

УДК 541.64.539.3

СТРУКТУРА И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЛИН¹

© 2003 г. Е. М. Антипов*, М. А. Гусева*, В. А. Герасин*, Ю. М. Королёв*,
А. В. Ребров*, Н. Р. Fischer**, И. В. Разумовская***

* Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

** TNO Institute of Applied Physics
De Welen 6, P.O. Box 595, 5600 AN Eindhoven, the Netherlands

*** Московский педагогический государственный университет
119435 Москва ул. М. Пироговская, 29

Поступила в редакцию 26.12.2002 г.
Принята в печать 03.07.2003 г.

Методами ДСК, РСА, оптической микроскопии и механических испытаний исследовано влияние типа и концентрации наполнителя на структуру и деформационное поведение нанокомпозитов на основе ПЭНП и Na^+ -монтмориллонита (природной глины), модифицированного различными субстратами. При кристаллизации этой системы из расплава часть полимера кристаллизуется на поверхности частиц слоевого силиката, как на гетерогенных зародышах, приводя к формированию мелко-кристаллитной фракции и бимодальному распределению кристаллитов по размерам. Пластины слоевого силиката всегда выстраиваются параллельно поверхности изотропной пленки, полученной прессованием из расплава. Модуль Юнга материала выше, а прочность и удлинение при разрыве ниже для нанокомпозитов по сравнению с аналогичными характеристиками "чистого" полимера. Как оказалось, холодная деформация пленок из композита имеет своим следствием значительное (более чем вдвое) уменьшение размеров кристаллитов, хотя температура плавления ПЭНП в ориентированном нанокомпозите остается практически такой же, как и для исходной изотропной пленки.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что новое – это хорошо забытое старое. Структура слоевых силикатов и, в частности, Na^+ -монтмориллонита была идентифицирована и детально изучена еще в середине XX века [1, 2]. Сегодняшний всплеск интереса к указанным системам связан с тем обстоятельством, что высокодисперсные порошки таких неорганических материалов, имея ярко выраженную слоевую структуру, оказались чрезвычайно перспективными для использования в качестве наполнителей при получении полимерных композитов [3].

Действительно, поскольку свойства композиционного материала определяются уровнем взаимо-

действия полимерной матрицы и неорганического наполнителя, очевидно, что из трех вариантов, показанных на рис. 1, наиболее перспективным с точки зрения улучшения механических свойств является второй. В этом случае макромолекулы, многократно "пронизывая" внутрислоевые пространства частиц глины (так называемый процесс интеркаляции), обеспечивают самый высокий уровень взаимодействия из трех возможных случаев. Такую систему называют нанокомпозиционной в отличие от двух других, мезо- (степень диспергирования практически на молекулярном уровне) и микрокомпозиционных соответственно.

С анализа структуры и деформационного поведения простейшей нанокомпозиционной системы на основе ПЭНП и Na^+ -монтмориллонита настоящая работа открывает серию публикаций по изучению нанокомпозитов, полученных разными способами из практически важных промышленных полимеров, таких как ПЭ низкой, средней и

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-33099 и 02-03-33163), фонда NWO (грант 047-009-023) и Федеральной целевой программы "Интеграция" (код проекта ИО 440/922).

E-mail: antipov@ips.ac.ru (Антипов Евгений Михайлович).

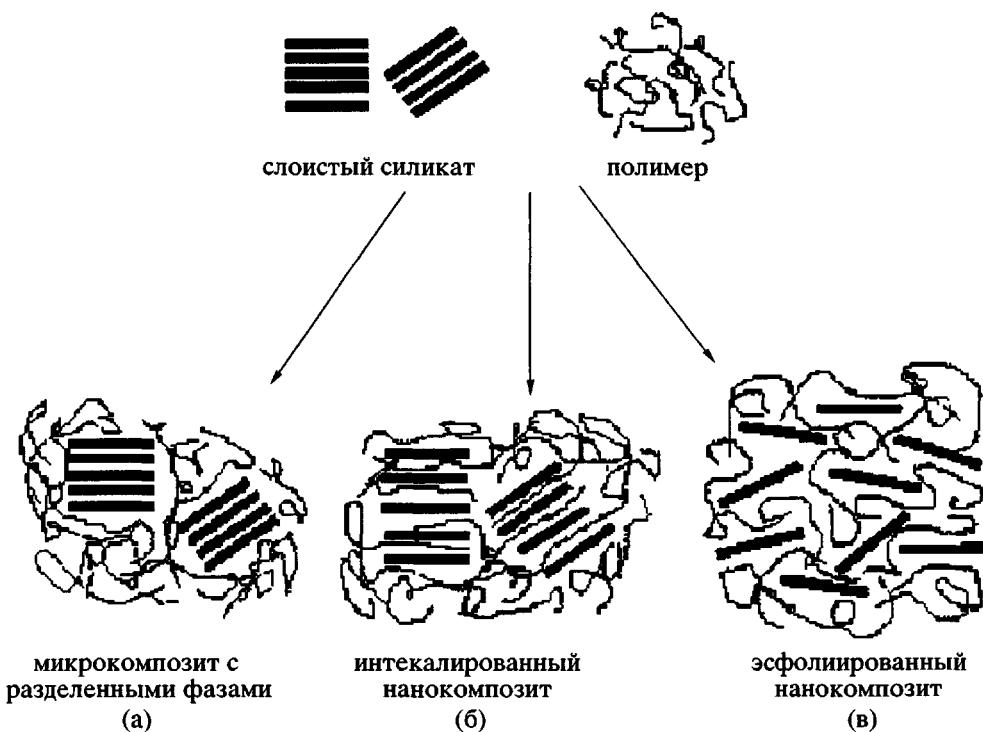


Рис. 1. Схематическое изображение моделей диспергирования слоевого силиката в полимерной матрице:
а – мезоуровень, б –nanoуровень, в – микроуровень.

высокой плотности, изотактический ПП, некоторые высшие поли- α -олефины, полидиены и т.д., а также их смесевые и сополимерные комбинации.

