

УДК 541.64:539.3

## СТРУКТУРА И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЛИН<sup>1</sup>

© 2003 г. Е. М. Антипов\*, А. А. Баранников\*, В. А. Герасин\*, Б. Ф. Шклярук\*,  
Л. А. Цамалашвили\*, 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.

Исследовано влияние типа и концентрации наполнителя, а также соотношения различных компонентов модификатора в наполнителе на структуру и деформационное поведение нанокомпозитов на основе изотактического ПП и  $\text{Na}^+$ -монтмориллонита (природной глины), модифицированного различными субстратами (модификаторами). При кристаллизации этой системы из расплава часть полимера кристаллизуется на поверхности частиц слоевого силиката, как на гетерогенных зародышах, приводя к образованию мелкокристаллитной фракции. При этом можно выделить кристаллы двух типов, формирующиеся на торцевой и на плоской поверхности частиц глины. Зарегистрировано присутствие в полимерной матрице двух типов кристаллических модификаций ПП –  $\alpha$ -моноклинной и  $\beta$ -гексагональной. Пластины слоевого силиката всегда выстраиваются параллельно поверхности изотропной пленки, полученной прессованием из расплава. Модуль Юнга материала выше, тогда как величина прочности равна или несколько ниже, а удлинение при разрыве всегда ниже для нанокомпозитов по сравнению с аналогичными характеристиками для “чистого” полимера. Холодная деформация приводит к значительному уменьшению размеров кристаллитов вплоть до частичной аморфизации полимера с формированием смектической ЖК-структурь.

### ВВЕДЕНИЕ

Слоевые силикаты, в частности  $\text{Na}^+$ -монтмориллонит (глина), являются перспективными природными материалами для использования в качестве наполнителей при получении полимерных нанокомпозитов (см. например, свежий обзор [1]).

Анализ структуры и деформационного поведения нанокомпозиционной системы на основе ПЭНП и  $\text{Na}^+$ -монтмориллонита описан ранее [2]. Как оказалось, холодная деформация подобных материалов приводит к значительному (более

чем вдвое) уменьшению среднего размера кристаллитов полимерной матрицы, хотя, как это ни удивительно, температура плавления ПЭНП в ориентированном нанокомпозите остается практически такой же, как и в изотропном материале.

Настоящая работа продолжает серию публикаций на эту тему и посвящена изучению изотропных и ориентированных различными способами (включая одноосную деформацию при комнатной и повышенных температурах, а также экструзию из расплава полимера) нанокомпозитов на основе изотактического ПП и модифицированных глин.

Цель работы – попытка проследить влияние типа и концентрации наполнителя, а также соотношения различных компонентов модификатора в наполнителе на структуру и деформационное поведение нанокомпозиционных материалов.

<sup>1</sup> 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).

Таблица 1. Характеристики образцов первой серии объектов исследования

Образец	Содержание ПГ, мас. %	Состав наполнителя		Данные ДСК	
		ПГ, мас. %	модификатор ПЭО-ПЭ, мас. %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{макс}}, \text{Дж/г}$
ПП-0	0	0	0	$\frac{167}{168}$	$\frac{91}{271}$
ПП-20	5	80	20	$\frac{164, 168}{161, 170}$	$\frac{57, 79}{94, 92}$
ПП-30	5	70	30	$\frac{146, 152, 167}{162, 170}$	$\frac{3.5; 1.6; 85}{92, 28}$
ПП-40	5	60	40	$\frac{162, 165}{161, 169}$	$\frac{2, 92}{89, 32}$

Примечание. В числителе приведено значение для исходной изотропной пленки, в знаменателе – для ориентированного при  $100^\circ\text{C}$  образца.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

Промышленный изотактический ПП (Shell C°) использовали как полимерное связующее. В качестве наполнителей, добавляемых в полимер-

Таблица 2. Характеристики образцов второй серии объектов исследования (система ПП–наполнитель)

Группа, №	Образец, №	Наполнитель	Содержание наполнителя, мас. %
1	1	МГ-0	2.5
	2		5.0
	3		10.0
	4		25.0
2	1	МГ-4	2.5
	2		5.0
	3		10.0
	4		25.0
3	1	МГ-5	2.5
	2		5.0
	3		10.0
	4		25.0
4	1	МГ-6	2.5
	2		5.0
	3		10.0
	4		25.0

Примечание. МГ-0–ПГ (мас. %) со сложным модификатором – диоктадецилдиметиламмоний бромид (ДОДАБ) (мас. %) плюс блок-сополимер ПЭО-ПЭ (мас. %); МГ-4–ПГ (мас. %), модифицированная блок-сополимером ПЭО-ПЭ (мас. %) с  $M_w = 571$ ; МГ-5–ПГ (мас. %) со сложным модификатором – ДОДАБ (мас. %) плюс блок-сополимер ПЭО-ПЭ (мас. %) с изобутиленом (мас. %); МГ-6–ПГ, модифицированная блок-сополимером ПЭО-ПЭ с изобутиленом. В соответствии с данной таблицей все образцы этой серии обозначены  $S_{mn}$ , где  $m$  – номер группы, а  $n$  – номер образца.

ный расплав при  $200^\circ\text{C}$ , применяли природную глину (ПГ),  $\text{Na}^+$ -монтмориллонит с катион-обменной емкостью 95 мэкв/100 г и четыре модифицированные глины (МГ), полученные введением в межпакетные пространства ПГ специальных модификаторов различного типа. Методика модификации ПГ приведена в работе [3], характеристики модифицированных глин приведены в табл. 1 и 2. Процесс приготовления самих нанокомпозитов описан в работе [3].

Исследовали две серии объектов. В первой серии (табл. 1) концентрация ПГ была одинаковой и составляла 5 мас. %. Модификатором в этом случае являлся блок-сополимер ПЭО-ПЭ с  $M_w = 571$  (М-4), причем содержание модификатора в глине увеличивалось до 40 мас. %. Изучали пленки диаметром 10 см и толщиной 0.2 мм, полученные прессованием из расплава при  $200^\circ\text{C}$ , а также ориентированные образцы, приготовленные одноосной деформацией исходных пленок при комнатной и повышенных температурах ( $60, 80$  и  $100^\circ\text{C}$ ). Образцы испытывали в виде двусторонних “лопаточек”, с рабочей частью длиной 10 и шириной 3 мм. Деформацию осуществляли до различной кратности растяжения со скоростью 5 мм/мин.

Вторая серия (табл. 2), состоящая из четырех групп образцов, содержала разное количество сложного наполнителя (до 25 мас. %), и, кроме того, варьировали тип используемого модификатора. Образцы-экструдаты, получали на микровискоизиметре MB-2 [4] экструзией из расплава при  $200^\circ\text{C}$ . Кроме того, изучали волокна этих же ма-

