в межслоевое пространство ММТ. В данном случае применение одностадийного экструзионного метода позволяет значительно сократить затраты энергии на получение нанокompозитов. Экспериментально была подтверждена эффективность такого метода для композитов на основе различных термопластичных полимеров [15–17], однако при этом в основном использовали традиционные низкомолекулярные модификаторы.

В работах [18–20] проведен термодинамический расчет свободной энергии в тройной системе “полимер–модификатор–ММТ” для выявления факторов, влияющих на структуру формирующихся композитов. Было установлено, что увеличение длины углеводородной цепи модификатора способствует созданию термодинамически стабильного нанокompозита за счет понижения энтропийного барьера. Поэтому получение композитов с применением модификаторов, длина углеводородных цепей которых превышает 14–18 атомов углерода (как в традиционно применяемых для этой цели четвертичных аммониевых солях), представляет научный и практический интерес. Недавно в Институте нефтехимического

синтеза РАН были впервые синтезированы четвертичные аммониевые соли с длиной алифатической цепи свыше ста атомов углерода [21].

Цель настоящей работы – сравнительное исследование структуры и механических характеристик полимер-алюмосиликатных композитов, содержащих традиционные низкомолекулярные модификаторы и синтезированные олигомерные модификаторы с длиной углеводородной цепи от 30 до 90 атомов углерода. Из-за нерастворимости синтезированных олигомерных модификаторов в воде предварительно требовалось отработать методику одностадийного получения композитов на основе полиэтилена.

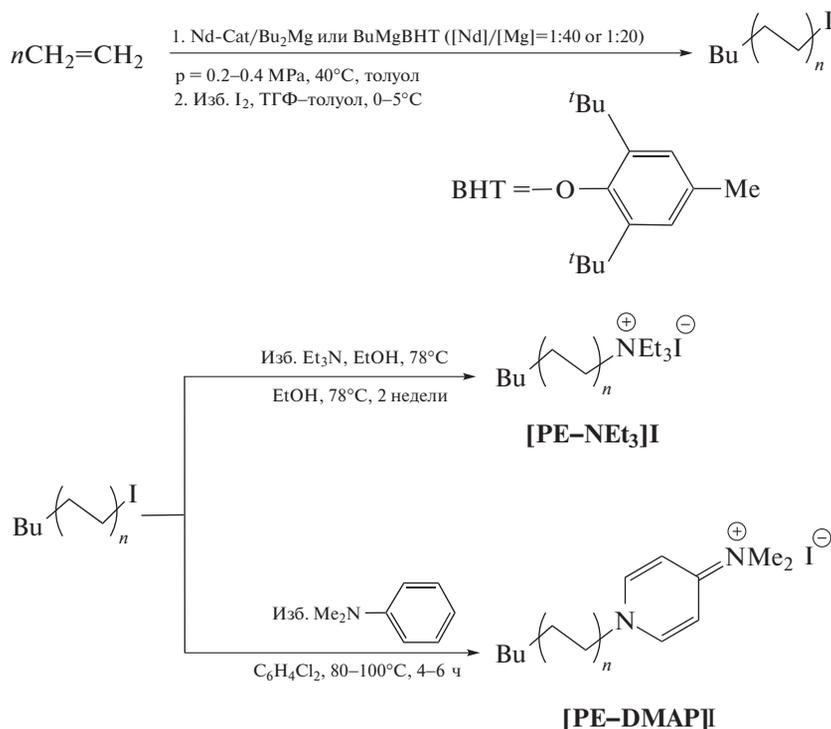
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами служили матричный полимер, использованный для получения композитов, – полиэтилен средней плотности марки R“А” Общества с ограниченной ответственностью “Казаньоргсинтез” (плотность 0.94 г/см³, среднечисловая молекулярная масса $M_w = 302.1 \times 10^3$, коэффициент полидисперсности $D = 8.9$, температура плавления $T_{пл} = 125^\circ\text{C}$). Также минеральный наполнитель – природный натриевый монтмориллонит Cloisite® Na⁺ компании “Southern Clay Products” (США), емкость катионного обмена – 95 мг экв/100 г глины, средний диаметр частиц сухого порошка ММТ – 10 мкм. Состав ММТ характеризуется формулой $(\text{Na}_{0.42}\text{Ca}_{0.04})(\text{Al}_{1.55}\text{Fe}_{0.23}\text{Mg}_{0.22}\text{Ti}_{0.01})(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2n\text{H}_2\text{O}$.

В качестве модификаторов применяли коммерческие ПАВ (четвертичные аммониевые соли) с длиной углеводородных цепей 14–18 атомов углерода (далее для краткости указано С14–С18 и т.д.), а также олигомерные модификаторы С30–С90 (табл. 1).

Модификаторы СТАВ и 2НТ₂М широко известны для получения органоглин, используемых как наполнители для полимерных материалов; свойства таких материалов достаточно хорошо изучены [6, 8, 9]. Молекула СТАВ содержит одну углеводородную цепь С16, молекула 2НТ₂М – две углеводородные цепи С14–С18.

