

Александра Иваноска-Дациќ
Гордана Богоева-Гацева

Нови материјали: Еластомерни нанокомпозити



НОВИ МАТЕРИЈАЛИ:

ЕЛАСТОМЕРНИ НАНОКОМПОЗИТИ



**НОВИ МАТЕРИЈАЛИ:
ЕЛАСТОМЕРНИ
НАНОКОМПЗИТИ**

АЛЕКСАНДРА ИВАНСКА-ДАЦИК

Истражувачки центар за животна средина и материјали, МАНУ,
Скопје

ГОРДАНА БОГОЕВА-ГАЦЕВА

Технолошко-металуршки факултет,
Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје



Издавач:

МАНУ

Уредник:

Бојан Шоптрајанов

*

Рецензенти:

Јасна Ѓонлагич,

Технолошко-металуршки факултет, Белград

Александра Бужаровска,

Технолошко-металуршки факултет, Скопје

*

Лектура:

Вангелица Десподова

Коректура:

Алена Георгиевска

Печат:

БОМАТ ГРАФИКС ДОО Скопје

Тираж:

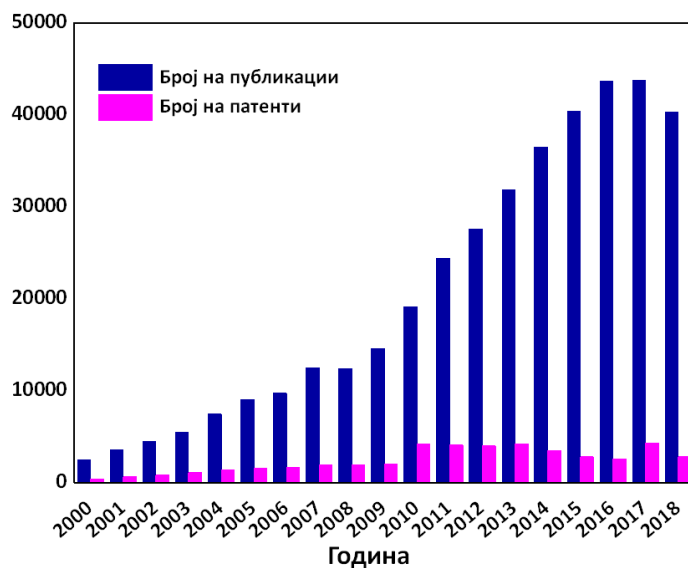
200

Copyright © 2020 МАНУ

Сите права се задржани. Ниту еден дел од оваа книга не смее да биде препечатан или пренесуван во каква било форма или со какви било средства, електронски или механички, вклучувајќи и фотокопирање, документирања или да биде зачуван во систем за повторно пронаоѓање, без писмена согласност од издавачот.

ПРЕДГОВОР

Наноинженерството во областа на полимерите доведе до експанзивен пораст на нова класа материјали, конкурентни на конвенционалните наполнети и зајакнати полимери. Тоа се должи, пред сè, на споредбено многу помалото потребно количество на нанополнило, при кое се постигнуваат извонредни подобрувања на механичките својства, а истовремено на полимерот му се даваат и други пожелни карактеристики и функционалност. Така, од првата успешна синтеза на нанокompозитот најлон-6/глина, изведена во истражувачкиот центар на Тојота по пат на полимеризација на мономерот во присуство на глинени честички (Usuki et al., 1993; Okada & Usuki, 1995) и неговата комерцијализација во индустриски производ, бројот на публикации и патенти на тема полимерни нанокompозити е во постојан пораст (сл. 1), а расте и бројот на индустриски производи од различен вид.



Сл. 1. Публикации и патенти од областа на полимерните нанокompозити во периодот 2000–2018 год. (Информациите се преземени од базата на Google Scholar на 17.9.2019 год.)