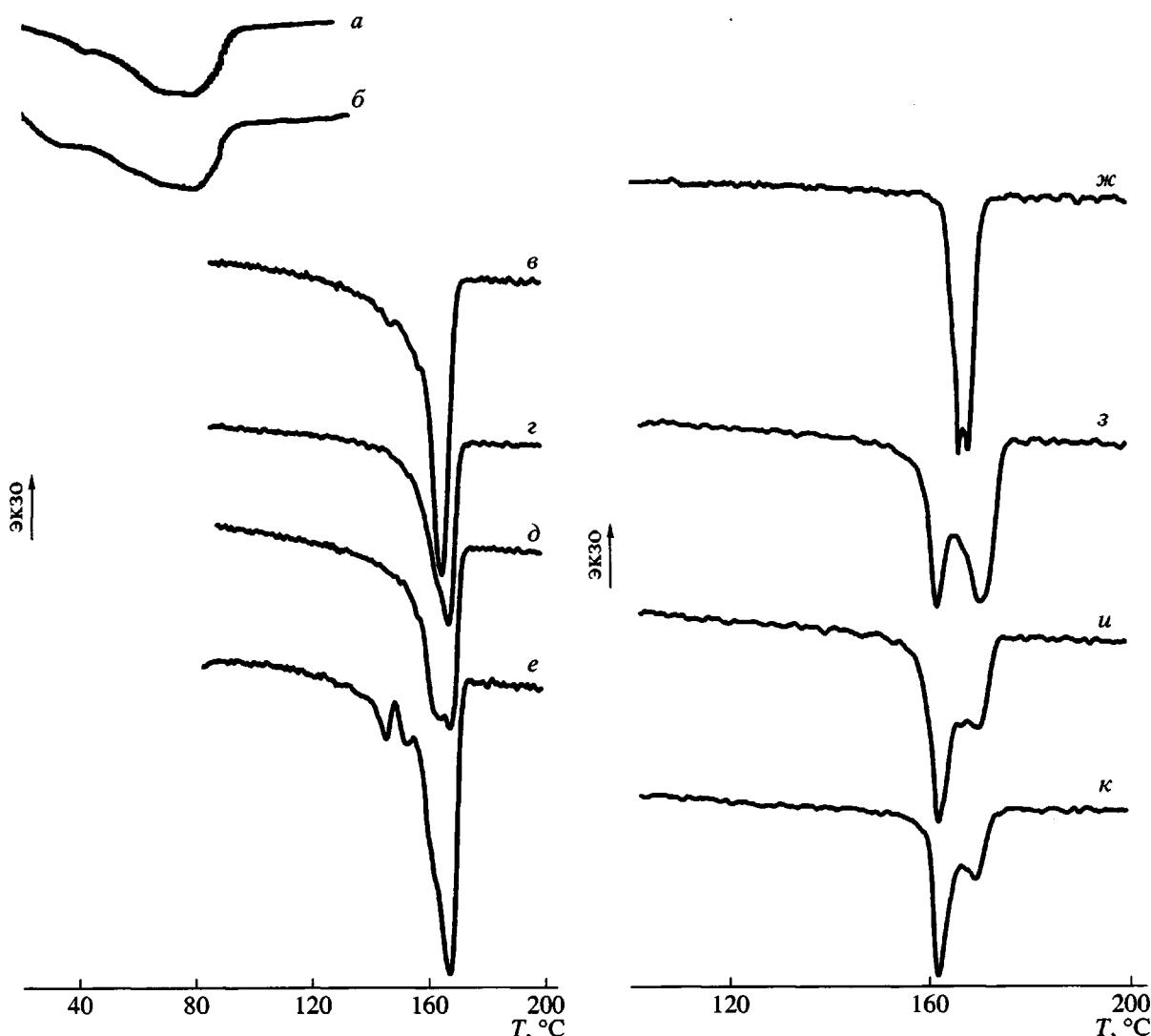


Рис. 1. Термограммы ДСК, полученные при нагревании модификатора М-4 (а), модифицированной глины МГ-4 (б), изотропных (в–е) и ориентированных (ж–к) пленок ПП-0 (в, ж), ПП-20 (г, з), ПП-30 (д, и) и ПП-40 (е, к).

териалов, приготовленные вручную резким рас- тяжением струи на выходе из капилляра.

Размеры поперечного сечения ориентированных образцов измеряли с помощью оптического микроскопа. Механические характеристики рас- считывали статистическим усреднением мини- мум пяти измерений. При проведении РСА-иссле- дований изотропных пленок и ориентированных образцов в каждом случае использовали режимы 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. Ориентированные образцы в про-

цессе эксперимента находились в свободном со- стоянии (с незакрепленными концами). Методики измерений описаны в работе [2].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Изотропные пленки нанокомпозитов серии I*

Типичные кривые ДСК для МГ-4 и ее модифи- катора М-4 приведены на рис. 1 (кривые а, б), температуры и теплоты переходов этих матери- алов суммированы в табл. 3. Как видно, данные ДСК практически идентичны в обоих случаях, что свидетельствует о сохранении структуры ис- ходного кристаллизующегося блок-сополимера в модифицированной глине. По-видимому, макро-

Таблица 3. Данные ДСК для наполнителей и их модификаторов

Образец	$T_{\text{нач}}$ , °C	$T_{\text{кон}}$ , °C	$T_{\text{макс}}$ , °C	$\Delta H$ , Дж/г
М-4	30	97	79	190
МГ-4	0	96	82	191*
МГ-0	44	97	79	190*

\* Рассчитано на 1 г модификатора ПЭО-ПЭ.

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 ПГ и МГ-4 в виде насыщенных глицерином ориентированных агрегатов (предварительно полученных холодным прессованием), зарегистрированные в режиме на отражение, представлены на рис. 2. Картина рассеяния в случае ПГ содержит хорошо выраженные базальные рефлексы, отвечающие слоевой периодичности. Насыщение глицерином приводит к увеличению контраста и, как следствие, к выявлению на рентгенограммах большего числа порядков отражения рефлексов (001), положение которых при этом смещается в сторону меньших дифракционных углов, что соответствует увеличению

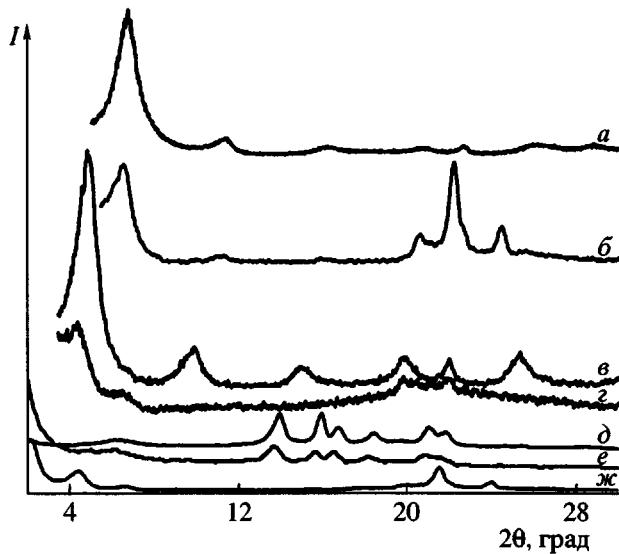


Рис. 2. Дифрактограммы, полученные в режиме съемки на отражение, для исходной ПГ (а) и модифицированных МГ-4 (б), МГ-0 (в), МГ-5 (г), МГ-6 (д) глин после их насыщения глицерином, а также пленок нанокомпозитов ПП-20 (е) и ПП-30 (ж).

межслоевого расстояния на толщину мономолекулярного слоя глицерина, проникающего в межслоевые пространства [2].

Как и предполагалось выше по результатам ДСК, рентгенограмма МГ-4 (рис. 2) помимо рефлексов глины в отличие от ПГ содержит также рефлексы кристаллического низкомолекулярного ПЭ (110) и (200), отвечающие ромбической модификации. При съемке в режиме на прохождение (рис. 3) базальные рефлексы глины, напротив, регистрируются гораздо хуже, тогда как небазальные типа ( $hk0$ ) становятся хорошо выраженным. Все это отражает наличие плоскостной текстуры в ориентированном агрегате, проявляющейся в преимущественной ориентации си-

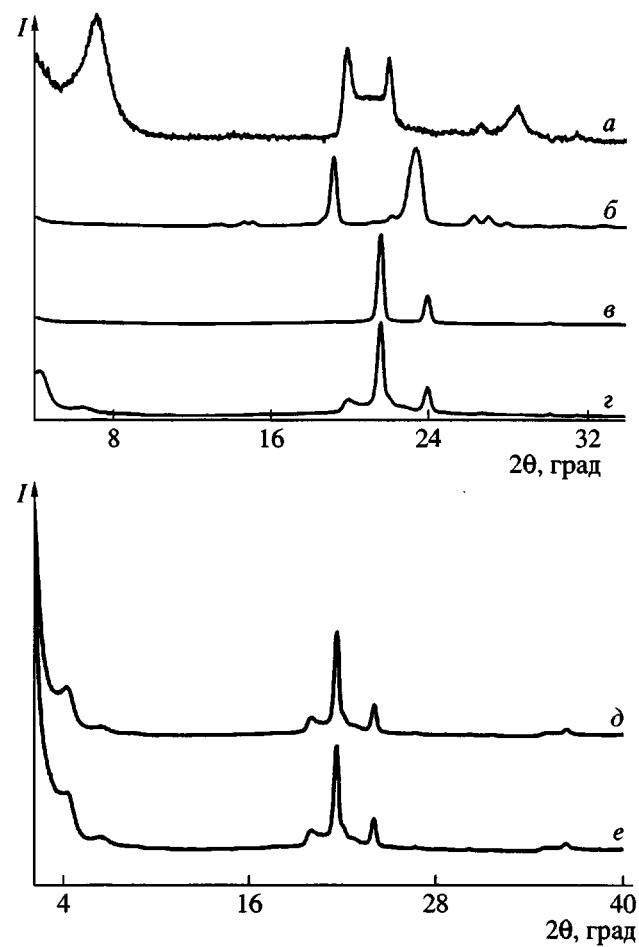


Рис. 3. Дифрактограммы, полученные в режиме съемки на прохождение, для исходной глины ПГ (а), одного из компонентов модификатора ПЭО (б), модификатора М-4 (в), модифицированной глины МГ-4 (г), а также наполнителя МГ-0, выдержанного на воздухе (д) и отожженного при 160°C в вакууме (е).