В Институте нефтехимического синтеза РАН синтезировали “длинноцепочечные” модификаторы С30–С90 – олигомеры этилена, содержащие на конце полярные группы различной структуры. Ниже представлена схема синтеза йодида (*n*-алкил)триэтиламмония, [PE–NEt₃]⁺I[–] и йодида N-(1-алкилпиридин-4(1H)-илиден)-N-метилметанаммония, [PE–DMAP]⁺I[–]:



Методики синтеза олигомерных модификаторов

Олигомеризацию этилена проводили в толуоле при 40°C и 0.2–0.4 МПа аналогично описанным ранее методам [21–23], используя прекатализатор {[1,2,4-Ph₃C₃H₂]₂NdKCl₂(THF)₂]₂, при [Nd] = 4.0 × 10^{–4} моль/л. В качестве алкилирующего агента и инициатора переносчика цепи применяли Bu₂Mg ([Nd] : [Mg] = 1 : 40) или BuMg(BHT)(THF)₂ [24] ([Nd] : [Mg] = 1 : 20; BHT = O–2,6-^tBu₂–4-MeC₆H₂) (схема). Длину образующейся олигоэтиленовой (PE) цепи магнийорганических производных варьировали, регулируя расход этилена, который регистрировали по разности остаточного давления в исходном резервуаре. Реакционные смеси, содержащие (PE)₂Mg и (PE)Mg(BHT), *in situ* обрабатывали раствором йода в ТГФ при 0°C (2.3 и 3.2 эквивалента I₂ по отношению к Mg соответственно). Промежуточные производные PE–I выделяли аналогично описанным ранее методикам [21–23].

Аммонийную соль [PE–NEt₃]⁺I[–] получали реакцией PE–I с 10-кратным избытком триэтиламина в абсолютном этаноле при температуре 78°C в течение ~100 ч [22]; соль [PE–DMAP]⁺I[–] (или PE–N₂C₇H₁₀⁺I[–]) – реакцией с 2-кратным избытком 4-(N,N-диметиламино)пиридина (DMAP) в *орто*-дихлорбензоле при 80–100°C в течение 4–6 ч (схема) [21].

Среднюю длину цепи PE в олигомерных модификаторах определяли на основании данных среднечисловой молекулярной массы *M_n* для [PE–NEt₃]⁺I[–] и [PE–DMAP]⁺I[–], установленных с помощью спектрометрии MALDI-TOF по ранее описанному методу [25]. В качестве примера спектры MALDI-TOF для модификаторов С30–NEt₃⁺ и С90–DMAP⁺ приведены на рис. 1 и 2.

Степень функционализации (~90%) для образцов с короткой цепью (С30–NEt₃⁺, С40–

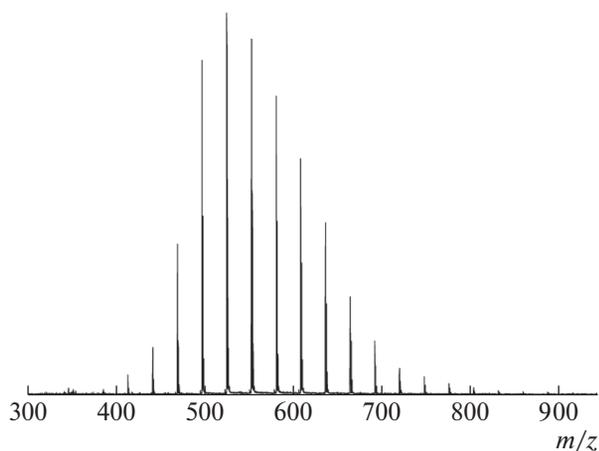


Рис. 1. Масс-спектр MALDI-TOF образца C30–NEt₃⁺. Параметры распределения катионов по массе $M_n = 557$ и $M_w = 564$.

DMAP⁺, а также исходных PE–I) определяли методом спектроскопии ЯМР ¹H.

Методика органофункционации ММТ в водной среде

Суспензию ММТ в дистиллированной воде помещали в колбу с магнитной мешалкой и нагревали до 80°C. Затем медленно добавляли к суспензии раствор СТАВ или 2НТ2М (в количестве, соответствующем 1.1 емкости катионного обмена ММТ) в водно-этанольной смеси. После 3 ч перемешивания при 80°C реакционную смесь пропускали через фильтр для выделения органоглины. С целью удаления избыточного модификатора органоглину вновь диспергировали в водно-этанольной смеси, перемешивали 20 мин, и вновь отфильтровывали. Далее органофункционализированный ММТ высушивали методом лиофильной сушки и измельчали в фарфоровой ступе.

Методики получения композиционных материалов

Композиты на основе полиэтилена представляли экструзионным смешением по двум методам – одностадийному и двухстадийному.

По двухстадийному методу на первой стадии предварительно глину органофункционализировали в суспензии по методике [8], после чего на второй стадии смешивали в экструдере органоглину и матричный полимер.

По одностадийному методу – в экструдер одновременно загружали полимер, природный ММТ и модификатор, и проводили экструзионное смешение всех трех компонентов.