дением в межпакетные пространства ПГ специальных модификаторов различного типа – низкомолекулярных алифатических цепей с полярной группой четвертичного аммония на конце (табл. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве полимерного связующего использовали промышленный ПЭНП (Shell C°). Основой наполнителей, добавляемых в полимерный расплав при 170°C, являлась природная глина (ПГ), Na^+ -монтмориллонит с катион-обменной емкостью 95 мэкв/100 г. Кроме того, изучали три модифицированные глины (МГ), полученные вве-

Методика модификации ПГ и процесс приготовления нанокомпозитов детально описан в работе [4].

Исследовали две серии пленок диаметром 10 см и толщиной 0.2–0.3 мм, полученных прессованием из расплава при 170°C. В первой (образцы S1, S2, S3, S4 и S5) модификатором глины являлся М-0, причем концентрация чистой глины в материалах составляла ≤0.1; 1; 3; 5 и 10 мас. % соответственно.

Таблица 1. Характеристики систем, используемых в качестве наполнителей

Наполнитель	Модификатор	Содержание модификатора, мас. %	ПГ, мас. %	S, nm^2	L, nm
ПГ	–	–	100	–	–
МГ-0	М-0	14.4/42.8	42.8	–	–
МГ-1	М-1	25.0	75	1.41*	0.84
МГ-2	М-2	20.0	80	1.04	1.02

Примечание. М-0 – модификатор сложного состава, состоящий из диоктадецилдиметиламмоний бромид (ДОДАБ) в количестве 14.4% и содержащий также молекулы блок-сополимера ПЭО-ПЭ с $M_w = 571$ в количестве 42.8%; М-1 – “чистый” ДОДАБ, М-2 – аминолауриновая кислота; S – площадь поверхности силиката, приходящаяся на одну молекулу; L – расстояние между цепями модификатора на поверхности силиката.

* Два алифатических фрагмента в одной молекуле.

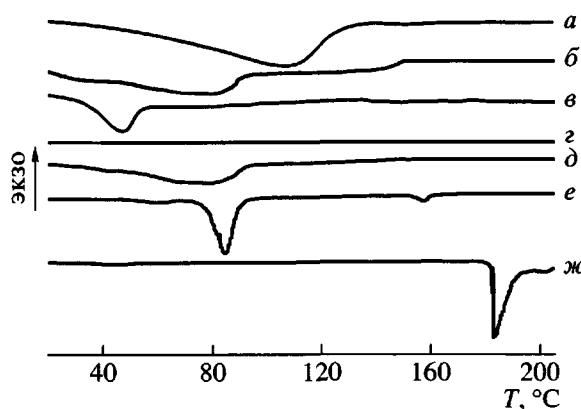


Рис. 2. Термограммы ДСК, полученные при нагревании ПГ (*а*), МГ-0 (*б*), МГ-1 (*в*), МГ-2 (*г*), одного из компонентов модификатора М-0 – ПЭ–ПЭО (*д*), М-1 (*е*) и М-2 (*ж*).

но. Во второй образцы (S4, S7, S9 и S10) содержали одинаковое количество наполнителя в пересчете на чистую глину (5 мас. %), но в нем или варьировался тип модификатора (для первых трех образцов использовали М-0, М-1 и М-2 соответственно), или он вообще отсутствовал (последний образец S10).

Изучали также ориентированные пленки, полученные одноосной деформацией при комнатной и повышенных температурах 60 и 80°C. Испытывали двусторонние “лопатки” с длиной рабочей части 10 мм. Образцы деформировали до различной кратности растяжения со скоростью 5 мм/мин. Поперечное сечение образца определяли с помощью оптического микроскопа. Механические характеристики находили статистическим усреднением измерений минимум для пяти образ-

Таблица 2. Данные ДСК для наполнителей и их модификаторов

Образец	T _{нач} , °C	T _{кон} , °C	T _{макс} , °C	ΔH, Дж/г
ПГ	20/40	143/140	107/–	182/28
М-1	70	98	83	128
МГ-1	20/25	58/59	46/48	71*/62*
М-2	179	198	182	203
МГ-2		События отсутствуют		
МГ-0	44	97	79	190*

Примечание. В числителе приведено значение для исходных образцов, в знаменателе – для образцов, высушенных при 120°C в течение 4 ч в вакууме.

* Данные рассчитаны на 1 г модификатора.

цов. При проведении РСА-исследований изотропных и ориентированных пленок в каждом случае съемка происходила в режиме на отражение и на просвет. Для анализа методом ДСК готовили навески 10–20 мг, помещенные в стандартные кюветы. С целью предотвращения влияния предыстории образец использовали лишь один раз.

Методы исследования

Рентгеновские измерения проводили при 20°C на 12 кВт-генераторе с вращающимся анодом фирмы “Rigaku” с регистрацией дифракционной картины посредством двумерного позиционно-чувствительного детектора фирмы “Bruker” (фоторентгенограмма) или сцинтилляционного счетчика (дифрактограмма). Использовали излучение CuK_α ($\lambda = 0.154$ нм), монохроматизированное графитовым монокристаллом. Компьютерное моделирование осуществляли с помощью рабочей станции “Silicon Graphics O2”.

ДСК-данные получали на калориметре “Mettler TA 4000” в температурном интервале от комнатной до 200°C со скоростью нагревания 10 град/мин. Эксперименты проводили на изотропных образцах и ориентированных пленках, поддерживаемых в свободном состоянии. Образцы деформировали на испытательной машине “Instron 1122”, оборудованной термокамерой. Микроскопические снимки получали на оптическом микроскопе “Carl Zeiss”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем приступить к обсуждению экспериментальных результатов, полученных непосредственно для нанокомпозитов, целесообразно обсудить некоторые свойства отдельных компонентов этих систем.

Наполнители и их модификаторы

Типичные кривые ДСК для глин и их модификаторов приведены на рис. 2, а температуры и теплоты переходов этих материалов суммированы в табл. 2.

