

PACS numbers: 62.23.Pq, 62.25.Mn, 68.37.Lp, 78.30.Jw, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 81.20.Fw

## **Наноструктурированные металло-органосиликатные композиты: структура и свойства**

**Е. Ф. Кудина**

*Институт механики металлополимерных систем НАН Беларуси,  
ул. Кирова, 32<sup>а</sup>,  
246050 Гомель, Беларусь*

Рассмотрены технологические особенности формирования гибридных высокодисперсных продуктов из органосиликатных растворов. Установлены особенности нанофазовой структуры органосиликатных композитов в зависимости от состава и технологии формирования продукта. Выполнена оценка эффективности использования гибридных наполнителей в составе термопластов в зависимости от их структуры и состава.

Розглянуто технологічні особливості формування гібридних високодисперсних продуктів із органосилікатних розчинів. Встановлено особливості нанофазової структури органосилікатних композитів залежно від складу і технології формування продукту. Виконано оцінку ефективності використання гібридних наповнювачів у складі термопластів залежно від їх структури та складу.

The technological features of formation of high-dispersed hybrid products from organosilicate solutions are considered. The features of the nanophase structure of organosilicate composites depending on structure and technology of the product formation are revealed. The efficiency of hybrid fillers using in thermoplastics depending on their structure and composition is estimated.

**Ключевые слова:** силикат натрия, золь–гель-технология, наполнитель.

*(Получено 18 ноября 2010 г.)*

### **1. ВВЕДЕНИЕ**

Одним из важных направлений современного материаловедения является создание композиционных материалов для отраслей машиностроения и химической промышленности. Для создания таких материалов используют соединения углерода, металлы, керамику, стек-

лопластики, полимеры. В настоящее время возрос интерес к применению водных растворов щелочных силикатов (ВРС) благодаря их низкой стоимости, доступности, негорючести и нетоксичности. Особый интерес представляют органосиликатные наноконпозиты. Модифицирование силикатов органическими реагентами позволяет получать гибридные продукты, которые обладают высокими химической стойкостью и механической прочностью в сочетании с оптимальными теплофизическими характеристиками [1–5].

Наиболее эффективным способом формирования гибридных наноконпозитов с определенной молекулярной структурой и физико-химическими свойствами является золь–гель-метод [4, 5]. Преимуществом золь–гель-синтеза является возможность совмещать исходные реагенты в растворе, варьируя фрагменты органических и неорганических компонентов на молекулярном уровне [4, 6, 7], осуществлять целенаправленный синтез органосиликатных наноконпозитов, которые могут сочетать свойства как керамики, так и полимеров. Изменяя природу вводимых органических компонентов и условия выполнения процесса золь-гель-синтеза можно направленно изменять структуру синтезируемых наноконпозитов [4, 5, 8–11].

Единой общепризнанной классификации золь–гель-композитов в настоящее время не существует. По классификации J. D. Mackenzie [12, 4] золь–гель-процессы делятся на две группы: 1 — первого поколения, в результате протекания которых образуются оксидные композиты; 2 — второго поколения, результатом синтеза которых являются гибридные органо-неорганические наноконпозиты.

Гибридные органо-неорганические наноконпозиты по типу образующихся химических связей, согласно классификации U. Schubert [13], можно разделить на два класса, где:

- органические и неорганические фрагменты связаны стабильными химическими связями;
- органические молекулы захватываются в неорганические сетки матрицы формируемого геля или наоборот неорганические молекулы захватываются в межструктурные зоны, формируемые цепями органических молекул; при этом неорганические и органические компоненты могут быть связаны только слабыми физическими связями.

Следует отметить, что все продукты золь–гель-синтеза являются наноматериалами [4]. Процесс гелеобразования обеспечивает переход системы из свободнодисперсного состояния в связнодисперсное, в результате которого происходит либо осаждение из раствора ультрадисперсного продукта, либо формирование гибридного геля. Получение наноконпозитов таким способом относят к конденсационному типу [5]. Наноконпозит «собирается» из неорганических и органических молекул, и в системе происходят химические реакции, приводящие к образованию новой фазы.

Функциональное назначение получаемого нанокompозита определяется свойствами модифицирующего реагента, который при формировании пространственно-организованных структур связывает, например (при использовании в качестве прекурсора раствора силиката натрия), полисиликаты натрия с одновременной интеркаляцией полимерных или олигомерных молекул и формированием низкоразмерных частиц. В результате перехода золя в гель можно получать материалы с широким диапазоном физико-химических свойств: изолирующие материалы; высокопористые материалы с нанопорами; блочные и дисперсные органосиликатные материалы; специальные добавки в виде пигментов и хромофоров; люминофоры и т.д.

В данной работе рассмотрены особенности формирования из ВРС гибридных высокодисперсных продуктов, структура и основные свойства полученных продуктов и области их применения.