Такие композиты получали в лабораторном двухшнековом экструдере “НААКЕ MiniLab Rheomex СТW”5 (температура 150°C, частота враще-

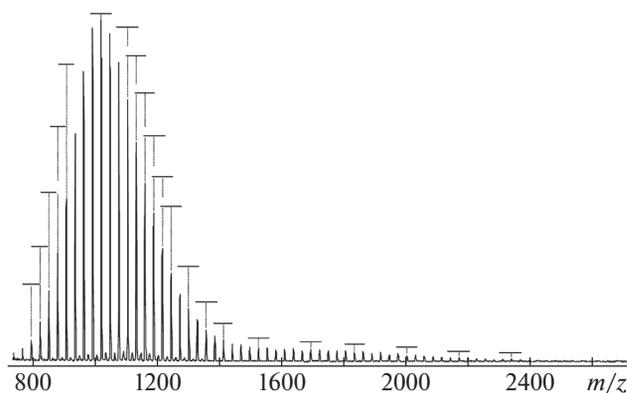


Рис. 2. Масс-спектр MALDI-TOF образца C90–DMAP⁺. Параметры распределения катионов по массе $M_n = 1403$ и $M_w = 1520$.

ния шнеков 100 мин⁻¹) с варьированием продолжительности смешения от 15 до 90 мин (достаточно большую продолжительность смешения выбирали с учетом низкой скорости процессов диффузии в расплаве полимера высокой вязкости). Композиты содержали 5 и 10 мас. % ММТ и рассчитанное количество модификатора, соответствующее 1 емкости катионного обмена ММТ.

Композиты с коммерческими низкомолекулярными модификаторами производили как одностадийным, так и двухстадийным методами. Олигомерные модификаторы, синтезированные в ИНХС РАН, нерастворимы в воде, поэтому использовали только одностадийный метод.

Из данных экструдатов горячим прессованием (при температуре 160°C) получали пленки для исследования физико-химических и механических свойств. Пленки после прессования охлаждали на воздухе без закаливания.

Использованное оборудование

Масс-спектры MALDI-TOF снимали на масс-спектрометре “Bruker Autoflex Speed” с применением твердотельного УФ-лазера ($\lambda = 355$ нм).

Морфологию пленок композитов исследовали с применением сканирующего электронного микроскопа “TESLA BS 340” при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Механические испытания вели путем одноосного растяжения образцов в виде лопаток (размеры рабочей области 10 × 3 × 0.4 мм) на разрывной машине “TiraTest 2200” при комнатной температуре и скорости растяжения 50% в минуту. Механические характеристики определяли усреднением результатов испытаний (7–8 образцов).

Рентгенофазовый анализ композитов осуществляли на компьютеризированном дифрактометре ДРОН-3 в режиме съемки “на пропуска-

ние” при комнатной температуре. В установке использовано медное излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154$ нм), монохроматизированное графитовым монокристаллом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики полимер-алюмосиликатных композитов с традиционными модификаторами

Для подтверждения эффективности применения одностадийного метода при выбранных условиях эксперимента проведены сравнительные исследования структуры композитов одинакового состава, полученных одностадийным и двухстадийным методами (рис. 3).

Положение базальных рефлексов ММТ на дифрактограммах при углах дифракции $2\theta = 1.5^\circ - 9.0^\circ$ характеризует расстояние между слоями в частицах алюмосиликата (интеркаляция модификатора и полимерных цепей приводит к увеличению расстояния между пластинами глинистого минерала). Также присутствуют рефлексы орторомбической фазы ПЭ ($2\theta = 21.5^\circ$ и 23.9° [26, 27]) и гало, соответствующее аморфной фазе ПЭ в диапазоне $16^\circ - 24^\circ$.

На дифрактограммах показано (рис. 3а), что композиты с модификатором СТАВ, полученные одностадийным смешением, имеют смешанную слоистую структуру, на которой видны интеркалированные слои ММТ с межплоскостными расстояниями, примерно соответствующими монослоям (1.3 нм) и псевдобислоям (1.8 нм) модификатора. Также наблюдается слабое плечо в области межплоскостных расстояний 0.9–1.0 нм, соответствующее немодифицированному безводному ММТ (0.96 нм).

При получении композита с модификатором СТАВ традиционным двухстадийным методом формируется хорошо упорядоченная структура, где три алифатических цепочки модификатора расположены параллельно силикатным пластинам ММТ (межплоскостное расстояние 2.1 нм) [8]. Это может быть связано с тем, что при одностадийном методе не весь модификатор СТАВ адсорбируется в межслоевых пространствах ММТ.