ликатных слоев параллельно плоскости образца. Сравнение рентгенограмм на рис. 3 позволяет предположить, что второй полимерный компонент блок-сополимера (ПЭО) не кристаллизуется в виде отдельной фазы в модификаторе М-4. В межслоевых пространствах с ограниченной геометрией модифицированного наполнителя МГ-4 он также не кристаллизуется. Напротив, результаты РСА определенно указывают на тот факт, что алифатические блоки этого модификатора образуют кристаллическую фазу как в самом модификаторе, так и в обработанной им глине. Это также подтверждается данными ДСК (табл. 3).

Кривые ДСК для изотропных пленок нанокомпозитов приведены на рис. 1. Термограмма ПП-0 (рис. 1, кривая *в*), в котором наполнитель отсутствует, имеет вид, типичный для изотактического ПП, и содержит отчетливо выраженный эндо-максимум (табл. 1), отвечающий плавлению кристаллической фазы полимера. Для трех нанокомпозитов характерен сложный профиль их кривой ДСК, демонстрирующей (рис. 1, кривые *г–е*) наличие еще одного или иногда даже двух эндо-максимумов в области, предшествующей плавлению. Особенно ярко эффект выражен для ПП-30 (рис. 1, кривая *д*).

Бимодальный или более сложный характер термограммы может быть связан с би- или тримодальным распределением кристаллитов полимера по размерам. В частности, для изученных ранее нанокомпозитов на основе ПЭНП [2] наблюдали формирование мелекристаллитной фракции при кристаллизации полимера из расплава на поверхности силикатных частиц наполнителя, как на гетерогенных зародышах. По-видимому, аналогичный механизм “работает” и в данном случае. Не исключено, что это – эпигексиальная кристаллизация (по аналогии с работой [5]) на плоской поверхности силикатной пластины протяженностью ~20 нм и более, или на торце частицы глины, представляющей собой пачку слоев толщиной ~3–7 нм, или, возможно, оба механизма действуют параллельно.

Рентгенограммы изотропных пленок, зарегистрированные в режиме на прохождение, показаны на рис. 4, тогда как полученные в режиме на отражение, представлены на рис. 2 (кривые *г, д*). Кристаллографические характеристики суммированы в табл. 4. Диракционная кривая “чисто-

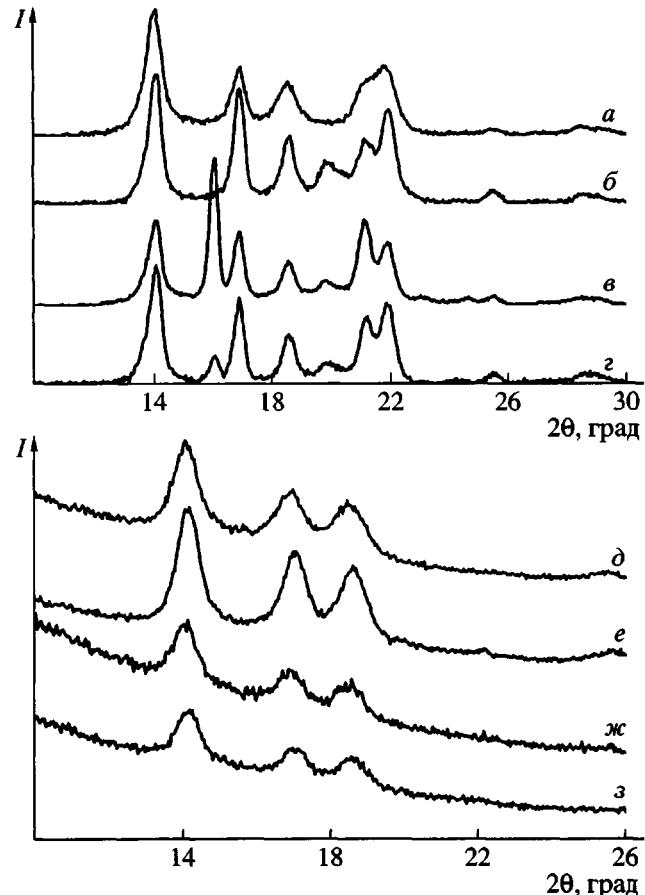


Рис. 4. Рентгенограммы, полученные в режиме съемки на прохождение, для изотропных (*а–г*) и ориентированных (*д–з*) пленок нанокомпозитов ПП-0 (*а, д*), ПП-20 (*б, е*), ПП-30 (*в, ж*) и ПП-40 (*г, з*).

го” ПП (образец ПП-0) содержит рефлексы с индексами Миллера (110), (040), (130), (111), (131/041) и т.д., отвечающие  $\alpha$ -моноклинной кристаллографической модификации полимера, степень кристалличности которого равна ~70%.

Полимерная матрица нанокомпозита ПП-20 имеет такую же структуру, но уже содержит очень высокую долю кристаллической фазы ~90%. Столь же высока кристалличность и у ПП-30 и ПП-40 (~85–90%). Однако в отличие от ПП-20 рентгенограмма этих материалов в дополнение к рефлексам моноклинной фазы содержит брагговские максимумы еще одной кристаллической модификации ПП, наиболее интенсивный из которых локализован при  $2\theta = 16.04^\circ$ . Это так называемая  $\beta$ -фаза, обладающая, согласно данным работы [6], гексагональной структурой. Важно отметить, что по сравнению с “чистым” ПП плот-

**Таблица 4.** Кристаллографические характеристики нанокомпозитов первой серии объектов исследования

Образец	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	$\beta$ , град	<i>V</i> , нм <sup>3</sup>	<i>L</i> <sub>110</sub> , нм	<i>L</i> <sub><math>\beta</math></sub> , нм	<i>L</i> <sub>040</sub> , нм	<i>L</i> <sub>130</sub> , нм	<i>L</i> <sub>111</sub> , нм	<i>L</i> <sub>041</sub> , нм
ПП-0	0.672	2.102	0.653	9.905	0.911	13	—	16	11	11	10
ПП-20	0.668	2.100	0.645	9.838	0.895	16	—	20	16	10	15
ПП-30	0.668	2.101	0.646	9.841	0.897	15	24	19	16	15	15
ПП-40	0.669	2.100	0.647	9.837	0.898	16	21	20	15	14	15

Примечание. *a*, *b*, *c*,  $\beta$  – параметры элементарной ячейки  $\alpha$ -моноклинной модификации; *V* – объем элементарной ячейки; *L*<sub>*hkl*</sub> – средний размер кристаллитов вдоль кристаллографического направления (*hkl*).

ность кристаллической фазы, степень кристалличности и размеры кристаллитов полимера в нанокомпозитах существенно выше.

Можно определено заключить, что относительно “слабый” эндо-максимум на ДСК-термограмме ПП-30 (рис. 1, кривая  $\delta$ ) при 146°C (энтальпия 3.5 Дж/г) отвечает плавлению именно  $\beta$ -фазы, что подтверждается данными работы [7]. Наибольшее содержание этой кристаллической модификации наблюдается в ПП-30. В ПП-40 ее концентрация уже несколько меньше, а в ПП-20,

казалось бы, она и вовсе отсутствует. Однако это оказалось не так.

Действительно, на рентгенограмме ПП-20, полученной в режиме на отражение (рис. 2, кривая  $\gamma$ ), основной рефлекс  $\beta$ -фазы присутствует и отчетливо разрешается. Напротив, при подобном режиме тот же самый рефлекс, но на картине рассеяния системы ПП-30, выражен гораздо слабее. Все это – свидетельство того обстоятельства, что кристаллиты данной модификации имеют преимущественную ориентацию, неразрывно связанную с плоскостной текстурой самих силикатных слоев, на которых они кристаллизуются, как на гетерогенных зародышах и которые ориентированы параллельно плоскости пленки-образца. При введении в матрицу ПП таких наполнителей как мел, тальк и т.д. (см., например, работу [8]), также наблюдали формирование  $\beta$ -фазы.