## 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследования являлись органосиликатные нанокompозиты, полученные по золь-гель-технологии из систем на основе коллоидного щелочесиликатного раствора. В качестве щелочесиликатного раствора использовали 53% водный раствор силиката натрия (ВРС,  $n = 2,9$ ). Модифицирование ВРС выполняли функционально-активными органическими реагентами (ОР) различной структуры: мономерами — акриловой (АК) и уксусной кислотами (УК),  $N,N'$ -мета(орто)-фенилен-бис-малеимидом (ФБМИ),  $\epsilon$ -капролактамом (КЛ); олигомером — эпоксидиановой смолой ЭД-20 (ЭС); полимерами — фенолоформальдегидной смолой (ФФС), полиамидом (ПА).

Композиции готовили смешением исходных реагентов при стандартных условиях, варьируя соотношение. Ряд композиций для гомогенизации смеси и последующего интенсифицирования процесса физико-химического взаимодействия реагентов после совмещения обрабатывали микроволновым нагревом (МВН, частота  $\nu = 2463$  МГц, время — 5 минут или до постоянного веса). Для получения дисперсного осадка совмещенный золь оставляли созревать на воздухе на 2–24 часа. Золи, модифицированные мономерами, после созревания фильтровали и промывали. Золь, модифицированный олигомером, после созревания коагулировали водным раствором соли поливалентного металла (в частности,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ). Для завершения процессов физико-химического взаимодействия нанокompозиты термообработывали при  $T = 120\text{--}160^\circ\text{C}$ . Полученные ксерогели диспергировали и фракционировали.

Полученные продукты исследованы в качестве наполнителей полиолефинов (полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), полиамида (ПА6), политетрафторэтилена (ПТФЭ). Композиции на основе СВМПЭ готовили

смешиванием дисперсных компонентов во вращающемся электромагнитном поле [14–16]. Материалы на основе СВМПЭ получали методом компрессионного прессования, на основе ПА6 – методом литья под давлением, а ПТФЭ — холодным прессованием с последующим спеканием при  $T = 367\text{--}377^\circ\text{C}$ .

Процессы физико-химического взаимодействия в композициях изучали методами ИКС, ДТА и ТГА. ИК-спектры композиций регистрировали на ИК-фурье-спектрофотометре NICOLET 5700 в диапазоне частот  $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Термический анализ образцов осуществляли на дериватографе Q-1500Д в керамических тиглях на воздухе в интервале температур  $25\text{--}1000^\circ\text{C}$  и скорости нагрева —  $5,0^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Размер, состояние, фазовый состав порошков определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном просвечивающем микроскопе ЭМ 125. Фазовый состав определяли по картинам микродифракции электронограмм и результатам РФА. Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-3,0 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении.

Определение степени химической сшивки и физико-механических свойств дисперсных органосиликатных композитов выполняли по стандартным методикам. Истинную плотность определяли пикнометрическим методом, насыпную — в насыпанном состоянии с утряской.

Прочностные характеристики (разрушающее напряжение при деформации  $0,2\%$  ( $\sigma_{0,2}$ ) и модуль упругости при сжатии) композиционных материалов на основе термопластов определяли на разрывной машине FP-100. Триботехнические характеристики композиционных материалов определяли на машине трения СМЦ-2 при скорости скольжения  $v = 0,5\text{ м/с}$  и нагрузке  $10\text{ МПа}$ .

### 3. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ КОМПОЗИТОВ ИЗ ВРС

Реакционная способность ВРС по отношению к различным классам органических веществ и получение материалов с комплексом свойств, присущих как органической, так и неорганической составляющим, определяется содержанием в кремнекислородных структурах гидроксильных групп и координационно-ненасыщенных атомов кремния [7, 17]. Однако в химии силикатов, а также в химии ВРС общепризнано, что результат химического взаимодействия трудно, а иногда и невозможно представить в виде химических реакций в формульном выражении, а состав продуктов бывает так сложен, что не поддается точному определению. Взаимодействие ВРС со многими веществами является многоступенчатым процессом. Это обусловлено, с одной стороны, сложным и часто неизвестным полимерным составом раствора и его коллоидной природой, оказываю-

щих значительное влияние на характер полимерных превращений в процессе взаимодействия и образования продуктов реакции чаще всего нестехиометрического состава. С другой стороны, это связано с преимущественно аморфным состоянием продуктов реакции, имеющих развитую поверхность. В этом случае большую роль играют адсорбционные явления. Выделяющийся гель  $\text{SiO}_2$  является цементирующим веществом для частиц модификатора и обуславливает процесс структурирования силикатных композиций [6].

Получение органосиликатных наноструктурированных композитов связано со сложностью выполнения направленного процесса золь-гель-синтеза, который состоит в совмещении органического и неорганического компонентов в растворе и последующем получении агрегативно устойчивой системы, поскольку ВРС термодинамически нестабильны и способны к неконтролируемой агрегации и коагуляции, которые необходимо учитывать при формировании гибридных продуктов. Особенность химии растворов силикатов заключается в том, что результат взаимодействия реагентов зависит как от их химической природы, так и от условий, при которых протекают реакции, и ряда технологических факторов: концентрации реагентов и порядка их смешивания, скорости перемешивания, времени экспозиции на воздухе и др. [7, 18]. Общая причина данной группы явлений — гелеобразование на границе раздела взаимодействующих или смешиваемых фаз [18]. Это приводит к осложнениям при гомогенизации реакционной системы и к возрастанию роли диффузионных процессов, препятствующих химическому взаимодействию реагентов. Поэтому различные технологические приемы, используемые при обеспечении взаимодействия компонентов, могут играть решающую роль в создании систем с заданными свойствами.