Структура глины в нанокompозите с модификатором 2НТ₂М, полученная одностадийным методом, принципиально не отличается от структуры, формируемой при двухстадийном смешении (рис. 3б). На дифрактограммах прослеживаются рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям 3.4, 1.8 и 1.2 нм, которые примерно отвечают одному, двум, трем порядкам отражения ММТ. Интенсивность таких рефлексов высокая, что свидетельствует о формировании тактоидов органоглины с большой степенью внутренней упорядоченности. Межплоскостное расстояние 3.4 нм в тактоидах ММТ соответствует

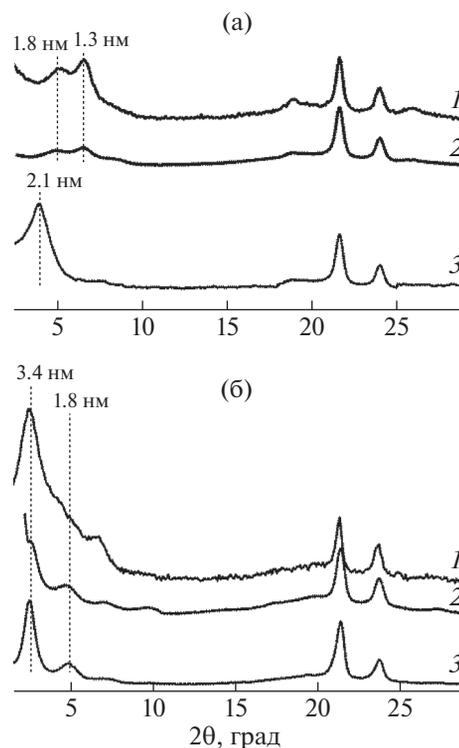


Рис. 3. Дифрактограммы композитов с модификаторами СТАВ (а) и 2НТ₂М (б), полученных смешением в расплаве одностадийным (1, 2) и двухстадийным методом (3) при степени наполнения 10 (1) и 5% (2, 3).

порядку упаковки модификатора “бислои парафинового типа” [8]. Рефлексы немодифицированного ММТ на дифрактограммах отсутствуют.

На рис. 4 представлены дифрактограммы композитов, полученных одностадийным методом при разной продолжительности смешения. Увеличение времени смешения не влияет существенно на структуру композиционного материала (не изменяется положение базальных рефлексов на дифрактограммах), т.е. максимальная интеркаляция модификатора в ММТ достигается уже после 15 мин. Обычно полагают, что при традиционной органоимодификации глины в водной суспензии продолжительность полной модификации составляет до 3 ч [28], причем скорость адсорбции 2НТ₂М значительно превышает скорость адсорбции СТАВ [29]. Таким образом, как и следовало ожидать, кинетика органоимодификации ММТ в процессе одностадийного получения композита значительно отличается от кинетики традиционной органоимодификации ММТ в водной суспензии.

Из табл. 2 очевидно, что полимер-алюмосиликатные нанокompозиты, полученные как одностадийным, так и двухстадийным методами, отличаются повышенными механическими характеристиками по сравнению с исходным

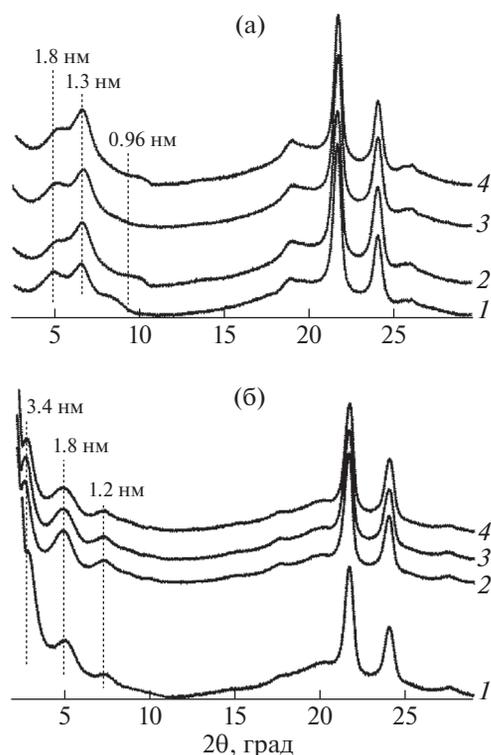


Рис. 4. Дифрактограммы композитов (содержание ММТ 5 мас. %) с модификаторами СТАВ (а) и 2НТ₂М (б), полученных одностадийным методом при продолжительности смешения 15 (1), 30 (2), 60 (3) и 90 мин (4).

полимером, т.е. обеспечивается увеличение модуля упругости композита на 50–100% без существенного понижения предельной деформации при разрыве. При этом композиты, представленные одностадийным методом, практически не уступают композитам, полученным традиционным методом, а при использовании модификатора 2НТ₂М (с более высокой молекулярной мас-

сой) – даже несколько превосходят их. Учитывая технологичность одностадийного метода и более широкий диапазон возможных модификаторов, данные результаты подтверждают перспективность одностадийного метода получения полимерных композитов.

Упрочнение полимера при формировании нанокompозита (как по двухстадийному, так и одностадийному методам) свидетельствует об адгезии полимерной фазы к алюмосиликатному нанонаполнителю и, следовательно, о совместимости полимера с наполнителем. Так как полиэтилен мало совместим с природным ММТ, то результаты механических испытаний являются дополнительным подтверждением эффективной органомодификации ММТ в одностадийном процессе получения композита. Из сопоставления дифрактограмм композитов с модификаторами СТАВ и 2НТ₂М можно заключить, что при использовании модификатора с более высокой молекулярной массой (2НТ₂М) структура композитов, полученных двумя разными методами, практически идентична – это позволяет ожидать эффективной модификации ММТ в одностадийном процессе и с применением олигомерных модификаторов, для которых традиционный двухстадийный метод принципиально неприменим.