На термограмме нагревания ПГ (рис. 2, кривая *a*) наблюдается широкий эндо-максимум, соответствующий, как показала оценка, наличию 6–8% гигроскопической и межпакетной воды. Поскольку

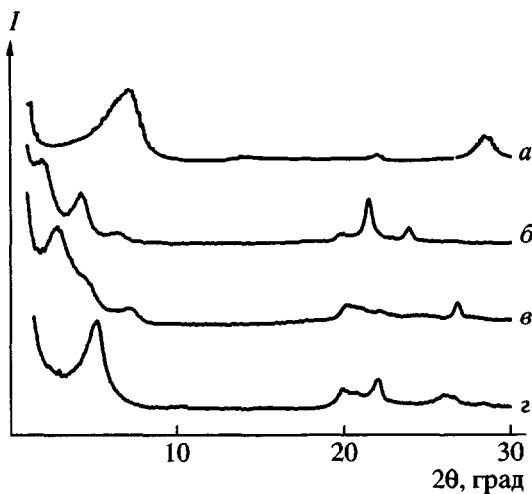


Рис. 3. Дифрактограммы, полученные в режиме съемки на отражение, для ПГ (а), МГ-0 (б), МГ-1 (в) и МГ-2 (г).

этот эффект приводит к агломерации частиц глины в относительно большие образования в расплаве полимера при 170°C и, как следствие, к пониженным прочностным характеристикам конечного материала, все силикатные порошки перед смешением проходили процедуру сушки в течение 4 ч в вакууме при 120°C. Высушенный образец ПГ почти не содержит воды (табл. 2), однако при выдержке в течение 24 ч на воздухе он ее опять набирает и кривая ДСК восстанавливается. Аналогичным образом ведут себя и модифицированные глины (рис. 2, кривые б–г, термограммы высушенных глин в работе не приведены).

Кривые ДСК-модификаторов (рис. 2, кривые д–ж) типичны для низкомолекулярных и олигомерных систем. Важно отметить, что лишь в одном случае МГ-1 наблюдается существование упорядоченной фазы модификатора ДОДАБ в модифицированной глине (рис. 2, кривая е). Можно предположить, что его молекулы формируют в межслоевых пространствах силиката некую двумерную структуру. Это могут быть дефектные кристаллиты или, что на наш взгляд более вероятно, домены двумерной мезофазы.

Дифрактограммы природной и модифицированной глин в виде ориентированных агрегатов (полученных холодным прессованием), зарегистрированные в режиме на отражение, представлены на рис. 3. Картина рассеяния в данном случае содержит хорошо выраженные базальные ре-

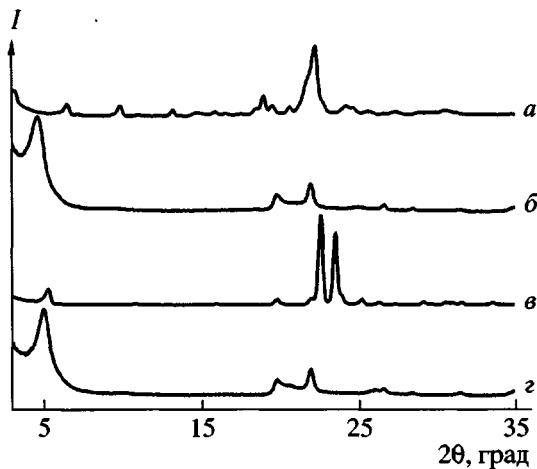


Рис. 4. Дифрактограммы, полученные в режиме съемки на прохождение, для модификаторов М-1 (а) и М-2 (в), глин МГ-1 (б) и МГ-2 (г).

флексы, отвечающие слоевой периодичности. Насыщение глицерином приводит к увеличению контраста и, как следствие, к выявлению на рентгенограммах большего числа порядков отражения рефлексов (001), положение которых к тому же смещается в сторону меньших дифракционных углов, что соответствует увеличению межслоевого расстояния на толщину мономолекулярного слоя глицерина, проникающего в межслоевые пространства для ПГ и МГ-1. Для глин МГ-0 и МГ-2 не наблюдается изменения межслоевого расстояния.

При съемке в режиме на прохождение (рентгенограммы не приведены) базальные рефлексы, напротив, регистрируются гораздо хуже, тогда как небазальные рефлексы типа $(h\bar{k}0)$ становятся хорошо выраженным. Все это отражает наличие плоскостной текстуры в ориентированном агрегате, проявляющейся в преимущественной ориентации силикатных слоев параллельно плоскости образца.

Межплоскостное расстояние в модифицированных глинах существенно возрастает по сравнению с ПГ в ряду исследованных нами модификаторов М-2, М-1, М-0.

Сравнение рентгенограмм, полученных в режиме на прохождение, для систем с высокоэффективным модификатором М-1 и малоэффективным М-2 (рис. 4) показывает, что лишь в первом случае основной наиболее интенсивный