Основными стадиями (рис. 1) при формировании гибридных композитов из ВРС являются: приготовление исходного раствора → введение модифицирующего реагента → получение стабильного совмещенного раствора → созревание бинарного золя → образование геля → сушка → термообработка ксерогеля → диспергирование → гибридный нанокомпозит [14, 19].

В качестве органического реагента можно использовать компоненты различной структуры: АК, КЛ, ФБМИ, ЭС, ФФС и др. Взаимодействие между неорганическим и органическим компонентами подтверждено физико-химическими методами анализа [14, 19, 20]. Выполнение синтеза органосиликатных нанокомпозитов по приведенной схеме позволяет реализовать серию физико-химических взаимодействий между реагентами с образованием высокодисперсного гибридного продукта. Физико-химическими методами исследования систем ВРС-органический компонент установлено, что при реализации золь-гель-процесса в органосиликатных системах протекает ряд взаимосвязанных процессов [20, 21]:



**Рис. 1.** Схема золь–гель-процесса получения органосиликатного нанокompозита.

- формирование силикатной матрицы, степень полимеризации которой зависит от условий золь–гель-перехода;
- образование нанодисперсных кремнеземных или гибридных частиц;
- взаимодействие формирующихся органической и неорганической фаз с образованием химических связей между кремнекислородной матрицей и функциональной группой органического реагента.

Кроме этого, во всех случаях зафиксировано, что при введении в многокомпонентную смесь соединений поливалентных металлов, ион металла взаимодействует с формирующейся кремнекислородной матрицей или интеркалирует *in situ*. Гибридные композиты, у которых переходные металлы включены в оксидную сетку, представляют особый интерес, поскольку могут проявлять широкий спектр специальных свойств: магнитных, люминесцентных, хромофорных и т.д. Кроме этого, внедрение металлов в матрицу гибридного продукта позволяет в дальнейшем использовать электромагнитные воздействия для гомогенного распределения полученного дисперсного наполнителя в полимерной матрице.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены экспериментальные данные изменения свойств полученных дисперсных органосиликатных композитов в зависимости от типа модификатора и условий формирования.

ТАБЛИЦА 1. Эволюция свойств дисперсных органосиликатных композитов.

№№	ОР	Соотношение* ВРС/ОР, %	Термообработка, °С	Гель-фракция, %	Плотность**		Пористость, %
					насыпная, г/см <sup>3</sup>	истинная, г/см <sup>3</sup>	
1	-	100/0	120	0	0,78	2,2	66
2***	-	100/0	МВН	0	0,79	2,14	63
3****	-	100/0	МВН	0	0,86	2,07	58
4	АК	10/1	25	44,0	0,71	2,15	67
5	АК	10/1	120	17,7	0,67	2,06	67
6	АК	10/1	160	25,7	1,0	1,94	48
7**	АК	10/1	160	4,3	0,94	1,75	46
8****	АК	10/1	160	0	0,63	1,61	61
9	КЛ	10/1	н.у,	0	0,71	2,19	68
10****	КЛ	10/1	МВН	0	0,54	2,45	78
11	КЛ	5/1	25	46,0	1,1	2,07	78
12	КЛ	2/1	25	68,3	0,13	1,96	93
13	ЭС	4/1	25	42,7	0,35	1,72	80
14	ЭС	4/1	120	48,7	0,45	1,79	75
15	ЭС	4/1	160	65,7	0,61	2,07	71
16**	ЭС	4/1	МВН, 120	14,0	0,45	1,82	75
17****	ЭС	4/1	МВН, 120	62,0	0,36	1,71	79
18**	ЭС	4/1	МВН, 160	26,5	0,52	1,90	73
19****	ЭС	4/1	МВН, 160	68,0	0,50	1,70	71
20	ФБМИ	25/1	25	10,0	0,53	2,11	75
21****	ФБМИ	25/1	МВН	57,0	0,45	2,1	79
21	ФБМИ	25/2	25	33,0	0,46	1,94	76

\* соотношение компонентов дано для дегидратированных систем; \*\* размер дисперсной фракции  $d < 50$  мкм; \*\*\* МВН системы ( $t = 5$  мин); \*\*\*\* МВН системы до полной дегидратации.

ТАБЛИЦА 2. Термические свойства органосиликатных нанокмпозитов.

Состав	$T_0^*$ , °C	$T_5$ , °C	$T_{10}$ , °C	$T_{20}$ , °C
ВРС-АК	30	40	50	110
ВРС-КЛ	27	76	117	703
ВРС-ЭС	75	242	365	640
ВРС-ФБМИ	82	164	289	647

\* температуры начала и 5, 10, 20% потери массы.