Преработката на полимерните нанокompозити во готов производ се изведува обично со технолошката опрема вообичаена за преработката на полимерите/пластиката, што секако претставува економска погодност (Harper, 2006). Нанотехнологијата е мултидисциплинарна наука, која ги обединува хемијата, физиката, електрониката, науката за материјали, но и биолошките науки, а нуди револуционерни решенија за најразлични подрачја – од конструкциски и градежни материјали до медицински и козметички производи. Бројни се трудовите во кои се опишани синтезата, својствата и потенцијалната примена на полимерните нанокompозити (Ray & Okamoto, 2003; Alexandre & Dubois, 2000; Vaia & Giannelis, 2001; Jancar et al., 2010), што се должи на предизвикот да се добијат материјали со подобрени својства во споредба со полимерниот микро- или макрокомпозит со истата полимерна матрица. Синергизмот, карактеристичен за нанодимензиите (што е преодна зона помеѓу макро- и молекуларното ниво) во споредба со модификациите кај полимерите со полнила/зајакнувачи кои имаат микродимензии, е ексклузивна придобивка на полимерните нанокompозити (Paul & Robeson, 2008). Дobar пример се нанокompозитите зајакнати со слоевити силикати, кои во последната деценија привлекоа голем интерес и од научен и од практичен аспект токму поради нивните исклучителни механички својства, што е особено често илустрирано на примерот на полипропиленските материјали (Svoboda et al., 2002; Kawasumi et al., 1997; Ferreira et al., 2011; Zeng et al., 2005), добрата топлинска отпорност, добрите бариерни својства (непропустливост на гасови), како и значително намалената запаливост (Sorrentino et al., 2006; Gilman, 1999), кога овие својства ќе се споредат со појдовниот полимер и неговите конвенционални композити. Сите набројани ефекти се постигнуваат со многу мали количества глина внесена во нанокompозитот, честопати помали од 5 мас%, додека зајакнувањето на конвенционалните композити се врши со 20 – 40 мас% зајакнувачка компонента (стаклени, јаглородни, араמידни и други типови влакна). Кај глината ова се должи на екстремно големиот однос должина/дебелина на слоевите, кои, кога се деламинирани во матрицата, поседуваат огромна специфична површина. Дополнително, поради ориентацијата на слоевите глина во полимерот, нанокompозитите имаат димензиона стабилност во двете насоки наместо во една, како што е тоа случај кај изотропните полнила.

Гумата, наспроти нејзината фасцинантна еластичност и мекост, не е применлива во нативната форма. За да се постигнат потребните физичко-

механички својства, како и отпорноста кон замор и абразија, традиционален начин е зајакнувањето со додавање полнила. Со децении наназад како полнила масовно се применуваат саѓите и минералните полнила од типот на силициум диоксид, во количества како и кај другите наполнети полимери, т.е. 20 – 40 мас%. Саѓите како полнило за гумата, всушност, се применуваат уште од почетокот на дваесеттиот век. Тие, како и силициум диоксидот, претставуваат сферични честички со димензии 5 – 100 nm. Притоа, аналогно на сите наполнети полимери (микрокомпозити), добрата дисперзија на полнилото и адхезијата на граничната површина полимер/полнило играат клучна улога за постигнување зајакнувачки ефект и за намалување на хистерезата кај еластомерите. Сепак, кај конвенционалните композити (микрокомпозити) на гумата, зајакнувачките честички се инкорпорирани во форма на агрегати (кластери), т.е. полимерните макромолекули не се вметнати меѓу одделни честички на полнилото. Ваквите агрегати најчесто се со димензии до неколку стотици нанометри, и тие не можат да се раздвојат при термомеханичкото мешање, односно при процесирањето на гумата во готов производ.

Исто така треба да се напомни дека, иако конвенционалните гумени производи имаат долга традиција, потребата од големо количество полнило ја отежнува процесибилноста и воедно ја зголемува тежината на крајниот производ. Затоа концептот на наноматеријалите е особено пожелен за производите од гума, бидејќи нивната применливост во секој случај е врзана за потребата од зајакнувачко полнило.

Во последната деценија се интензивирани истражувањата на нанокompозитите на база на гума, при што како полнила се користени талкот, слоевитите и други форми на силикатите, јаглеродните наноцевки и нановлакна, графенот и др. (Bokobza, 2019). За најатрактивни се сметаат слоевитите силикати и јаглеродните наноцевки. Во случај на силикатите, низ бројни истражувања е покажано дека е можно да настанат четири различни структури, и тоа: конвенционална (во тој случај всушност настанува микрокомпозит), делумно интеркалирана и ексфолирана, целосно интеркалирана и хомогено диспергирана и целосно ексфолирана и диспергирана. Предизвик, поради големиот вискозитет на гумата и тешкото рамномерно диспергирање на полнилото низ медиум со висок вискозитет, останува добивањето на последната структура, која се одликува со супериорни својства на нанокompозитот во однос на сите други.

Подобрените својства на нанокompозитите се доведуваат во врска со модификацијата на структурата и на динамиката на полимерот во близина и на површината на наночестичката. Поради големата специфична површина, уделот на полимер, лоциран во оваа зона, значително влијае на севкупните својства на нанокompозитот, дури и при многу мали концентрации на нанополнилото.

Наспроти докажаните предности на нанокompозитите, вклучувајќи ги оние на база на еластомерна матрица, сепак нивната примена до денес е ограничена на релативно малку практични примери (Pfaendner, 2010; Khalid et al., 2017).