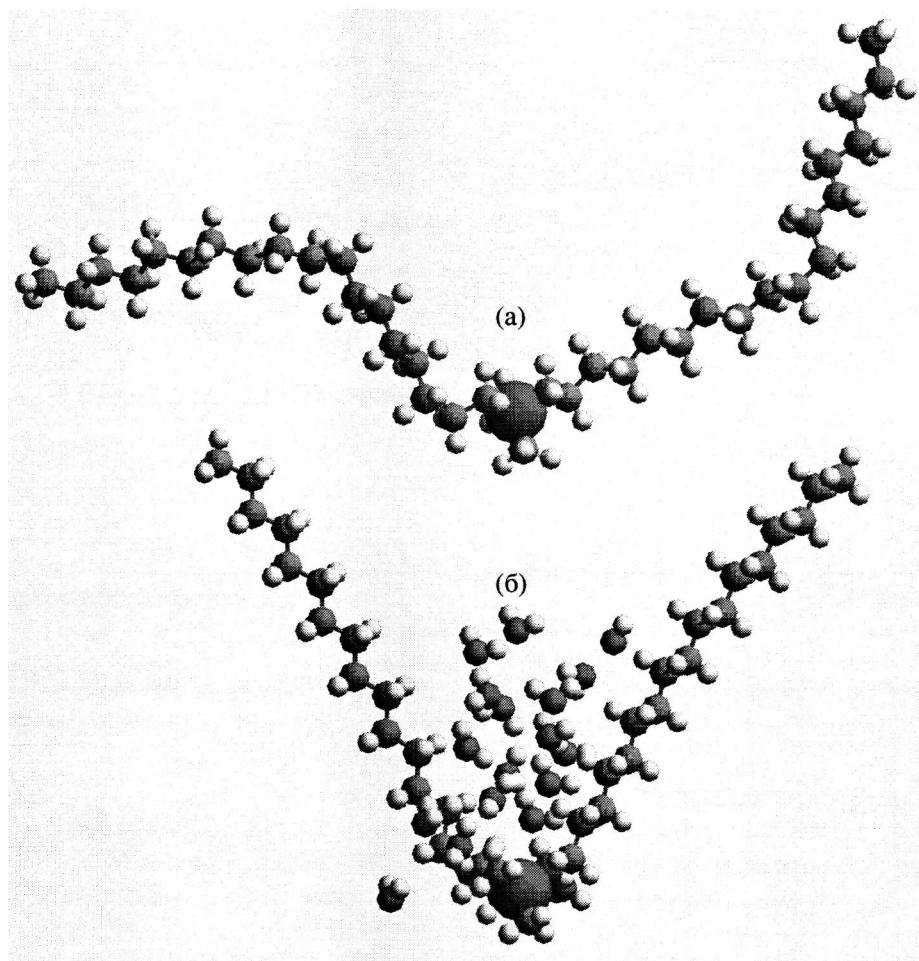


Рис. 5. Модель молекулы модификатора M-1, находящейся в межслоевом пространстве с ограниченной геометрией в отсутствие (а) и присутствии воды (б).

рефлекс “чистого” модификатора сохраняется и на дифракционной картине модифицированной глины. Таким образом, рентгеновские данные подтверждают предположение, сделанное на основе анализа данных ДСК, о том, что в отличие от M-1 в случае M-2 молекулы модификатора теряют способность формировать упорядоченную фазу (кристаллическую или мезоморфную) при введении в межслоевые пространства с ограниченной геометрией исследуемой нами глины.

Оценка “средней” площади поверхности слоевого силиката, приходящейся на один алифатический фрагмент молекулы модификатора, и среднего расстояния между этими фрагментами показала, что величины обоих параметров для M-2 заметно больше, чем для M-1 (табл. 1). Распределение заряда на поверхности слоя неоднородно, поэтому можно предположить, что модификатор всегда локализован в областях с повышенной

концентрацией заряда. Однако вероятность образования упорядоченных областей у сдвоенных алифатических цепей M-1, закрепленных единственным полярным центром на поверхности силиката, безусловно, больше, чем в случае M-2, когда молекула содержит лишь один алифатический фрагмент.

На термограммах чистой и модифицированных глин наблюдали широкие максимумы, связанные с присутствием воды. Это позволяет предположить, что сушка при повышенных температурах приводит к уменьшению межслоевых расстояний (табл. 3). По-видимому, молекулы воды способствуют “ожесточению” цепей модификатора, снижая содержание *гоши*-конформеров. Действительно, согласно данным работы [5], вода окружает именно полярную часть молекулы модификатора (ион азота и прилегающий к нему ближайший фрагмент алифатической цепи). Модельные построения, проведенные для одиночной

Таблица 3. Рентгеновские данные для природной и модифицированной глин

Образец	Межслоевое расстояние, нм		Дальность действия когерентности, нм	Число силикатных слоев	Тип слоевых последовательностей
	исходное	после сушки*			
ПГ	1.25	0.95	7.2	6	Периодический
МГ-0	4.13	1.8	12.6	3	Апериодический
МГ-1	3.72	2.7	10.8	3	Апериодический
МГ-2	1.75	1.4	11.4	6	Периодический

* Отжиг при 120°C в вакууме $\sim 10^{-2}$ – 10^{-3} МПа в течение 4 ч.

Таблица 4. Данные ДСК для исследуемых нанокомпозитов

Образец	$T_{\text{наq}}$, °C	$T_{\text{кон}}$, °C	$T_{\text{макс}}$, °C	ΔH , Дж/г
S1	83.6/83.5/84.8	110.0/111.4/114.3	103.8/102.0/107.2	55.9/55.5/57.1
S2	81.0/83.5/83.6	109.0/112.2/113.9	103.0/102.8/106.3	66.7/48.6/49.2
S3	82.7/82.3/86.5	112.2/109.3/115.2	102.9/102.1/108.8	59.3/51.9/57.2
S4	87.3/81.9/82.3	106.7/106.7/113.9	100.0/101.3/107.2	52.2/79.9/64.3
S5	83.2/84.0/85.3	111.0/110.0/113.4	102.1/102.1/106.7	65.4/53.4/54.4
S7	89.0/88.2/86.5	110.5/111.0/114.7	105.1/104.2/107.6	83.4/46.8/53.5
S9	92.0/84.9/77.7	113.0/108.4/112.6	106.3/103.0/105.5	55.2/54.4/66.0
S10	94.5/–/80.2	112.6/–/113.1	102.1/–/106.7	44.3/–/64.5

Примечание. Первая цифра – образцы, закаленные из расплава; вторая – образцы, закаленные из расплава и затем отожженные при оптимальной для ПЭНП температуре 80°C в течение 1 ч; третья – образцы, закаленные из расплава и затем отожженные при 100°C в течение 1 ч.

молекулы модификатора М-1 в соответствии с работой [6], показали (рис. 5), что высказанные предположения весьма близки к реальности.

Оценки “дальнодействия” когерентности и числа силикатных слоев в областях когерентного рассеяния, проведенные по формуле Селякова–Шеррера (табл. 3), также свидетельствуют о том, что модификаторы М-0 и М-1 более эффективны, чем М-2: в глинах МГ-0 и МГ-1 количество силикатных слоев в кристаллитах меньше, чем в ПГ и МГ-2. Только в последнем случае (как, впрочем, и у немодифицированной глины) последовательность слоев имеет периодический характер. Апериодический характер рефлексов указывает на неравномерное заполнение слоев и образование смешанно-слойной структуры.

Нанокомпозиты (изотропные пленки)

Кривые ДСК для исследуемых нанокомпозитов приведены на рис. 6а. Для всех образцов без исключения они аналогичны и содержат отчетливо выраженный эндо-максимум, отвечающий плавлению ПЭНП. Характерным для всех термо-

грамм является наличие еще одного слабого максимума в области ~50°C, отвечающего, на наш взгляд, за формирование мелкокристаллитной фракции при кристаллизации полимера из расплава на поверхности силикатных частиц, как на гетерогенных зародышах. Возможно, это эпитаксиальная кристаллизация.