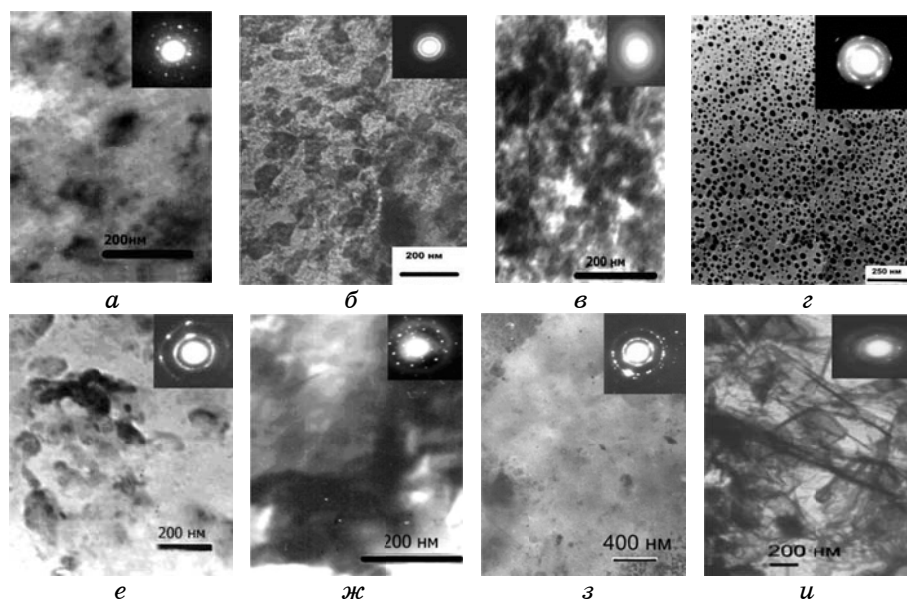
Результаты выполненных экспериментов показывают, что введение в ВРС модификатора и формирование гибридных дисперсных частиц при определенных температурно-временных режимах приводит к широкому варьированию свойств порошков [14, 19, 20]. Полученные продукты легко диспергируются и отличаются низкой гигроскопичностью. Высокая доля межчастичных пустот приводит к практически полному отсутствию слипаемости частиц и подтверждается низкой слеживаемостью порошков при хранении. Высокие значения химической сшивки исходных реагентов привели к формированию продуктов с высокими значениями термостойкости (табл. 2).

В ИК-спектрах ксерогелей всех полученных продуктов присутствуют интенсивные широкие полосы в области  $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , обусловленные внутренними колебаниями атомов в тетраэдрах  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  и свидетельствующие о протекании в системе процесса полимеризации [19, 20]. Расширение в спектрах полосы в области  $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , по сравнению со спектром исходного кремнезема, связано с возникновением структурных группировок с близкими частотами колебаний, т.е. с увеличением длины кремнекислородной цепи и переходом к более сложному строению. Появление после воздействия МВН полосы с максимумом в области  $\cong 1020\text{ см}^{-1}$  свидетельствует об образовании циклических полисиликатов, а полос  $\cong 850$  и  $866\text{ см}^{-1}$  — о повышении доли Si–O–Si-связей и связано с тем, что в формировании структуры гибридного продукта принимают участие кремнекислородные цепи различной длины.

На основании результатов ИК-спектроскопии установлено, что между неорганическим и органическим компонентами протекают процессы поликонденсации с участием карбоксильных –COOH, силоксильных –SiOOH или силанольных  $\equiv\text{Si}\text{--OH}$  групп с образованием связи Si–O–C. Анализ ИК-спектров продуктов, полученных при воздействии МВН, показал увеличение интенсивности полос поглощения в области  $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , что может свидетельствовать об увеличении степени химического взаимодействия.

Изучение структуры композитов методом ПЭМ показало, что при стандартных условиях в результате золь-гель-перехода исходного ВРС происходит формирование полимерных фаз  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  и  $\beta\text{-}$





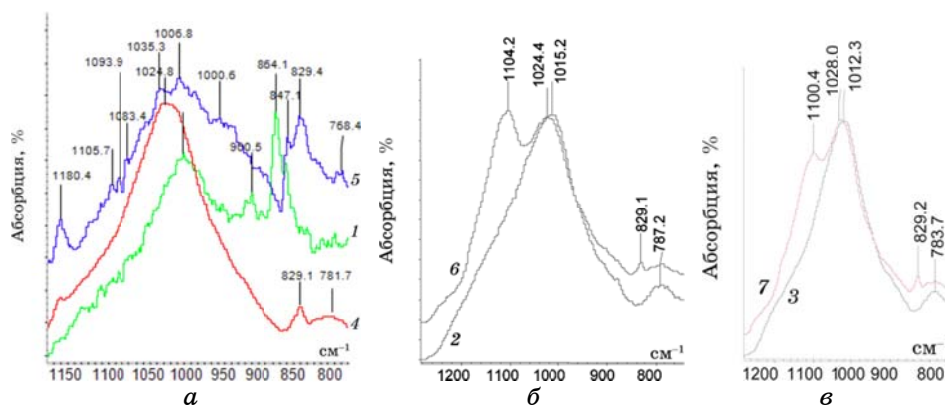
**Рис. 2.** ПЭМ-микрофотографии и картины микродифракции ксерогелей, полученных из систем в стандартных условиях (*а, б, в, г*) и в условиях МВН (*е, ж, з, и*): *а, е* — ВРС/АК; *б, ж* — ВРС/КЛ; *в, з* — ВРС/ЭС; *г, и* — ВРС/ФБМИ. Концентрация модификатора — 10%.