Межслоевое расстояние в нанокомпозитах всегда несколько меньше, чем для “чистого” наполнителя (МГ-4), что, по-видимому, связано с процедурой приготовления пленки из расплава полимера при повышенных температурах, в известной мере аналогичной процессу сушки, описанному в работе [2].

Анализ оптических микрофотографий (рис. 5), как и в работе [2], позволяет заключить, что в нанокомпозитах с большим содержанием модификатора в наполнителе гомогенность распределения частиц глины в полимерной матрице несколько повышается.

#### Ориентированные образцы нанокомпозитов первой серии

Деформационные кривые ПП-0, зарегистрированные при комнатной и повышенных температурах, представлены на рис. 6а. Только при 80°C и выше удается достигнуть относительно

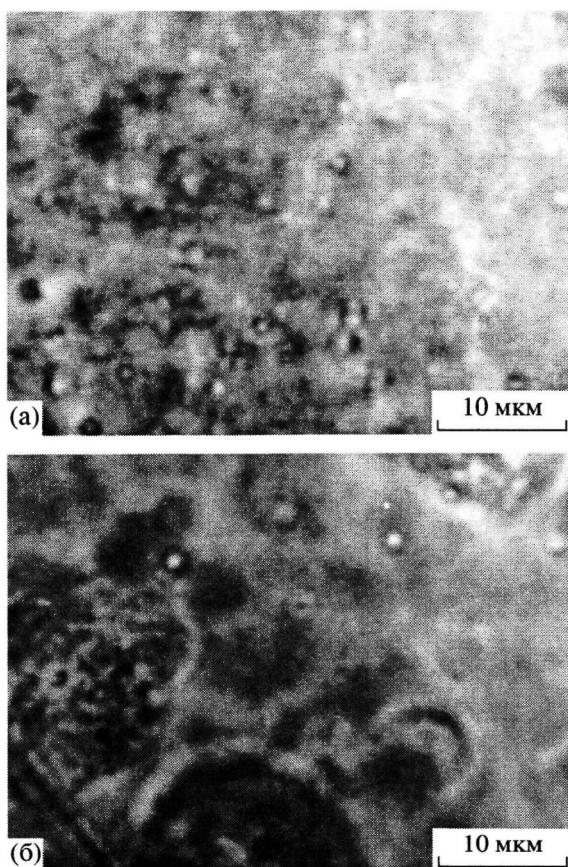


Рис. 5. Оптические микрофотографии нанокомпозитов ПП-20 (а) и ПП-30 (б).

больших кратностей вытяжки "чистого" полимера  $\lambda \sim 15-20$ . В нанокомпозитах такие величины относительных удлинений недостижимы даже при высоких температурах (рис. 6б). Деформация при комнатной температуре приводит к разрыву образца практически сразу же после достижения предела текучести (рис. 6в). Кроме того, в нанокомпозитах при повышенных температурах ( $60-100^{\circ}\text{C}$ ) не наблюдается ярко выраженного предела текучести.

Модуль упругости всегда выше у нанокомпозитного материала, тогда как прочность может быть либо выше, либо ниже, а относительное удлинение при разрыве – всегда ниже, чем у "чистого" полимера. Отличия в механических характеристиках композитов, содержащих наполнители с различным количеством модификатора, по-видимому, связаны с разным уровнем взаимодействия наполнитель–полимерная матрица, о чем свидетельствует различное количество  $\beta$ -фазы в этих образцах.

В работе [2] было показано, что при холодной деформации нанокомпозитов на основе ПЭНП наблюдается двух-, трехкратное уменьшение размеров кристаллитов полимера. В случае ПП аналогичный эффект еще более выражен и проявляется в псевдоаморфизациии полимерной матрицы нанокомпозита, как видно на рентгенограммах, полученных в режиме на прохождение (рис. 7а и 7б). Однако, как известно, при этом формируется не истинно аморфная, а мезоморфная смектическая ЖК-структура [9]. Ее картина рассеяния характеризуется наличием аморфного гало на экваторе и брэгговских рефлексов в квадрантах рентгенограммы. Экваториальное диффузное рассеяние свидетельствует о наличии лишь ближнего (жидкоподобного) порядка в упаковке центров тяжести ориентированных цепей в проекции на базисную плоскость. Описанное явление практически исчезает, если деформация нанокомпозитов проводится при повышенных температурах (рис. 7в–7д).

Термограммы ДСК одноосно ориентированных при  $100^{\circ}\text{C}$  образцов показаны на рис. 1 (кривые  $\text{j}-\text{k}$ ), а соответствующие теплофизические характеристики суммированы в табл. 1. Анализ полученных данных показывает, что в отличие от "чистого" ПП плавление ориентированных нанокомпозитов имеет ярко выраженный бимодаль-