Характеристики полимер-алюмосиликатных композитов с олигомерными модификаторами

Одностадийным методом были получены композиты с олигомерными модификаторами, синтезированными в Институте нефтехимического синтеза РАН. Четыре использованных олигомерных модификатора (см. табл. 1) отличались длиной неполярной углеводородной цепи и строением концевой азотсодержащей полярной группы. Это позволило независимо оценить влияние дли-

Таблица 2. Механические характеристики полимер-алюмосиликатных композитов с низкомолекулярными коммерческими модификаторами

Модификатор	Содержание ММТ, мас. %	Модуль упругости, МПа	Прочность, МПа	Предел текучести, МПа	Удлинение при разрыве, %
–	0	361 ± 18	24.8 ± 1.5	19.5 ± 0.2	883 ± 30
Двухстадийный метод					
СТАВ	5	545 ± 20	23.5 ± 2.0	17.7 ± 1.0	860 ± 80
	10	671 ± 22	22.5 ± 1.0	18.9 ± 0.9	820 ± 76
2НТ ₂ М	5	520 ± 11	24.2 ± 1.7	21.1 ± 0.7	920 ± 72
	10	640 ± 19	22.6 ± 1.4	21.9 ± 0.2	844 ± 42
Одностадийный метод					
СТАВ	5	511 ± 18	23.8 ± 1.8	19.3 ± 0.3	853 ± 43
	10	606 ± 38	22.6 ± 1.3	20.9 ± 0.2	786 ± 32
2НТ ₂ М	5	639 ± 19	23.1 ± 1.9	22.0 ± 0.3	806 ± 54
	10	784 ± 66	22.6 ± 0.9	21.5 ± 0.3	751 ± 40

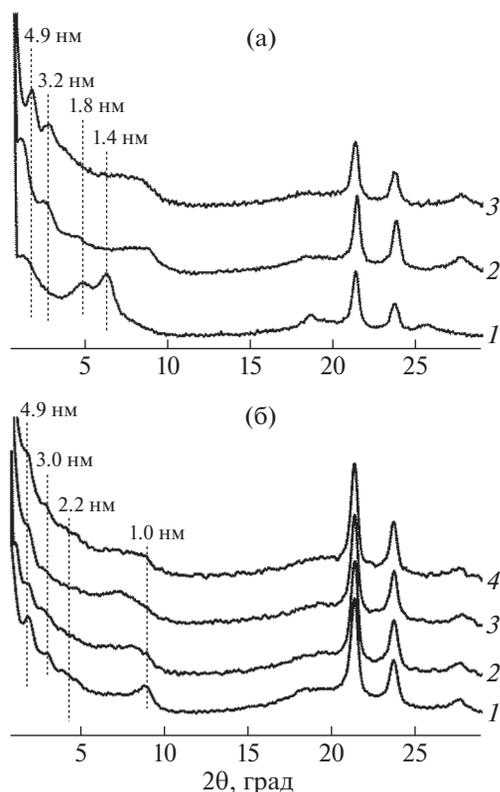


Рис. 5. Дифрактограммы композитов с содержанием ММТ 10 мас. %: а – композиты с модификаторами СТАВ (1), С30– NEt_3^+ (2), С80– NEt_3^+ (3) при продолжительности смешения 15 мин; б – композиты с модификатором С80– NEt_3^+ при продолжительности смешения 15 (1), 30 (2), 60 (3) и 90 мин (4).

ны углеводородной цепи и природы полярной группы модификатора на структуру адсорбционных слоев в формирующихся композитах и на их механические характеристики. Можно было ожидать, что концевая полярная группа модификатора должна существенно влиять на характер адсорбции модификатора на поверхности ММТ и склонность его молекул к проникновению в межплоскостное пространство ММТ. Вместе с тем, от длины олигомерной цепи модификатора должен существенно зависеть характер взаимодействия полимерной матрицы и адсорбционного слоя модификатора на поверхности ММТ.

На рис. 5 представлены дифрактограммы композитов, содержащих олигомерные модификаторы с концевой группой NEt_3^+ , также для сравнения показан модификатор СТАВ. Очевидно, что при использовании длинноцепных модификаторов с концевой группой NEt_3^+ достигается значительная интеркаляция органической фазы в межслоевое пространство слоистого наполнителя. Увеличение расстояния между пластинами ММТ зависит от длины цепи наполнителя, причем в наибольшей степени интеркалирована глина в композите с модификатором С30 NEt_3^+ . Таким