$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  с дисперсными включениями частиц  $\text{SiO}_2$  размером 20–25 нм. При формировании ксерогеля ВРС в условиях МВН состав основной полимерной фазы практически не меняется, однако образование нанокристаллов  $\text{SiO}_2$  сопровождается уменьшением параметров кристаллической решетки [22].

Структуру органосиликатных нанокомпозитов можно характеризовать как структуру гибридно-смешанного типа (рис. 2, *а, б, в, г*), где с интеркаляционными полимер-силикатными нанокластерами присутствует дисперсная фаза аморфных и кристаллических частиц ( $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ) размером 5–50 нм [19].

Экспериментально установлено, что дополнительное воздействие на системы на стадии золь→гель-перехода микроволнового нагрева приводит к полимеризации кремнекислородной матрицы (образованию фаз  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  и  $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ ), повышению степени кристалличности, а также к значительному уменьшению размеров дисперсной фазы включения, которая не превышает 15 нм. Сравнительные данные структуры композитов, полученных из органосиликатных систем при МВН, приведены на рис. 2, *е, ж, з, и*.

МВН способствует формированию композитов с более однородной структурой, кроме композита состава ВРС/ФБМИ, где наблюдается образование волокон и сферолитов.

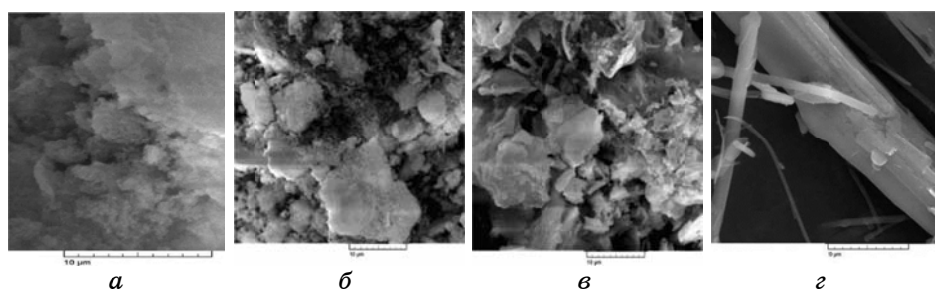


**Рис. 3.** ИК-спектры ксерогелей ВРС (1), ВРС/CoSO<sub>4</sub> (2), ВРС/NiSO<sub>4</sub> (3) и ВРС/ЭС, модифицированного: 4 — FeCl<sub>2</sub>; 5 — Cu(HCOO)<sub>2</sub>; 6 — CoSO<sub>4</sub>; 7 — NiSO<sub>4</sub>.

На примере состава ВРС/ЭС исследовано изменение структуры и свойств наноструктурированного нанокompозита при введении соединений поливалентных металлов. На рисунке 3 представлены ИК-спектры ксерогелей, полученных из систем ВРС/ЭС, в зависимости от типа используемой соли.

Сравнение ИК-спектров показывает, что состав соли, вводимой в систему ВРС/ЭС, оказывает значительное влияние на структуру сформированного продукта, причем основное воздействие принадлежит катиону. На спектрах всех ксерогелей присутствует широкая полоса в области 900–1200 см<sup>-1</sup>, обусловленная валентными асимметричными колебаниями атомов кремния и кислорода в мостиковых Si–O–Si-связях. Рост интенсивности полосы поглощения в композитах, по сравнению с ксерогелем ВРС (рис. 3, а, кривая 1), можно объяснить повышением доли Si–O–Si-связей по мере протекания процесса структурообразования и образования неорганической сетки. Смещение основного пика в высокочастотную область спектра свидетельствует о протекании процесса полимеризации кремнезема. Наблюдаемое на всех спектрах составов, в которых металл интеркалирован в эпоксиликатную матрицу (Me → ЭСМ), смещение основной полосы обусловлено, по-видимому, типом интеркалированного металла: 24,2, 23,8, 27,4, 6,2 (в сравнении с ИК-спектром ксерогеля ВРС) и 8,4, 9,2, 15,7 и 0 см<sup>-1</sup> (в сравнении с ИК-спектром ксерогелей состава Me → ВРС) соответственно при содержании Fe, Co, Ni и Cu. Такое смещение полос можно объяснить участием металлов в процессе формирования композита и встраиванием его в структуру силикатной матрицы в виде фрагмента Si–O–Me [23].