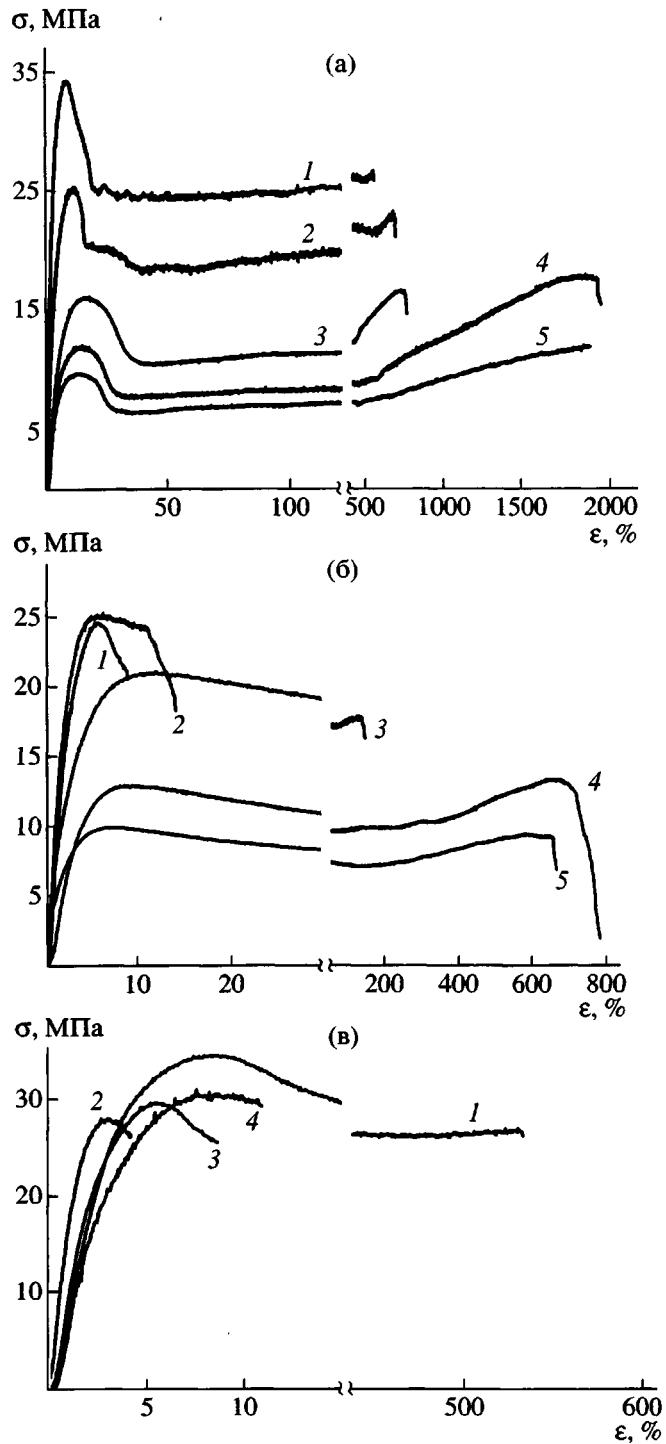
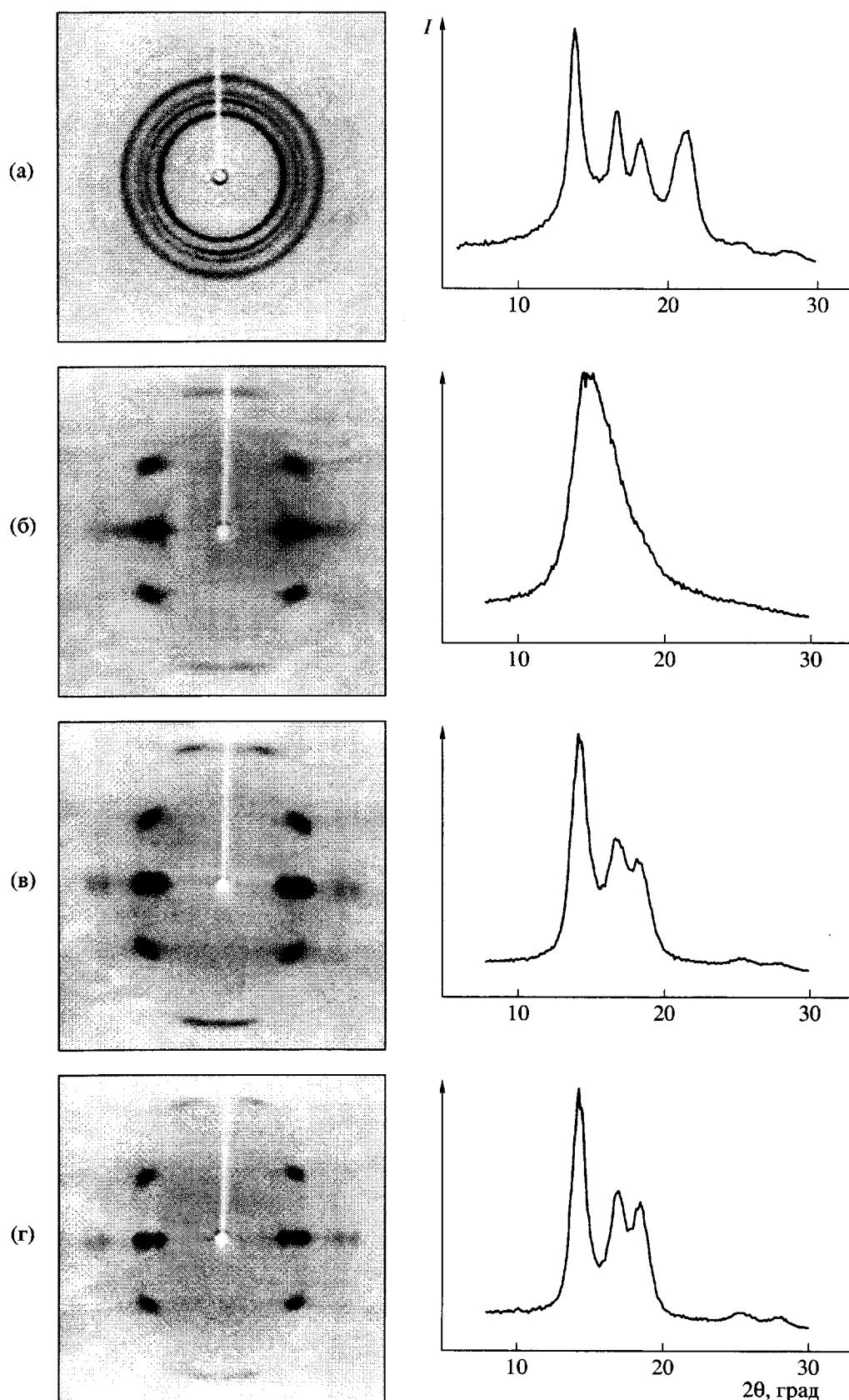


Рис. 6. Деформационные кривые: а – для "чистого" ПП при  $T = 20$  (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) и  $100^{\circ}\text{C}$  (5); б – для нанокомпозита ПП-30 при  $T = 20$  (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) и  $100^{\circ}\text{C}$  (5); в – для ПП-0 (1), ПП-20 (2), ПП-30 (3) и ПП-40 (4) при  $20^{\circ}\text{C}$ .

ный характер. Однако на рентгенограммах, полученных при обоих режимах съемки и на прохождение (рис. 4, кривые  $\delta-\text{z}$ ), и на отражение (рис. 7е



**Рис. 7.** Фоторентгенограммы и экваториальные дифрактограммы, полученные в режимах съемки на прохождение (а–д) и на отражение (е, ж), для изотропной (а) и ориентированных (б–ж) при 20 (а, б), 60 (в), 80 (г) и 100°C (д–ж) пленок нанокомпозитов ПП-0 (а–д), ПП-30 (е) и ПП-40 (ж).

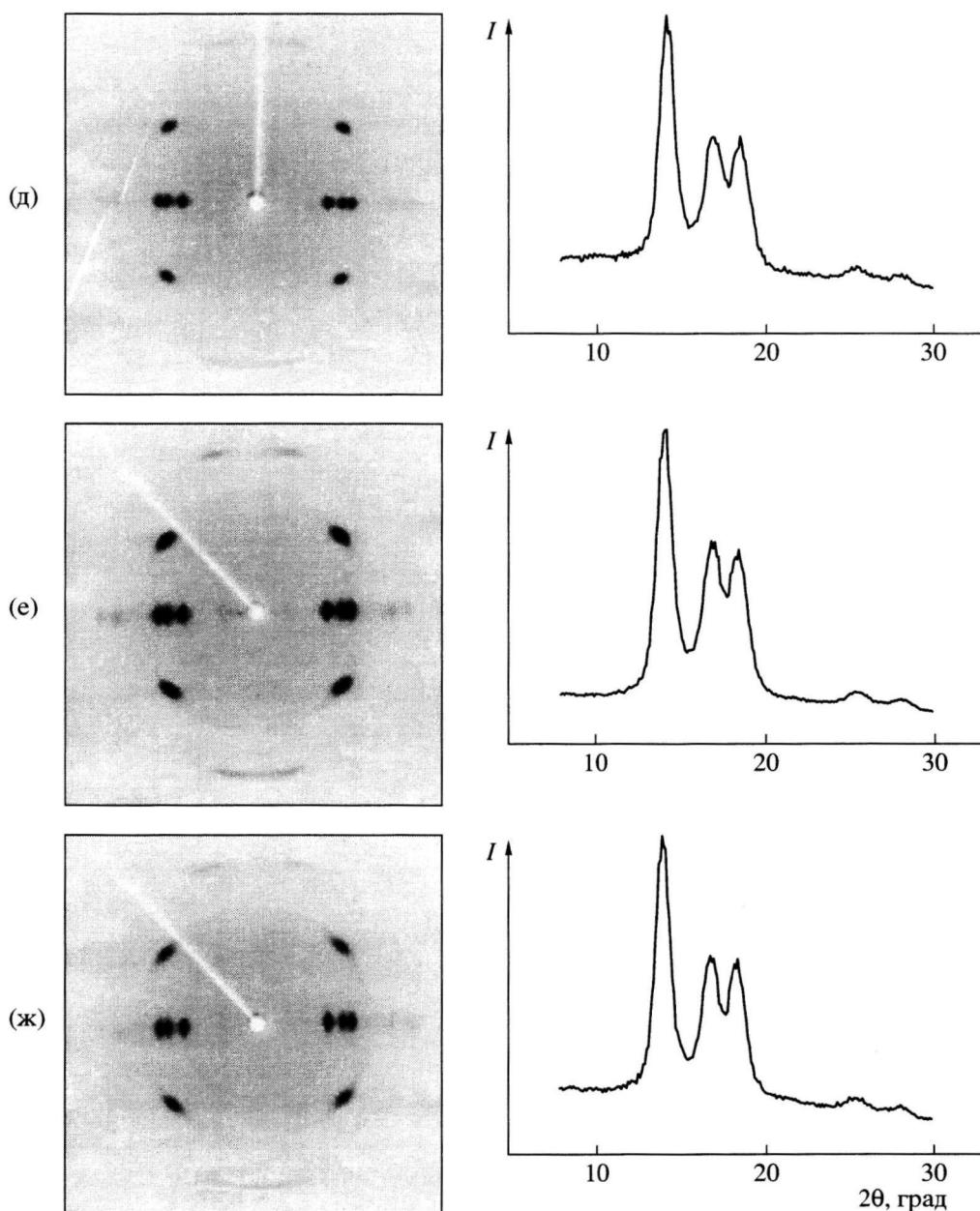
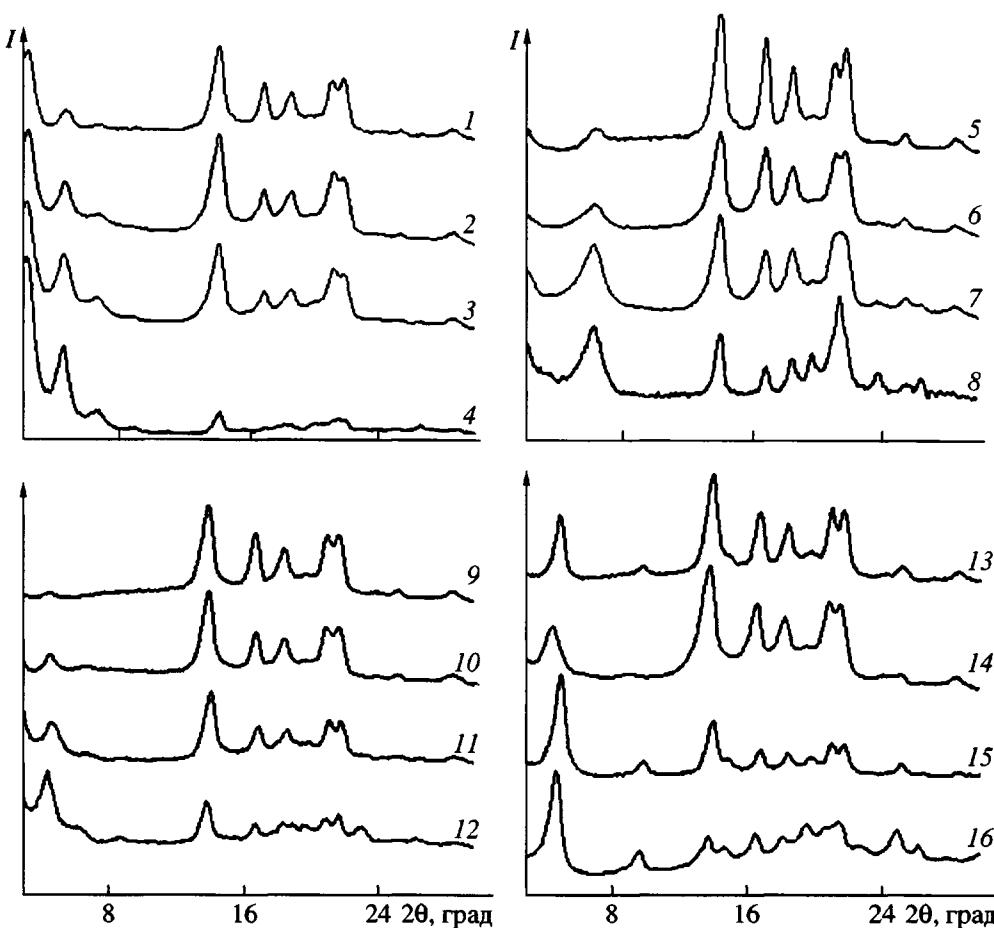