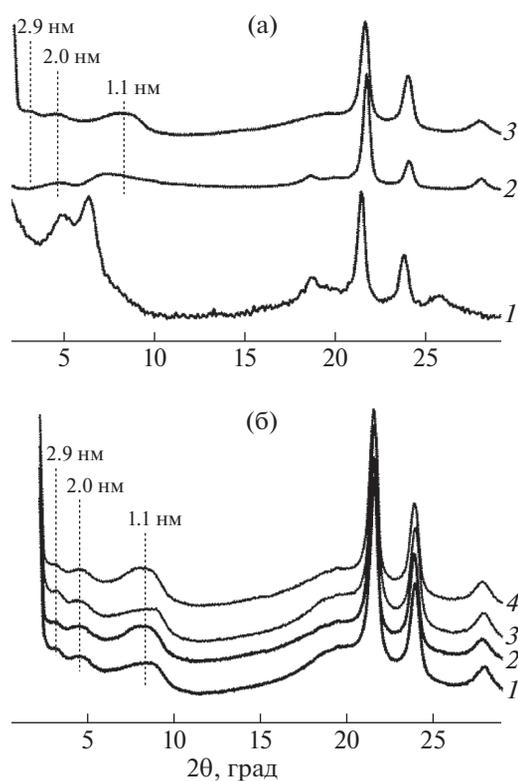


Рис. 6. Дифрактограммы композитов с содержанием глины 10 мас. %: а – композиты с модификаторами СТАВ (1), С40– DMAP^+ (2), С90– DMAP^+ (3) при продолжительности смешения 15 мин; б – композиты с модификатором С90– DMAP^+ при продолжительности смешения 15 (1), 30 (2), 60 (3) и 90 мин (4).

образом, увеличение длины углеводородной цепи не во всех случаях приводит к увеличению межслоевого расстояния в модифицированной глине, которое, по-видимому, связано с различиями в упаковке олигомерных цепей.

Композиты имеют смешанную слоистую структуру, при этом наблюдается широкое распределение межплоскостных расстояний в глине, о чем свидетельствует наличие нескольких дифракционных рефлексов. При этом сохраняется рефлекс, соответствующий немодифицированной глине (1.1 нм), и видны базальные рефлексы с межплоскостными расстояниями от 2.2 до 4.9 нм, позволяющие утверждать о частичной интеркаляции модификатора в глину. Положение рефлексов ММТ на дифракционной картине не изменяется с увеличением продолжительности смешения, однако прослеживается незначительное понижение интенсивности рефлексов и увеличение их ширины, что может быть связано с уменьшением упорядоченности тактоидов ММТ при продолжительном сдвиговом воздействии на композит в смесительном узле экструдера.

На рис. 6 представлены дифрактограммы композитов, содержащих олигомерные модификато-

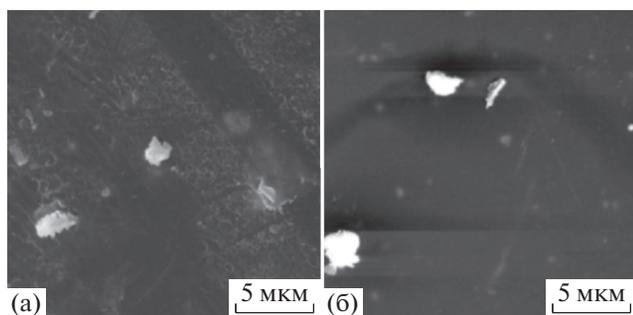


Рис. 7. СЭМ-изображения образцов композитов, полученных одностадийным методом, с модификаторами СТАВ (а) и С90–DMAP⁺ (б).

ры с концевой группой DMAP⁺, в сравнении с модификатором СТАВ. При сопоставлении дифрактограмм композитов, различающихся природой концевой группы олигомерного модификатора (рис. 5 и 6), очевидно, что на дифрактограммах композитов, имеющих модификаторы с концевой группой DMAP⁺, значительно ниже интенсивность и больше ширина рефлексов ММТ. Это свидетельствует о меньшей степени упорядоченности алюмосиликатных пластин в тактоидах. Для композитов с модификатором С90–DMAP⁺ наблюдаются три рефлекса, наиболее интенсивный из которых (межплоскостное расстояние 1.1 нм) предположительно соответствует слабо упорядоченным тактоидам немодифицированного ММТ. Два других рефлекса характеризуются межплоскостными расстояниями 2.0 и 2.9 нм и могут быть отнесены к интеркалированным структурам ММТ. Дифракционная картина практически не меняется с увеличением продолжительности смешения.

Существенное различие дифракционных картин, наблюдаемых для композитов, содержащих модификаторы с разными концевыми группами, может быть связано со стерическими ограниче-

ниями. Олигомерные молекулы с концевыми группами DMAP⁺ (за счет шестичленной гетероциклической структуры более крупными и менее гибкими, чем концевые группы NEt₃⁺) значительно менее склонны к проникновению в межплоскостные пространства ММТ. При этом возможна адсорбция олигомерных модификаторов с концевыми группами DMAP⁺ на внешних поверхностях тактоидов, однако прямое экспериментальное подтверждение данного явления весьма затруднительно. Косвенно об этом могут свидетельствовать результаты механических испытаний, позволяющие оценить наличие межфазной адгезии в композите.

Размеры агрегатов глины в композитах различного состава были оценены методом СЭМ (рис. 7).