Поскольку известно, что условия кристаллизации (температура, скорость охлаждения и т.д.) определяют формирование морфологии полимера, все образцы были приготовлены в строго идентичных условиях, но при разных режимах термообработки. Однако анализ данных ДСК, представленных в табл. 4, не позволяет выявить каких-либо заметных корреляций между типом наполнителя, его содержанием и температурой или теплотой плавления ПЭНП.

Типичная фоторентгенограмма изотропной пленки, полученная в режиме на прохождение, показана на рис. 7а, тогда как дифрактограммы всех образцов, зарегистрированные в режиме на отражение, представлены на рис. 8. Как и при съемке “чистых” наполнителей (в отсутствие по-

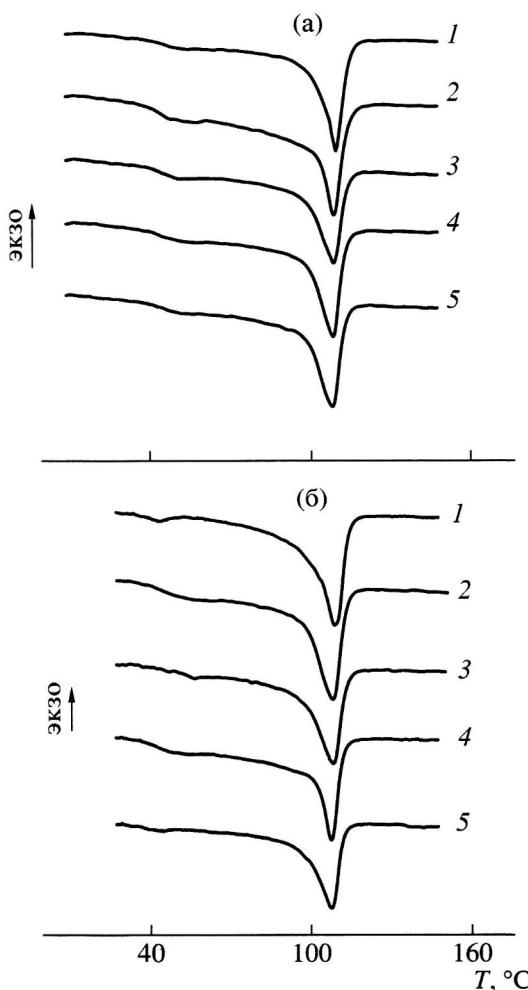


Рис. 6. Термограммы ДСК, полученные при нагревании изотропных (а) образцов S1 (1), S4 (2), S7 (3), S9 (4), S10 (5) и ориентированных (б) пленок S1 (1), S2 (2), S3 (3), S4 (4) и S9 (5).

лимерной матрицы), в первом случае (на прохождение) базальные рефлексы глины почти не регистрируются на рентгенограмме нанокомпозитов, а во втором (на отражение) – они очень хорошо выражены, причем их интенсивность заметно возрастает по мере увеличения концентрации наполнителя в полимерной матрице, что вполне естественно.

Даже при очень малом содержании глины (образец S1) рефлекс (001) надежно разрешается. По мере повышения концентрации наполнителя число разрешаемых базальных рефлексов возрастает, и при наибольшем его содержании (10%) удается зарегистрировать даже 16-й порядок отражения (рис. 8, кривая *d*). Такого количества рефлексов не удавалось выявить для ориентиро-

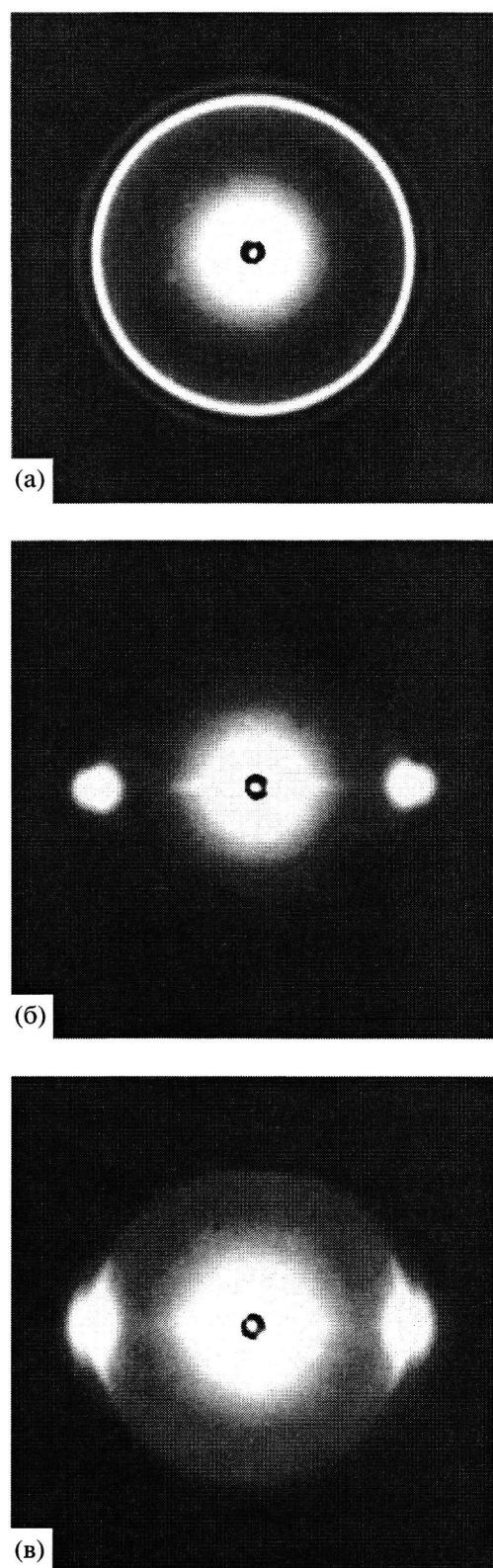


Рис. 7. Фоторентгенограммы в больших углах дифракции, полученные в режиме съемки на прохождение, для изотропной пленки S4 (а) и ориентированных при комнатной температуре пленок S1 (б) и S9 (в). Ось ориентации образца направлена вертикально.