Рис. 7. Окончание.

и 7ж) рефлексов  $\beta$ -фазы не обнаружено. Как и следовало ожидать (согласно данным работ [10, 11]), при одноосной деформации кристаллиты  $\beta$ -фазы плавятся и затем рекристаллизуются уже в  $\alpha$ -форме. Зато в последнем случае (рис. 7е и 7ж) заметна преимущественная ориентация силикатных слоев в ориентированных нанокомпозитах. Подобный характер картины рассеяния свидетельствует о том, что силикатные слои лежат не только в плоскости пленки, но плюс к тому ориентированы параллельно оси растяжения материала.

#### *Экструдаты и волокна нанокомпозитов второй серии*

**Группа 1.** Данные ДСК для наполнителя МГ-0, модифицированного сложным комплексным модификатором М-0 (табл. 2), представлены в табл. 3. Согласно работе [2], в которой модификатор и наполнитель исследованы детально, важным моментом является сушка модификатора при повышенных температурах с целью удаления из межслоевых пространств глины гигроскопической и межпакетной воды. Экструзия из расплава при



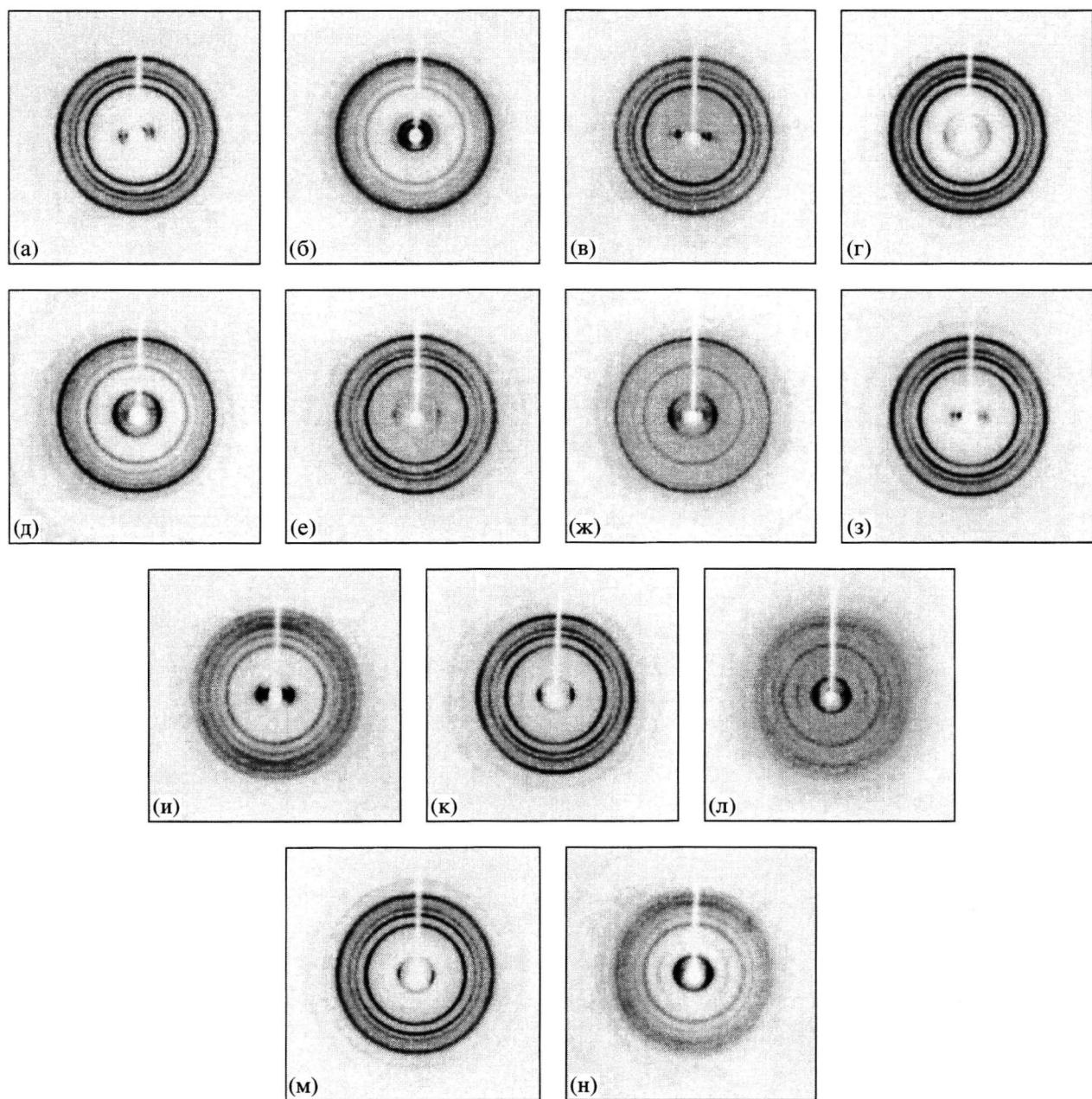
**Рис. 8.** Дифрактограммы, полученные в режиме съемки на отражение, для изотропных пленок S1-1 (1), S1-2 (2), S1-3 (3), S1-4 (4), S2-1 (5), S2-2 (6), S2-3 (7), S2-4 (8), S3-1 (9), S3-2 (10), S3-3 (11), S3-4 (12), S4-1 (13), S4-2 (14), S4-3 (15) и S4-4 (16).