Дифрактограммы ксерогеля ВРС и отвержденной ЭС (аморфное гало при  $d = 18,9 \text{ \AA}$ ) свидетельствуют об их аморфной структуре. Данные



**Рис. 4.** Микроструктура ксерогелей, полученных на основе эпоксили-  
катной матрицы, интеркалированной металлом (из соответствующей со-  
ли): *a* —  $\text{FeCl}_2$ ; *б* —  $\text{FeSO}_4$ ; *в* —  $\text{CuSO}_4$ ; *г* —  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ .

рентгенографических исследований показали, что во всех образцах состава  $\text{Me} \rightarrow \text{ЭСМ}$  происходит увеличение кристалличности, не связанное с присутствием исходных солей металлов или образованием соответствующих силикатов. Значительные изменения в структурах полученных трехкомпонентных систем можно объяснить следующим образом. Олигомеры ЭС имеют  $\pi$ -сопряженные электроны в ароматических ядрах молекул, которые разделены метиленовыми мостиками, прерывающих сопряжение в молекулах. При введении в системы ионов переходных металлов, имеющих неспаренные электроны, происходит их взаимодействие с  $\pi$ -электронами ароматических ядер ЭС, которое улучшает сопряжение и способствует более плотной упаковке молекул. Таким образом, под действием введенных металлов в системах протекает процесс самоорганизации нанофаз, что подтверждается значительной зависимостью получаемых структур от типа внедренного металла (т.е. его электронной конфигурации).

На рисунке 4 приведены электронные снимки микроструктуры ксерогелей в зависимости от типа интеркалированного металла [24] и аниона кислоты.

Анализ микроструктуры показал, что в процессе фазового перехода при введении сульфатов металлов в органосиликатный золь формируется гибридная матрица, представляющая собой слоистые сферолиты, размер которых зависит от типа внедренного металла. Замена аниона кислоты приводит к резкому изменению микроструктуры композита. При введении хлоридов образуются объемные гомогенные агломераты округлой формы без фазовых границ раздела, а при введении формиатов — вытянутые «волокнистые» образования.

Широкое варьирование структурных особенностей и физико-химических свойств металло-органосиликатных и органосиликатных наноструктурированных композитов позволило предположить эффективность их использования в качестве функционально актив-

ТАБЛИЦА 3. Сравнительное влияние разработанных наполнителей.

Показатель	ПЭВП			ПТФЭ			ПА6		
	наполнители*								
	—	ИСН	АСН	—	ЭСН	—	ЭСН	ПАСН	
Разрушающее напряжение, МПа:									
— при сжатии	—	—	—	—	—	85	145	120	
— при растяжении	24	22	24	20	17	65	125	115	
Ударная вязкость без надреза, кДж/м <sup>2</sup>	н.р.**	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	80	70	55	
Относительное удлинение при разрыве, %	260	150	195	90	48	120	80	70	
Теплостойкость по Вика, К	353	393	383	393	473	473	488	478	
Коэффициент трения (при $P = 1,5$ МПа, $v = 0,5$ м/с)	—	—	—	0,15	0,10	0,30	0,25	0,35	
Интенсивность изнашивания, $I \cdot 10^{-8}$	55	—	—	3500	2,5	9	3	3	

\* концентрации наполнителей: 5 масс.% (для ПЭВП, ПА6); 20 масс.% (для ПТФЭ);

\*\* не разрушается.

ных наполнителей термопластов. В качестве наполнителей использованы продукты, полученные при модифицировании ВРС акриловой кислотой (акрилосиликатный наполнитель, (АСН)), уксусной кислотой (уксусносиликатный наполнитель, (УСН)), имидом ФБМИ (имидосиликатный наполнитель, (ИСН)),  $\epsilon$ -капролактамом (капролактамосиликатный наполнитель, (КСН)), эпоксидиановой смолой (эпоксисиликатный наполнитель, (ЭСН)), фенолоформальдегидной смолой (фенолоформальдегидосиликатный наполнитель, (ФСН)), полиамидом (полиамидосиликатный наполнитель, (ПАСН)).

В таблице 3 приведены сравнительные данные влияния органосиликатных наполнителей на свойства различных термопластов [14, 19, 25].

Анализ полученных данных показывает, что органосиликатные продукты могут применяться в качестве функциональных наполнителей, позволяющих повышать характеристики термопластов: для ПА6: разрушающее напряжение при сжатии — на 18–71%, разрушающее напряжение при растяжении — на 38–92%, теплостойкость по Вика — на 3–8%; для ПТФЭ и ПЭВП: теплостойкость по Вика — на 20% и 11% соответственно. Коэффициент трения понижается на 10–20% и 50% при уменьшении интенсивности изнашивания в 3 и 1400 раз соответственно для ПА6 и ПТФЭ.