Со еколошки најприфатливиот и економски најисплатливиот метод на директна интеркалација од растоп, произведени се комерцијални продукти од компаниите RTP Company, Southern Clay Products, GM, Montell, Nanocor & Honeywell Polymer (<https://www.nanowerk.com/>), соодветни главно за автомобилската индустрија, градежништвото и индустријата на пакување.

Се очекува дека комерцијализацијата на нанокompозитите на база на гума ќе се зголемува, особено со развојот на ефективни методи за нивно добивање и преработка, но и како резултат на продлабочување на знаењата за механизмите кои управуваат со однесувањето на овие материјали, односно подлабокото разбирање на корелацијата морфологија–својства.

СОДРЖИНА

ПРЕДГОВОР	v
1. ВОВЕД	1
2. ЕЛАСТОМЕРИ	5
2.1. Вмрежен еластомер – гума.....	6
2.2. Природен каучук (natural rubber, NR)	8
2.3. Синтетички еластомери	10
3. НАНОПОЛНИЛА	15
3.1. Глинени минерали.....	16
3.1.1. Номенклатура и класификација	16
3.1.2. Организација и структура на глинените минерали. Структура на монтморилонитот	18
3.1.3. Органоглина	20
3.1.4. Глини и органоглини кои се користат за добивање еластомерни нанокомпозити	20
3.1.5. Комерцијална примена на глинени минерали	22
3.2. Јаглеродни наноцевки	23
3.2.1. Синтеза на јаглеродни наноцевки	25
3.2.2. Својства на јаглеродните наноцевки	26
3.2.3. Функционализација на јаглеродните наноцевки	28
3.2.3.1. Ковалентна функционализација	29
3.2.3.2. Нековалентна функционализација	30
3.2.3.3. Подобрена дисперзија на повеќеслојни јаглеродни наноцевки (MWCNT) во различни растворувачи со помош на немодифициран монтморилонит (Mt)	31
3.2.4. Комерцијална примена на јаглеродните наноцевки	35
3.3. Графен.....	35
3.4. Фулерени	37
3.5. Други типови нанополнила.....	38
4. ЗАЈАКНУВАЊЕ НА ЕЛАСТОМЕРИТЕ СО ПОЛНИЛА	43
4.1. Теорија за зајакнување на гумата	45
4.2. Најнови достигнувања во теоријата за вмрежување на полнилата во еластомерите. Модел на агрегацијата кластер–кластер (CCA)	48

4.2.1. Примена на моделот на ССА при процена на привидната енергија на вмрежување на полнитото и ефектот на Пајн.....	55
4.3. За меѓуфазната област кај полимерните нанокмозити.....	59
5. МЕТОДИ ЗА ДОБИВАЊЕ ЕЛАСТОМЕРНИ НАНОКОМПОЗИТИ.....	65
5.1. Добивање нанокмозити од раствор и од латекс	65
5.1.1. Нанокмозити еластомер/јаглеродни наноцевки добиени од раствор	66
5.1.2. Нанокмозити еластомер/графен добиени од раствор и латекс	71
5.1.3. Нанокмозити еластомер/јаглеродни нановлакна добиени од раствор	74
5.1.4. Нанокмозити еластомер/нанодијаманти добиени од раствор	75
5.2. Механичко мешање	77
5.2.1. Нанокмозити еластомер/јаглеродни наноцевки добиени со механичко мешање.....	78
5.2.2. Нанокмозити еластомер/графен добиени со механичко мешање	83
5.2.3. Нанокмозити еластомер/фулерен добиени со механичко мешање	85
5.2.4. Нанокмозити еластомер/јаглеродни нановлакна добиени со механичко мешање	85
5.3. Комбинација на двата метода, добивање нанокмозити од раствор и со механичко мешање	86
5.4. Други методи	88
5.4.1. Полимеризација <i>in-situ</i>	88
5.4.2. Механичко мелење со топки.....	89
6. РЕЛАЦИЈАТА МОРФОЛОГИЈА – СВОЈСТВА КАЈ ЕЛАСТОМЕРНИТЕ НАНОКОМПОЗИТИ.....	91
6.1. Важни методи за карактеризација на морфологијата на еластомерните нанокмозити	94
6.2. Влијание на морфологијата на нанокмозитот врз неговите својства	98
6.2.1. Релацијата морфологија–својства кај нанокмозитите добиени од раствор.....	98
6.2.2. Релацијата морфологија–својства кај нанокмозитите добиени со механичко мешање	104
6.3. Електрон-спинската резонанца (ESR) како нов метод за утврдување синергија меѓу две различни нанополнила диспергирани во еластомерна матрица	112
КРАТЕНКИ	121
КОРИСТЕНА ЛИТЕРАТУРА.....	125