Из типичных СЭМ-изображений композитов следует, что размеры агрегатов глины в полученных композитах составляют порядка 1–3 мкм при использовании как низкомолекулярных, так и олигомерных модификаторов. Можно предположить, что при одностадийном методе получения композитов на основе неполярного матричного полимера полиэтилена размеры агрегатов наполнителя ММТ мало зависят от длины углеводородной цепи модификатора, а определяются другими факторами – например, условиями смешения (в частности, конструкцией смесительного узла, частотой вращения шнеков и другими параметрами, влияющими на интенсивность сдвигового напряжения в расплаве). Следовательно, возможные различия в механических свойствах композитов не связаны со степенью диспергирования наполнителя, но обусловлены преимущественно характером межфазного взаимодействия полимера и наполнителя.

Результаты механических испытаний композиционных материалов с олигомерными модификаторами сведены в табл. 3. Очевидно, что ме-

Таблица 3. Механические характеристики полимер-алюмосиликатных композитов с олигомерными модификаторами

Модификатор	Содержание ММТ, мас. %	Модуль упругости, МПа	Прочность, МПа	Предел текучести, МПа	Удлинение при разрыве, %
–	–	361 ± 361	24.8 ± 1.5	19.5 ± 0.2	883 ± 30
C30–NEt ₃ ⁺	10	722 ± 40	25.3 ± 1.0	24.6 ± 0.2	725 ± 19
C80–NEt ₃ ⁺	5	586 ± 32	22.5 ± 0.4	22.3 ± 2.1	775 ± 58
	10	1059 ± 53	22.8 ± 1.6	26.0 ± 0.5	745 ± 34
C40–DMAP ⁺	5	552 ± 38	24.1 ± 1.1	22.6 ± 0.3	795 ± 29
	10	730 ± 36	23.9 ± 1.3	24.5 ± 0.4	750 ± 27
C90–DMAP ⁺	5	577 ± 34	22.5 ± 1.7	22.8 ± 0.5	784 ± 51
	10	1057 ± 62	22.9 ± 1.4	25.8 ± 0.4	748 ± 47

ханические характеристики композиционных материалов, содержащих модификаторы с концевыми группами различной структуры, практически совпадают, при этом зависимость модуля упругости композита от содержания наполнителя и от длины углеводородной цепи модификатора не вызывает сомнений. Для всех образцов композитов характерно упрочнение по сравнению с исходным полимером (увеличение модуля упругости без понижения эластичности), что свидетельствует о наличии межфазной адгезии в композите. Природный натриевый монтмориллонит не смачивается неполярными полимерами (в том числе полиэтиленом), поэтому можно предположить, что упрочнение композита связано с адсорбцией модификатора на алюмосиликатной поверхности, обеспечивающей совместимость ММТ и полимерной матрицы.

Так как структура интеркаляционных слоев для композитов, содержащих модификаторы с разными концевыми группами, существенно различается, то можно предположить, что механические характеристики композита можно определить преимущественно взаимодействием модификатора и полимера на внешних поверхностях тактоидов ММТ. Степень такого взаимодействия должна зависеть от длины цепи модификатора. Средняя длина алифатических цепей модификаторов С40 и С90 в конформации “*транс-зигзаг*” составляет ~5 и 12 нм соответственно. Размер гауссовых клубков макромолекул полиэтилена при $M_w = 28 \times 10^4$ (что близко к молекулярной массе использованного в данной работе ПЭ) составляет ~60 нм [30], при этом толщина кристаллической ламели ПЭ (по данным рентгеноструктурного анализа) ~ 10 нм. С учетом этих данных можно предположить: длина цепей модификаторов С80–С90 достаточна для того, чтобы обеспечить возможность “перепутывания” цепей ПЭ с модификатором и частичное встраивание олигомерных цепей модификатора в ламели ПЭ при их совместной кристаллизации в ходе остывания экструдата. В результате при использовании модификаторов С80–С90 обеспечивается более высокая адгезия полимерной матрицы к поверхности ММТ и, как следствие, значительное упрочнение композита (модуль упругости достигает 1 ГПа, что в 3 раза больше, чем для исходного полимера).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, подтверждена эффективность получения полимерных композитов одностадийным методом (непосредственно в экструдере) с применением как традиционных низкомолекулярных модификаторов, так и олигомерных модификаторов. Впервые получены полимер-алю-

мосиликатные композиты с использованием олигомерных модификаторов.

Установлено, что структура интеркаляционных слоев ММТ, формирующаяся при одностадийном получении композита, определяется преимущественно природой концевой полярной группы модификатора: модификатор с более крупными концевыми группами в значительно меньшей степени интеркалирует в межслоевое пространство ММТ. При этом длина алифатической олигомерной цепи модификатора незначительно влияет на структуру интеркаляционного слоя. Механические свойства композитов с олигомерными модификаторами определяются преимущественно содержанием наполнителя и длиной алифатической цепи. При получении композита обеспечивается упрочнение композита (увеличение модуля упругости без снижения прочности и эластичности), что свидетельствует о наличии адгезионной связи полимера и наполнителя. При этом механические характеристики композита незначительно зависят от природы полярной группы модификатора и от структуры формирующихся интеркаляционных слоев.