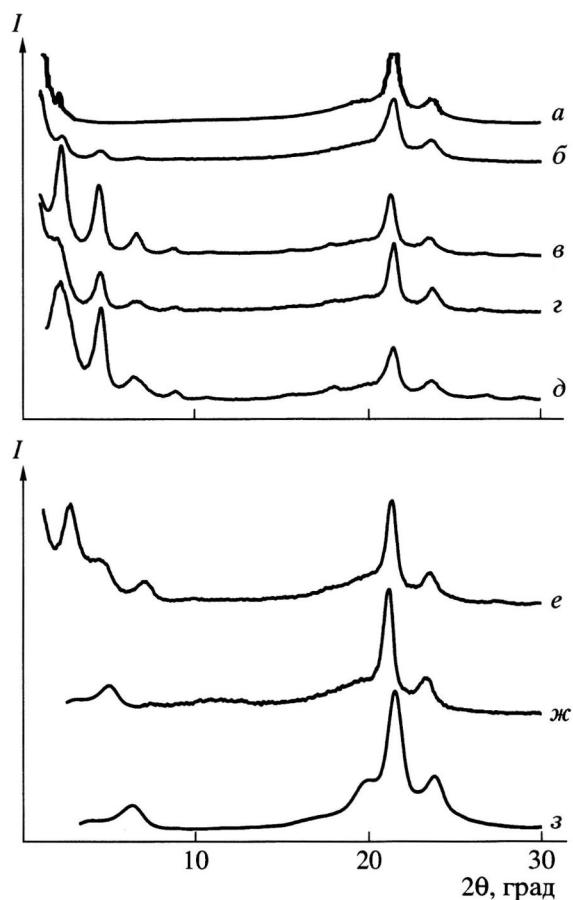


Рис. 8. Дифрактограммы, полученные в режиме съемки на отражение, для S1 (а), S2 (б), S3 (в), S4 (г), S5 (д), S7 (е), S9 (ж) и S10 (з).

ванных агрегатов “чистых” наполнителей даже в случае их насыщения глицерином. Это обстоятельство указывает на существенно более выраженную плоскостную текстуру (более высокую степень ориентации силикатных слоев) в пленке нанокомпозита по сравнению с ориентированным агрегатом наполнителя.

Межслоевое расстояние во всех композитах всегда несколько меньше (рис. 8), чем для “чистого” наполнителя, что, по-видимому, связано с процедурой приготовления пленки из расплава полимера при повышенных температурах, в известной мере аналогичной процессу сушки, описанному выше.

Кристаллографические характеристики полимерной матрицы нанокомпозитов суммированы в табл. 5. Однако, как и в случае данных ДСК, анализ результатов РСА не позволяет выявить каких-либо заметных корреляций между типом наполнителя, его содержанием и структурой полимерной матрицы. Кристалличность для всех исследуемых систем составляет 45–50%, другие кристаллографические параметры также типичны для ПЭНП.

Анализ микрофотографий на рис. 9 позволяет заключить, что в нанокомпозитах с модифицированными наполнителями гомогенность распреде-

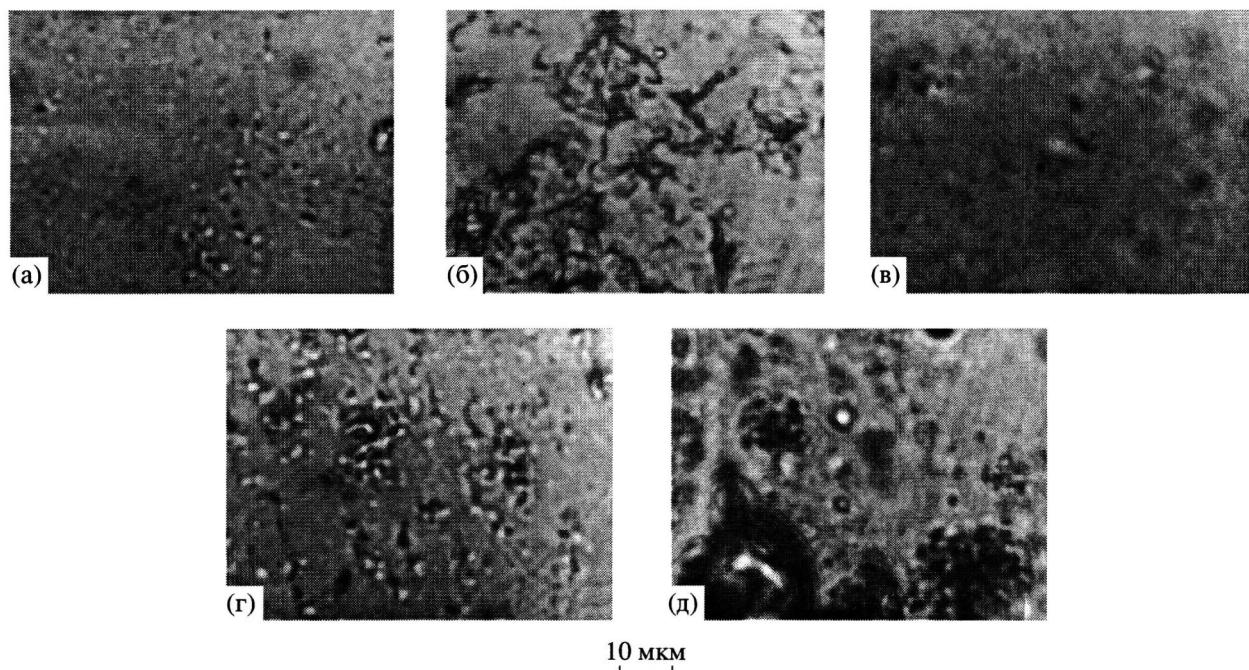


Рис. 9. Оптические микроснимки образцов S2 (а), S4 (б), S7 (в), S9 (г) и S10 (д).

Таблица 5. Кристаллографические характеристики для полимерной матрицы приготовленных нанокомпозитов

Образцы	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>C</i> , %	<i>L</i> ₁₁₀ , нм	<i>L</i> ₂₀₀ , нм	<i>L</i> ₀₂₀ , нм
S1	0.750	0.497	45	16	10	18
S2	0.749	0.496	50	17	11	19
S3	0.749	0.496	50	19	12	15
S4	0.748	0.496	47	19	12	18
S5	0.748	0.496	40	19	11	12
S7	0.756	0.497	50	16	10	16
S9	0.751	0.499	48	16	10	18
S10	0.753	0.498	45	17	9	15

Примечание. *a* и *b* – параметры элементарной ячейки ромбической модификации ПЭНП; *C* – степень кристалличности полимера; *L*_{hkl} – средний размер кристаллитов вдоль кристаллографического направления (*hkl*).