200°C является в некотором смысле эквивалентной процедурой. Рентгенограммы МГ-0 до и после отжига при 160°C, представленные на рис. 3 (кривые  $\delta$  и  $e$ ), демонстрируют незначительные изменения в структуре модифицированной глины после термообработки. Как и в случае МГ-4 (рис. 3, кривая  $g$ ), рентгенограмма наполнителя МГ-0 содержит рефлексы кристаллического ПЭ, который является по существу олигомером с относительно низкой температурой плавления ~80°C (табл. 3).

Рентгенограммы, полученные в режиме на отражение, изотропных пленок образцов S1-1, S1-2, S1-3 и S1-4 (рис. 8, кривые 1–4), демонстрируют хорошо выраженные базальные рефлексы глины (001) и брэгговские максимумы ПП с  $\alpha$ -моно-клиновой структурой. Как и следовало ожидать, интенсивность первых растет, а вторых снижается по мере увеличения концентрации наполнителя.

Фоторентгенограммы экструдированных при 200°C образцов и волокон, полученные в режиме на прохождение, представлены на рис. 9а–9в, а их экваториальные дифрактограммы – на рис. 10 (кривые 1–3). Их анализ позволяет заключить, что структура полимерной матрицы в экструдатах и волокнах нанокомпозитов ПП-МГ-0 характеризуется изотропным характером ориентации кристаллитов. Напротив, частицы наполнителя формируют отчетливо выраженную  $c$ -осевую текстуру. Таким образом, можно заключить, что силикатные пластины глины более “чувствительны” к процессу ориентации, чем кристаллиты ПП, макромолекулы которых успевают релаксировать и теряют преимущественную ориентацию после выхода из капилляра.

**Группа 2.** В этом семействе образцов S2-1, S2-2, S2-3 и S2-4 в качестве наполнителя использована

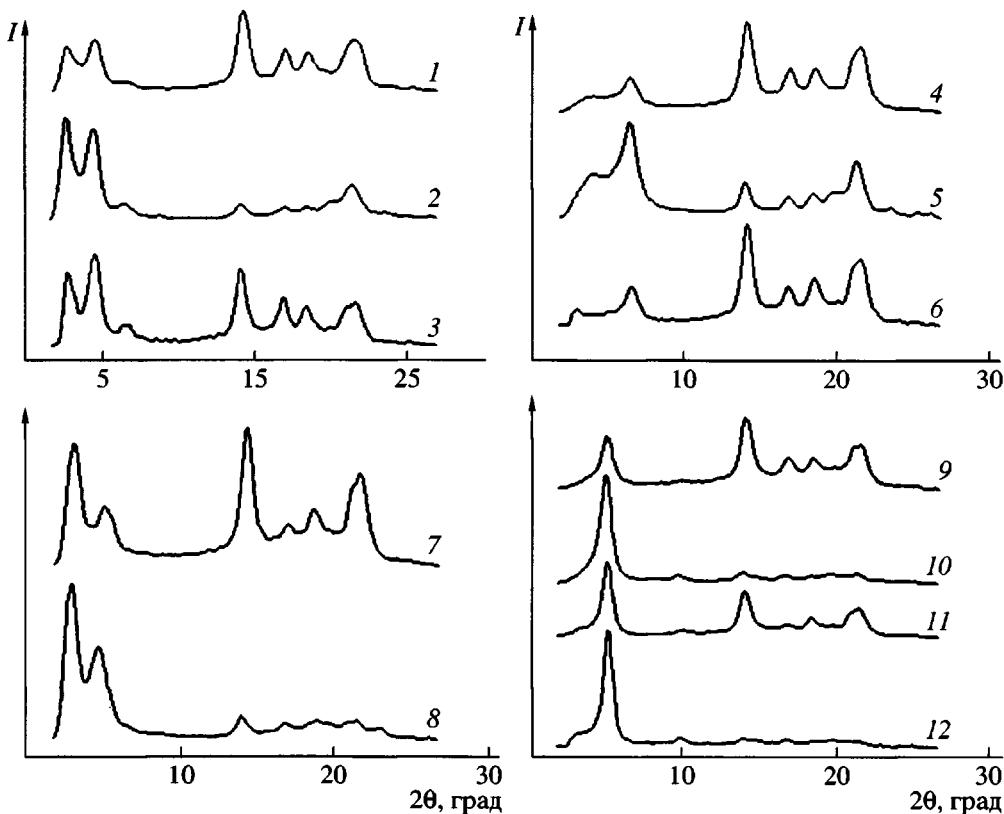


**Рис. 9.** Рентгенограммы, полученные в режиме съемки на прохождение, для экструдатов (а, б, г, д, з-л) и волокон (в, е, ж, м, н) образцов S1-2 (а, в), S1-4 (б), S2-2 (г, е), S2-4 (д, ж), S3-2 (з), S3-4 (и), S4-2 (к, м) и S4-4 (л, н).

модифицированная глина МГ-4, детально описанная выше.

Рентгенограммы изотропных пленок (рис. 8, кривые 5–8), полученные в режиме на отражение, опять демонстрируют хорошо выраженные базальные рефлексы глины (001) и брэгговские максимумы ПП с  $\alpha$ -моноклинной структурой. И в этом случае интенсивность первых растет, а вторых снижается по мере повышения концентрации наполнителя, что вполне естественно.

Фоторентгенограммы экструдированных при 200°C образцов и волокон, полученные в режиме на прохождение, представлены на рис. 9г–9ж, а их экваториальные дифрактограммы – на рис. 10 (кривые 4–6). И опять их анализ позволяет заключить, что структура полимерной матрицы в экструдатах нанокомпозитов ПП–МГ-4 характеризуется изотропным характером ориентации кристаллитов, тогда как частицы наполнителя формируют *c*-осевую текстуру. Однако в отличие



**Рис. 10.** Экваториальные дифрактограммы, полученные в режиме съемки на прохождение, для экструдатов (1, 2, 4, 5, 7–10) и волокон (3, 6, 11, 12) образцов S1-2 (1, 3), S1-4 (2), S2-2 (4, 6), S2-4 (5), S3-2 (7), S3-4 (8), S4-2 (9, 11) и S4-4 (10, 12).

от образцов первой группы, для волокон данного семейства характерна также текстура полимерной матрицы сложного характера, формирование которой, по-видимому, связано с эпитаксиальной кристаллизацией полимера на ориентированных пластинах слоевого силиката, как это обсуждалось выше.

Кроме того, на экваториальных дифрактограммах (рис. 10, кривые 4–6) в дополнение к основному базальному рефлексу (001) наблюдается еще один хорошо разрешаемый максимум, смещенный в сторону меньших дифракционных углов, что соответствует увеличению межслоевого расстояния в глине на ~0.5 нм. Это означает, что при экструзии материала из расплава в некоторой его части происходит дополнительная интеркаляция полимера в пространства с ограниченной геометрией. Причина данного явления пока остается неясной.

**Группа 3.** В третьем семействе образцов S3-1, S3-2, S3-3 и S3-4 в качестве наполнителя исполь-

зована модифицированная глина МГ-5, которая отличается от МГ-0 дополнительным введением в модификатор звеньев изобутилена, распределенных в цепях по статистическому закону. Это изменение приводит к существенной разнице в картинах рассеяния МГ-5 и МГ-0 (рис. 2, кривые г и в), проявляющейся в отсутствии рефлексов кристаллического ПЭ в первом случае и их присутствии во втором.

Дифрактограммы изотропных пленок нанокомпозитов этой группы образцов (рис. 8, кривые 9–12), полученные в режиме на отражение, все также демонстрируют хорошо выраженные базальные рефлексы глины (001) и брэгговские максимумы ПП. При этом, как обычно, интенсивность первых растет, а вторых снижается по мере увеличения концентрации наполнителя. Фоторентгенограммы экструдированных при 200°C образцов и волокон нанокомпозитов ПП–МГ-5, полученных в режиме на прохождение, представлены на рис. 9з–9и), а их экваториальные дифрактограммы – на рис. 10 (кривые 7, 8).