Выявлено, что ключевую роль играет взаимодействие полимера и адсорбированного модификатора на внешних поверхностях агрегатов (тактоидов) монтмориллонита. Максимальное упрочнение композита (увеличение модуля упругости до 300%) наблюдается при использовании модификаторов с наибольшей длиной алифатической цепи (С80–С90).

Работа выполнена в рамках Госзадания Института нефтехимического синтеза РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alexandre M., Dubois Ph.* // Mater. Sci. Eng. 2000. V. 28. № 1–2. P. 1.
2. *Šupová M., Gražyna S.M., Karla B.* // Sci. Adv. Mater. 2011. V. 3. № 1. P. 1.
3. *Nasir A., Kausar A., Younus A.* // Polym-Plast. Technol. 2015. V. 54. № 4. P. 325.
4. *Ali F., Ullah H., Ali Z., Rahim F., Khan F., Rehman Z.U.* // Curr. Nanomater. 2016. V. 1. № 2. P. 83.
5. *Ismail N.M., Ismail A.F., Mustafa A., Zulhairun A.K., Aziz F., Bolong N., Razali A.R.* // Environ. Contamin. Rev. 2019. V. 2. № 1. P. 1.
6. *Gerasin V.A., Karbushev V.V., Karpacheva G.P., Tal-roze R.V., Kudryavtsev Y.V., Antipov E.M., Kulichikhin V.G.* // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. № 4. P. 303.
7. *Choudalakis G., Gotsis A.D.* // Eur. Polym. J. 2009. V. 45. № 4. P. 967.
8. *Gerasin V.A., Bakhov F.N., Merekalova N.D., Korolev Yu.M., Antipov E.M., Fischer H.R.* // Polymer Science A. 2005. V. 47. № 9. P. 954.
9. Handbook of Clay Science / Ed. by F. Bergaya, G. Lagaly. Amsterdam: Elsevier, 2013.

10. *Albdiry M., Yousif B., Ku H., Lau K.* // J. Compos. Mater. 2013. V. 47. № 9. P. 1093.
11. *Guo F., Aryana S., Han Y., Jiao Y.* // Appl. Sci. 2018. V. 8. № 9. P. 1696.
12. *Zhang G., Wu T., Lin W., Tan Y., Chen R., Huang Z., Yin X., Qu J.* // Compos. Sci. Technol. 2017. V. 145. P. 157.
13. *Khan A.N., Hayder A., Chuang W.T.* // Arab. J Sci Eng. 2015. V. 40. № 12. P. 3373.
14. *Alexandre M., Beyer G., Henrist C., Cloots R., Rulmont A., Jerome R., Dubois Ph.* // Chem. Mater. 2001. V. 13. № 11. P. 1380.
15. *Tang Y., Hu Y., Li B., Liu L., Wang Z., Chen Z., Fan W.* // J. Polym. Sci. A. 2004. V. 42. № 23. P. 6163.
16. *Shahabadi S.I.S., Garmabi H.* // eXPRESS Polym. Lett. 2012. V. 6. № 8. P. 657.
17. *Ports B.F., Weiss R.A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. № 23. P. 11896.
18. *Vaia R.A., Giannelis E.P.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 7990.
19. *Vaia R.A., Giannelis E.P.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 8000.
20. *Ginzburg V.V., Singh Ch., Balazs A.C.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 3. P. 1089.
21. *Minyaev M.E., Komarov P.D., Roitershtein D.M., Lysenko K.A., Nifant'ev I.E., Puntus L.N., Varaksina E.A., Borisov R.S., Dyaichenko V.P., Ivchenko P.V.* // Organometallics. 2019. V. 38. № 15. P. 2892.
22. *Minyaev M.E., Vinogradov A.A., Roitershtein D.M., Borisov R.S., Ananyev I.V., Churakov A.V., Nifant'ev I.E.* // J. Organomet. Chem. 2016. V. 818. P. 128.
23. *Briquel R., Mazzolini J., Le Bris T., Boyron O., Boisson F., Delolme F., D'Agosto F., Boisson C., Spitz R.* // Angew. Chem., Int. Ed. Eng. 2008. V. 47. № 48. P. 9311.
24. *Nifant'ev I.E., Shlyakhtin A.V., Tavtorkin A.N., Ivchenko P.V., Borisov R.S., Churakov A.V.* // Catal. Commun. 2016. V. 87. P. 106.
25. *Zaikin V.G., Borisov R.S., Polovkov N.Y., Zhilyaev D.I., Vinogradov A.A., Ivanyuk A.V.* // Eur. J. Mass Spectrom. 2013. V. 19. № 3. P. 163.
26. *Sarikhani K., Abdollahi S., Garmabi H.* // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 124. № 2. P. 1344.
27. *Deshmane C., Yuan Q., Perkins R.S., Misra R.D.K.* // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 458. № 1–2. P. 150.
28. *Xiao W., Zhan M., Li Z.* // Mater. Des. 2003. V. 24. № 6. P. 455.
29. *Герасин В.А., Менделеев Д.И., Куренков В.В., Антипов Е.М.* // Изв. Кабардино-Балкарского гос. ун-та. 2016. Т. 6. № 2. С. 50.
30. *Марихин В.А., Мясникова Л.П.* Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.