Таблица 6. Механические характеристики приготовленных нанокомпозитов

Образец	Модуль, МПа	Прочность, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
S1*	100/30/25	12.8/7.0/3.6	610/600/490
S2**	150/30/–	8.8/5.5/–	330/420/–
S3**	200/30/–	9.2/5.8/–	290/340/–
S4**	140/30/–	9.6/4.0/–	40/170/–
S5**	180/–/–	8.3/–/–	25/–/–
S7**	180/30/–	8.9/4.7/–	290/320/–
S9**	150/40/–	9.6/4.6/–	240/120/–
S10***	160/30/–	7.9/3.5/–	100/90/–

Примечание. Первая цифра – 20°C; вторая – 60°C; третья – 80°C.

* Длина исходного образца во всех случаях составляла 10 мм.

** Дефектный образец.

*** Очень дефектный образец.

ления частиц глины в полимерной матрице несколько выше, чем в ПГ. Однако ни в одном из образцов не удается добиться достаточно высокой степени дисперсности, что естественно должно соответствующим образом сказаться на прочностных свойствах полученных материалов.

Нанокомпозиты (ориентированные образцы)

Механические характеристики при различных температурах деформации суммированы в табл. 6.

Анализ приведенных данных показывает, что модуль ориентированной пленки всегда выше у нанокомпозитного материала, тогда как прочность и относительное удлинение при разрыве всегда ниже. Последний параметр закономерно снижается по мере увеличения концентрации наполнителя в системе. Наполненные материалы при этом проявляют высокую эластичность: при разрыве образца в процессе деформации наблюдается его усадка до остаточной величины всего лишь ~30 %.

Данные ДСК для холодно деформированных нанокомпозитов (рис. 6б), как и в случае изотропных образцов, аналогичны в том смысле, что все термограммы содержат отчетливо выраженный эндо-максимум при 107–109°C, отвечающий плавлению ПЭНП. Энталпия плавления для “почти чистого” полимера (образец S1) равна 100 Дж/г, но оказывается существенно более низкой в нанокомпозитах с заметным содержанием глины – 55–60 Дж/г. Для S1 на кривой ДСК наблюдается также слабый, но хорошо выраженный эндо-пик с максимумом в области ~50°C (3 Дж/г), отвечающий за формирование мелкокристаллитной фракции полимера при кристаллизации из расплава на поверхности силикатных частиц. В нанокомпозитах этот максимум становится более “размытым” и охватывает гораздо больший интервал температур от 40 до 100°C, что свидетельствует уже не о бимодальном, как в случае S1, а об очень широком распределении кристаллитов по размерам.

Можно предположить, что существенное уменьшение теплоты плавления ПЭНП в нанокомпозите со 100 до 60 Дж/г (основной пик плавления полимера) связано с выделением в отдельную фракцию некоторой части кристаллической фазы. Плавлению именно этой фракции и соответствует широкий эндо-эффект на термограмме ДСК.

Температура плавления ПЭНП после холодной деформации сохраняется практически такой же, как и в изотропных образцах. Точнее, она на несколько градусов возрастает в ориентированном материале с развитой *c*-текстурой кристаллитов, что, казалось бы, выглядит вполне естественным для системы с высокой степенью ориентации макромолекул (рис. 7б и 7в). Тем не менее данный факт представляется удивительным, по-

Таблица 7. Кристаллографические характеристики для полимерной матрицы нанокомпозитов, деформированных при комнатной температуре (числитель) и 60°C (знаменатель)

Образец	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>L</i> ₁₁₀ , нм	<i>L</i> ₂₀₀ , нм	<i>L</i> ₀₂₀ , нм	<i>L</i> ₀₀₂ , нм
S1	0.770/0.758	0.501/0.501	0.254/0.254	5/11	5/7	6/10	5/5
S2	0.759/0.751	0.498/0.496	0.253/0.253	7/11	5/8	6/9	5/5
S3	0.755/0.752	0.498/0.497	0.253/0.254	8/11	6/8	8/9	4/5
S4	-/0.752	-/0.496	-/0.254	-/12	-/8	-/10	-/5
S5	-/0.753	-/0.498	-/0.254	-/9	-/7	-/6	-/3
S7	0.758/0.754	0.496/0.492	0.254/0.253	7/10	6/7	10/10	4/5
S9	0.760/-	0.502/-	0.254/-	6/-	6/-	10/-	4/-
S10	-	-	-	-	-	-	-

скольку размеры кристаллитов при холодной деформации уменьшаются в 2–3 раза (табл. 7).

Эффект “измельчения” кристаллитов при холодной деформации ПЭНП, особенно наглядно выраженный на экваториальных дифрактограммах, полученных в режиме на прохождение (рис. 10), хорошо известен [7–9]. Однако в нашем случае остается открытым вопрос, почему температура плавления полимера “не реагирует” соответству-

ющим образом на это явление. По-видимому, именно наличие мелкокристаллитной фракции с широким распределением по размерам ответственно за тот “размытый” эндо-эффект на термограммах ДСК, который обсуждался выше.

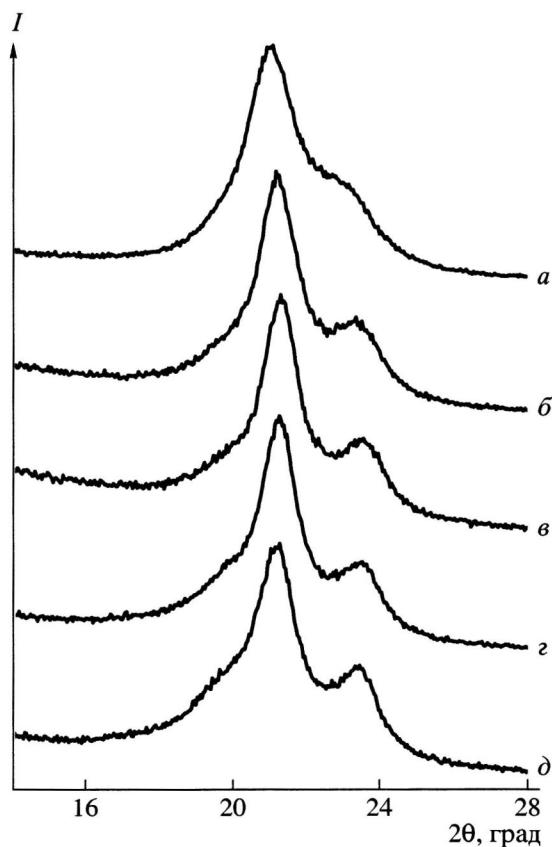


Рис. 10. Экваториальные дифрактограммы, полученные в режиме съемки на прохождение, для холдно деформированных образцов S1 (*a*), S2 (*b*), S3 (*c*), S7 (*г*) и S9 (*д*).