В таблице 4 приведены свойства ПА6, наполненного гибридными наполнителями (5 масс.%) в зависимости от типа органической фа-

**ТАБЛИЦА 4.** Сравнительные свойства модифицированного полиамида 6.

Показатель	ПА6 <sub>иск.</sub>	Наполнитель				
		ИСН	ФСН	КСН	ЭСН	TiO <sub>2</sub>
Разрушающее напряжение, МПа						
— при сжатии	85	145	136	120	125	100
— при растяжении	65	125	120	115	120	90
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	80	70	65	56	60	50
Теплостойкость по Вика, °С	200	215	210	205	210	205

**ТАБЛИЦА 5.** Степень кристалличности СВМПЭ и КМ на его основе.

Показатели	СВМПЭ	Состав наполнителя				
		Cr → ЭСМ**	Fe → ЭСМ	Co → ЭСМ	Ni → ЭСМ	Cu → ЭСМ
<i>I</i> <sub>1</sub>	0,079	0,104	0,096	0,089	0,097	0,08
<i>I</i> <sub>2</sub>	0,082	0,085	0,083	0,078	0,092	0,077
<i>I</i> <sub>1</sub> / <i>I</i> <sub>2</sub>	0,96	1,22	1,16	1,14	1,05	1,04

\* интенсивностей полос поглощения в области 1894 (*I*<sub>1</sub>) и 1303 см<sup>-1</sup> (*I*<sub>2</sub>);

\*\* эпоксисиликатная матрица.

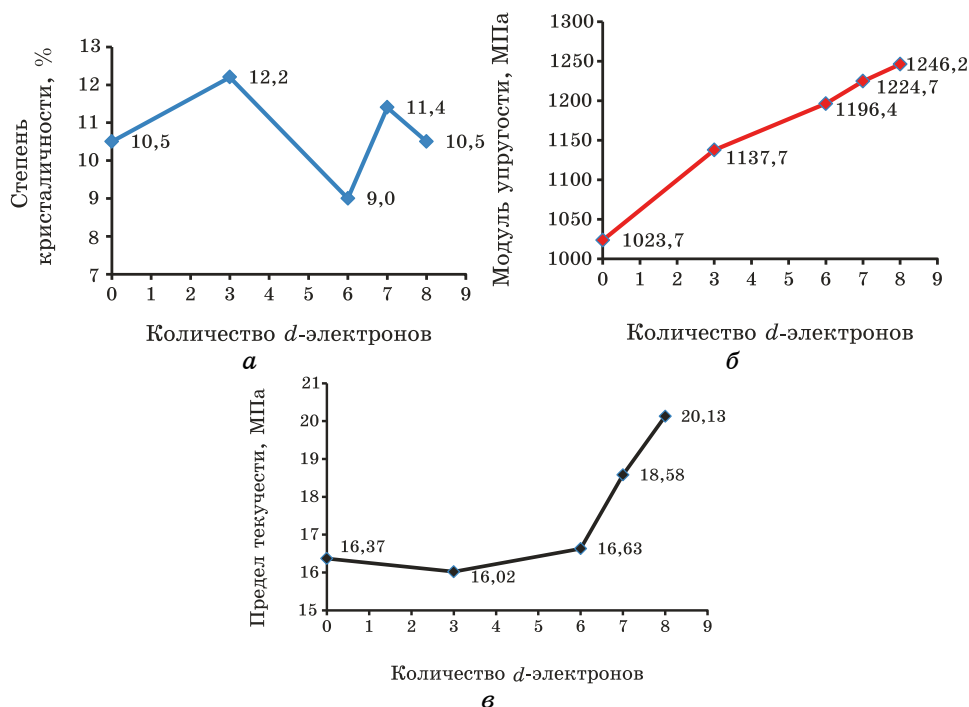
зы, входящей в состав композита [25].

Полученные результаты показывают, что тип органической фазы в составе органосиликатной матрицы наноструктурированного наполнителя в значительной степени определяет его функциональные свойства.

Влияние металла, интеркалированного в органосиликатную матрицу, на свойства гибридного наполнителя изучено при получении материалов на основе СВМПЭ, модифицированных эпоксисиликатами металлов. Полученные результаты показали, что степень кристалличности материалов на основе СВМПЭ изменяется незначительно (табл. 5), но зависит от типа внедренного металла [24].

Снижение степени кристалличности СВМПЭ, модифицированного гибридными наполнителями, приводит к росту прочности, особенно при введении состава Ni → ЭСМ и Cu → ЭСМ (табл. 6).

Введение гибридных наполнителей в СВМПЭ увеличивает прочность при сжатии (до 27%) и модуль упругости (до 22%), что обусловлено взаимодействием полимерной матрицы и частиц наполнителя. Анализ физико-механических свойств материала показывает, что увеличение показателей зависит от типа поливалентного металла, интеркалированного в органосиликатную матрицу. Повышение прочности коррелирует (табл. 6) с изменением заряда ядра металла в матрице наполнителя в ряду <sup>24</sup>Cr → <sup>26</sup>Fe → <sup>27</sup>Co → <sup>28</sup>Ni (рис. 5). Состав вводимого наполнителя влияет на предел текучести



**Рис. 5.** Зависимость свойств материала на основе СВМПЭ от структуры металла (количества  $d$ -электронов на  $3d$ -подуровне) в составе наполнителя (Me  $\rightarrow$  ЭСМ): 0 — исходный СВМПЭ; 3 — хром; 6 — железо; 7 — кобальт; 8 — никель. Значения степени кристалличности равны  $A \times 100$ .