Таблица 5. Механические характеристики образцов второй серии

Группа, №	Образец	$T_{\text{деф}}$ , °C	$\sigma_{\text{тек}}$ , МПа	$\varepsilon_{\text{тек}}$ , %	$\sigma$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$E$ , МПа
1	ПП/5% глины	20	31.9	7	30.9	8	1150
		100	7.2	21	10.8	2200	132
	ПП/10% глины	20	24.6	4	24.6	4	1155
		100	—	—	—	—	—
2	ПП/2.5% глины	20	32.0	11	32.0	11	892
		100	9.1	16	13.1	2000	166
	ПП/5% глины	20	9.6	10	25.6	14	880
		100	8.2	16	11.9	2100	156
	ПП/10% глины	20	26.7	9	26.7	9	895
		100	—	—	—	—	—
3	ПП/2.5% глины	20	29.9	10	29.9	10	873
		100	9.0	17	13.3	2507	176
	ПП/5% глины	20	27.8	8	27.8	8	895
		100	7.9	17	11.4	2061	156
	ПП/10% глины	20	21.9	6	21.9	6	790
		100	5.6	85	8.7	1643	115
4	ПП/2.5% глины	20	28.9	13	26.7	345	719
		100	9.5	17	14.7	2280	197
	ПП/5% глины	20	30.0	10	26.9	33	873
		100	8.8	17	13.5	2260	174
	ПП/10% глины	20	25.7	7	23.9	23	823
		100	7.5	18	10.3	1749	154
5	ПП	20	18.9	17	32.0	901	470
		100	6.5	20	16.3	2590	98

Примечание.  $T_{\text{деф}}$  – температура деформации;  $E$  – модуль Юнга;  $\sigma_{\text{тек}}$  и  $\varepsilon_{\text{тек}}$  – предел текучести и соответствующая относительная деформация;  $\sigma$  и  $\varepsilon$  – прочность и относительное удлинение при разрыве.

Видно, что структура полимерной матрицы характеризуется хорошо выраженной текстурой, аналогично тому, как это наблюдали для предыдущей группы образцов, причем в экструдате с меньшей концентрацией наполнителя эффект выражен более ярко. Следует отметить, что такая текстура полимерной матрицы весьма напоминает так называемую *a*-текстуру, обычно развивающуюся в переходной зоне при формировании шейки на начальной стадии деформации полимера [12]. Частицы наполнителя, как и ранее, формируют *c*-осевую текстуру, но гораздо более выраженную по сравнению с двумя предыдущими случаями.

**Группа 4.** В этом семействе образцов S4-1, S4-2, S4-3 и S4-4 в качестве наполнителя использована модифицированная глина МГ-6, которая отличается от МГ-4 лишь дополнительным введе-

нием в модификатор изобутилена, что, однако, опять приводит к существенной разнице в картинах рассеяния МГ-6 и МГ-4 (рис. 2, кривые *b* и *d*), проявляющейся в отсутствии или наличии рефлексов ПЭ соответственно.

Рентгенограммы всех изотропных пленок (рис. 8, кривые 9–12), полученные в режиме на отражение, также демонстрируют хорошо выраженные базальные рефлексы глины (001) и брэгговские максимумы ПП, причем, как обычно, интенсивность первых растет, а вторых снижается по мере увеличения концентрации наполнителя. Можно было бы предположить, что рефлекс с межплоскостным расстоянием ~0.6 нм, наблюдаемый на картине рассеяния этих материалов, связан с наличием  $\beta$ -фазы в полимерной матрице. Однако при сравнении с рентгенограммой “чистого” наполнителя (рис. 2, кривая *d*) становится

понятно, что это не так: на самом деле данный рефлекс является третьим порядком отражения базального рефлекса (001) слоевого силиката.

Фоторентгенограммы экструдированных при 200°C образцов и волокон нанокомпозитов ПП-МГ-6, полученных в режиме на прохождение, представлены на рис. 9 $\kappa$ -9н, а их экваториальные дифрактограммы – на рис. 10 (кривые 7, 8). Видно, что структура полимерной матрицы опять характеризуется хорошо выраженной текстурой, аналогично тому, как и для предыдущей группы образцов, причем, как это было замечено ранее, в экструдате с меньшей концентрацией наполнителя текстура выражена более ярко. Можно предположить, что это – закономерность и что при меньшем содержании наполнителя в системе уровень его дисперсности в полимерной матрице оказывается более высоким. Аналогичная картина характерна и для волокон, для которых и  $a$ -текстура полимера, и  $c$ -текстура наполнителя еще более выражены для данной группы образцов.

Следует отметить, что эффект дополнительной интеркаляции, описанный выше для второй группы этой серии, присущ и для данного семейства объектов исследования, хотя и не столь ярко выражен. Действительно, на экваториальных дифрактограммах (рис. 10, кривые 9–12) в дополнение к основному базальному рефлексу (001) опять наблюдается максимум, смещенный в сторону меньших дифракционных углов, хотя и с меньшей интенсивностью, чем в предыдущем случае.

Таким образом, исследование четырех групп образцов второй серии показало, что только для второй и, пожалуй, четвертой последовательностей исследуемых экструдатов и волокон характерным является процесс интеркаляции, стимулированный простой механической обработкой нанокомпозитного материала.

Механические характеристики, полученные в процессе одноосной деформации при различных температурах предварительно спрессованных из расплава пленок образцов второй серии, сумми-

рованы в табл. 5. Анализ приведенных данных показывает, что модуль упругости, как это наблюдалось и для образцов первой серии, всегда выше у нанокомпозитного материала, тогда как прочность может быть либо выше, либо равна, либо ниже, а относительное удлинение при разрыве – всегда ниже, чем у “чистого” полимера.

Авторы выражают искреннюю признательность своим голландским коллегам за любезно предоставленные образцы для данного исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alexandre V., Dubois Ph. // Mater. Sci. Eng. 2000. V. 28. № 1. P. 1.
2. Антипов Е.М., Гусева М.А., Герасин В.А., Королов Ю.М., Ребров А.В., Fischer H.R., Разумовская И.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1874.
3. Vaia R.A., Teukolsky R.K., Giannelis E.P. // Chem. Mater. 1994. V. 6. № 6. P. 1017.
4. Конюх И.В., Забугина М.П., Виноградов Г.В. // Завод. лаб. 1965. Т. 1. С. 123.
5. Stocker W., Schumacher M., Graff S., Thierry A., Wittmann J.C., Lotz B. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 807.
6. Meille S.V., Ferro D.R., Brueckner S., Lovinger A.J., Padden F.J. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 9. P. 2615.
7. Al-Raheil I.A., Qudah A.M., Al-Share // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 67. № 7. P. 1267.
8. Varga J., Toth F.S. // Makromol. Chem. 1991. В. 188. № 11. S. 3022.
9. Wunderlich B., Möller M., Grebowicz J., Baur H. // Adv. Polym. Sci. 1988. V. 87. P. 1.
10. Chu F., Yamaoka T., Kimura Y. // Polymer. 1995. V. 36. № 13. P. 2523.
11. Chu F., Yamaoka T., Ide H., Kimura Y. // Polymer. 1994. V. 35. № 16. P. 3442.
12. Герасимов В.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1969.

## Structure and Deformation Behavior of Nanocomposites Based on Polypropylene and Modified Clays

E. M. Antipov\*, A. A. Barannikov\*, V. A. Gerasin\*, B. F. Shklyaruk\*,  
L. A. Tsamalashvili\*, 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 and the ratio of modifier components in the filler on the structure and deformation behavior of nanocomposites based on an isotactic PP and Na<sup>+</sup> montmorillonite (a natural clay) modified by various substrates (modifiers) were studied. Upon crystallization of this system from melt, part of the polymer crystallizes on the surface of layered silicate particles as heterogeneous nuclei, leading to the formation a finely crystallite fraction. Crystallites of two types appear on the face and plane surfaces of clay particles. The existence of two crystal modifications of PP,  $\alpha$ -monoclinic and  $\beta$ -hexagonal, in the polymer matrix was discovered. Layered silicate sheets always arrange parallel to the surface of an isotropic film prepared by melt molding. For nanocomposites, the Young modulus is higher, the strength is equal or somewhat lower, and the elongation at break is always lower than the analogous characteristics of the pure polymer. Upon cold drawing, the dimensions of crystallites significantly decrease up to a partial amorphization of the polymer and formation of a smectic LC phase.