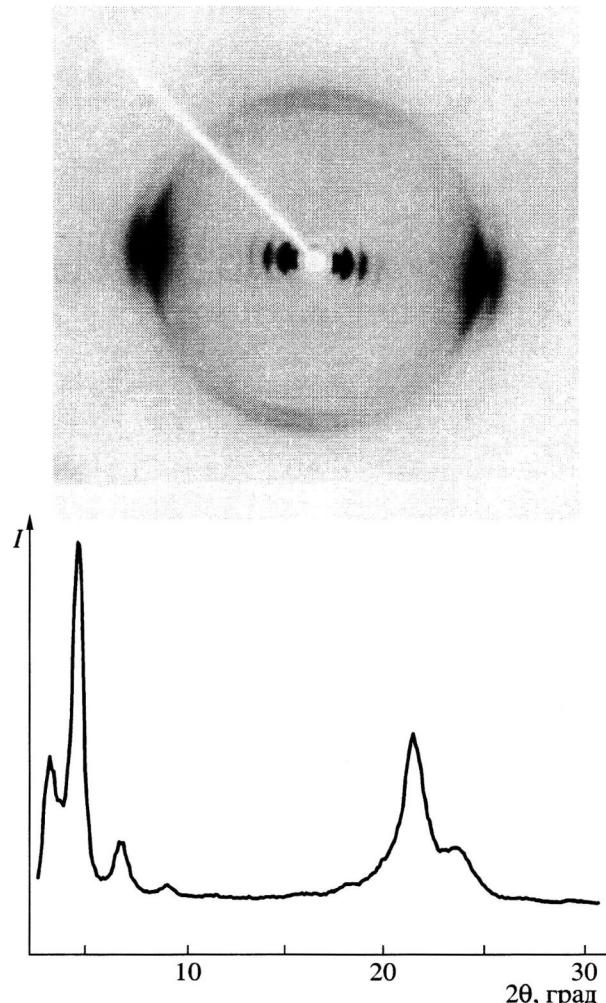


Рис. 11. Фоторентгенограмма в больших углах дифракции, полученная в режиме съемки на прохождение при направлении первичного пучка “в бок” образца S5, установленного на приборе вертикально.

В отличие от данных работ [7–9] описанные явления характерны также для образцов нанокомпозитов, деформация которых происходила при повышенных температурах, хотя эффект “измельчения” кристаллитов выражен в этом случае менее ярко (табл. 7).

Еще одно интересное наблюдение связано с ярко выраженной ориентацией силикатных слоев в ориентированных нанокомпозитах вдоль оси деформации. На рис. 11 представлена рентгенограмма деформированного при 60°C образца с максимальным содержанием глины (S5), полученная в режиме на прохождение, но таким образом, что первичный пучок, оставаясь перпендикулярным направлению деформации, был при этом направлен “в бок” образца. На экваторе рентгенограммы наблюдается ряд порядков отражений базальных рефлексов глины, тогда как на меридиане присутствуют лишь небазальные максимумы типа ($hk0$). Такой характер картины рассеяния свидетельствует о том, что силикатные слои лежат не только в плоскости пленки, но плюс к тому ориентированы параллельно оси растяжения материала.

Авторы выражают искреннюю признательность своим голландским коллегам за любезно

предоставленные образцы для данного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grim R.E. *Clay Mineralogy*. New York: McGraw-Hill, 1953.
2. Франк-Каменецкий А.А. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Под ред. Брауна Г. М.: Мир, 1965.
3. Alexandre V., Dubois Ph. // Mater. Sci. Eng. 2000. V. 28. № 1. P. 1.
4. Vaia R.A., Teukolsky R.K., Giannelis E.P. // Chem. Mater. 1994. V. 6. № 5. P. 1017.
5. Ниницеску К.Д. Органическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. Т. 1. С. 541.
6. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
7. Зубов Ю.А., Селихова В.И., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 2. С. 353.
8. Gerasimov V.I., Genin Ya.V., Kitaigorodsky A.I., Tsvankin D.Ya. // Kolloid-Z. Z. Polymere. 1972. B. 250. № 3. S. 518.
9. Gerasimov V.I., Genin Ya.V., Tsvankin D.Ya. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. № 10. P. 2035.

Structure and Deformation Behavior of Nanocomposites Based on LDPE and Modified Clays

**E. M. Antipov*, M. A. Guseva*, V. A. Gerasin*, Yu. M. Korolev*,
A. V. Rebrov*, H. R. Fischer**, and I. V. Razumovskaya*****

* Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

** TNO Institute of Applied Physics
De Welen 6, P.O. Box 595, 5600 AN Eindhoven, the Netherlands

*** Moscow State Pedagogical University,
ul. Malaya Pirogovskaya 29, Moscow, 119435 Russia

Abstract—The effects of the type and concentration of a filler on the structure and deformation behavior of nanocomposites based on LDPE and Na⁺ montmorillonite (a natural clay) modified by various substrates were studied by DSC, X-ray diffraction, optical microscopy, and mechanical testing. Upon crystallization of this system from melt, a part of the polymer crystallizes on the surface of layered silicate particles as heterogeneous nuclei, giving rise to a finely crystallite fraction and a bimodal crystallite size distribution. Layered silicate sheets always arrange parallel to the surface of an isotropic film prepared by melt molding. For the nanocomposites, the Young modulus is higher and strength and elongation at break are lower than the analogous characteristics of the original polymer. The cold drawing of composite films significantly (more than two times) decreases the dimensions of crystallites, although the melting temperature of LDPE in the oriented nanocomposite remains virtually the same as in the starting isotropic film.