**ТАБЛИЦА 6.** Прочностные характеристики материалов на основе СВМПЭ.

Свойства	СВМПЭ	Состав наполнителя				
		Cr $\rightarrow$ ЭСМ	Fe $\rightarrow$ ЭСМ	Co $\rightarrow$ ЭСМ	Ni $\rightarrow$ ЭСМ	Cu $\rightarrow$ ЭСМ
$\sigma_{0,2}$ , МПа	16,4	16,0	16,6	18,6	20,1	20,9
$E$ , МПа	1023,7	1137,7	1196,4	1224,7	1246,2	1248,1

и модуль упругости формируемых композитов.

Упрочнение полученных композитов приводит к изменению характера разрушения материала. Введенные наполнители способствуют более пластичному разрушению композита в отличие от хрупкого разрушения исходного СВМПЭ.

Таким образом, введение синтезированных нанокompозитов в СВМПЭ приводит к улучшению эксплуатационных свойств материала, что обусловлено, прежде всего, составом наполнителя и механизмом формирования термопластичных материалов.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненные исследования показали, что выполнение направленного золь–гель-процесса в многокомпонентных композициях на основе ВРС позволяет получать высокодисперсные продукты с широким диапазоном свойств. Структурная организация и свойства нанокомпозиций определяются типом органической фазы и переходного металла, входящих в состав гибридной матрицы, и обеспечивают функциональную активность сформированных продуктов, которые можно применять в качестве функционально активных наполнителей термопластов, обеспечивающих улучшенные физико-механические и эксплуатационные свойства.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties* (Ed. R. M. Laine) (New York: Kluwer: 1992).
2. R. A. Andriyevsky, *Progress of Chemistry*, **71**, No. 10: 967 (2002).
3. E. F. Kudina, D. N. Kushnerov, S. I. Tyurina, and T. G. Chmykhova, *Friction and Wear*, **24**, No. 5: 547 (2003).
4. O. A. Shilova and V. V. Shilov, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **1**, № 1: 9 (2003).
5. А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд, *Наночастицы металлов в полимерах* (Москва: Химия: 2000).
6. И. В. Мелихов, *Вестник Российской академии наук*, **72**, № 10: 900 (2002).
7. Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов, *Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие* (Москва: ИКЦ «Академкнига»: 2006).
8. N. N. Khimich, L. A. Koptelova, and G. N. Khimich, *J. Applied Chemistry*, **76**, No. 3: 457 (2003).
9. Е. Н. Подденежный, А. А. Бойко, *Золь–гель синтез оптического кварцевого стекла* (Гомель: Учреждение образования «ГГТУ им. П. О. Сухого»: 2002).
10. Л. М. Бронштейн, С. Н. Сидоров, П. М. Валецкий, *Успехи химии*, **73**, № 5: 542 (2004).
11. С. М. Ломакин, Г. Е. Заиков, *ВМС. Серия Б*, **47**, № 1: 104 (2005).
12. J. D. Mackenzie, *Sol–Gel Sci. Tech.*, **26**, No. 1/3: 23 (2003).
13. U. Schubert, *Sol–Gel Sci. Tech.*, **26**, No. 1/3: 47 (2003).
14. Е. Ф. Кудина, Ю. М. Плескачевский, А. И. Буря, *Композитные материалы*, **1**, № 1: 8 (2007).
15. И. А. Фомичев, А. И. Буря, М. Г. Губенков, *Электронная обработка материалов*, № 4: 26 (1978).
16. А. И. Буря, Н. С. Гаюн, Е. Ф. Кудина, Ю. О. Яремко, *Полимерная композиция* (Патент UA 42843).
17. Р. Айлер, *Химия кремнезема* (Ред. В. П. Прянишников) (Москва: Мир: 1982), т. 1.
18. В. И. Корнеев, В. В. Данилов, *Производство и применение растворимого стекла. Жидкое стекло* (Ленинград: Стройиздат: 1991).
19. Е. Ф. Кудина, Ю. М. Плескачевский, А. И. Буря, *Вестник Фонда фундаментальных исследований*, № 3: 16 (2008).

20. E. F. Kudina and Yu. M. Pleskachevskii, *Glass Physics and Chemistry*, **35**, No. 4: 442 (2009).
21. Е. Ф. Кудина, *30-я международная научно-практическая конференция СЛАВПОЛИКОМ: сборник докладов* (Ялта: 2010), с. 19.
22. H. F. Kudina, *III Int. Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics—IC-CCPCM 2008* (Moscow: 2008). 1 el. Opt. Disk (CD-Rom). 2 PS.
24. H. F. Kudina, A. I. Burya, V. M. Shapovalov, and N. S. Gayun, *Materials of 9<sup>th</sup> International Conference RaDMI: Abstracts of Reports* (Vrnjaska Banja, Serbia: 2009), vol. **2**, p. 1118.
25. E. F. Kudina and A. I. Burya, *Materials of 6<sup>th</sup> International Conference RaDMI: Abstracts of Reports* (Budva, Montenegro: 2006). 1 el. opt. disk (CD-Rom): XXII, 1200, xxvi str. Session B (B-5). 4 p.