

Міністерство освіти і науки України  
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

**Марцинко О.Е.**

## **СУЧАСНІ ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ**

Методичні вказівки до курсу «Сучасні полімерні матеріали та методи їх  
дослідження»  
рівень вищої освіти третій (PhD)  
спеціальність 102 «Хімія»

Одеса–2021

УДК 691.175.5/8

**M299**

Рекомендовано до друку вченою радою факультету  
хімії та фармації ОНУ імені І. І. Мечникова,  
протокол № 6 від 21 грудня 2020 року

**Рецензенти:**

**І.Й. Сейфулліна**, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри прикладної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

**Ю.В. Ішков**, доктор хімічних наук, завідувач кафедри органічної та фармацевтичної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

M299 Сучасні полімерні матеріали та їх застосування: методичні вказівки /  
О. Е. Марцинко. – Одеса, 2021. – 44 с.

Методичні вказівки з курсу «Сучасні полімерні матеріали та методи їх дослідження» містять необхідний матеріал і питання для самоконтролю з тем «Важливіші сучасні полімерні матеріали», «Наноконпозиційні полімерні матеріали», «Біодеградабельні полімери» та дозволять студентам третього (PhD) рівня вищої освіти спеціальності 102 Хімія якісно підготуватись до поточного та підсумкового контролю.

УДК 691.175.5/8

## ЗМІСТ

Вступ .....	4
1. Важливіші сучасні полімерні матеріали .....	5
1.1. Представники сучасних полімерних матеріалів .....	5
1.2. Конструкційні полімери .....	12
2. Наноконпозиційні полімерні матеріали.....	16
2.1. Структура і властивості полімерних композиційних матеріалів на основі полівінілового спирту та наноалмазів детонаційного синтезу.....	16
2.2. Полімерні наноконпозити на основі наноалмазів і алмазної шихти (АШ).....	21
2.3. Формування волокон ПВС, модифікованих наноалмазами детонаційного синтезу і наноалмазною шихтою .....	24
2.4. Наноконпозиційні матеріали на основі поліетилену і нанопластин графіту .....	25
2.5. Наноконпозиційні матеріали на основі поліетилену і монтморилоніту	28
2.6. Структура наноконпозитів і методи її дослідження.....	29
2.7. Механічні властивості наноконпозиційних полімерних матеріалів.....	32
3. Біодеградабельні полімери .....	33
3.1. Класифікація біорозкладних полімерів.....	35
3.2. Характеристики основних біодеградабельних полімерних матеріалів.....	37

## Вступ

Метою викладання навчальної дисципліни «Сучасні полімерні матеріали та методи їх дослідження» є ознайомлення аспірантів із сучасними тенденціями та напрямками розвитку науки про полімери, демонстрація практичного значення полімерних матеріалів та методів їх дослідження.

Основними завданнями вивчення дисципліни є:

- ознайомлення аспірантів із сучасними уявленнями про класифікацію полімерів та представниками основних типів високомолекулярних сполук;
- обговорення тенденцій та напрямків створення матеріалів на основі полімерів;
- аналіз зв'язку «структура – властивість» в полімерах на макро- і мікрорівнях;
- знайомство з сучасними методами вивчення структури і властивостей високомолекулярних сполук.

Дані методичні вказівки дозволять студентам третього (PhD) рівня вищої освіти спеціальності 102 Хімія якісно підготуватись до поточного та підсумкового контролю з тем першого змістового модулю, містять необхідний матеріал і питання для самоконтролю з тем «Важливіші сучасні полімерні матеріали», «Наноконпозиційні полімерні матеріали», «Біодеградабельні полімери».

# 1. Важливіші сучасні полімерні матеріали

## 1.1. Представники сучасних полімерних матеріалів

Залежно від області застосування полімерні матеріали поділяють на *пластомери* (або *пластмаси*), *еластомери* (або *каучуки*), *волокна*, *лакофарбові матеріали* та *клеї*.

**Поліетилен.** Існує три види цього полімеру - поліетилени високого, середнього та низького тиску. Перший отримують радикальною полімеризацією етилену при температурі 150 ... 180°C і тиску вище за 100 МПа, другий - на окисдно-металічних каталізаторах при температурі 120 ... 150°C і тиску 3,5 ... 4,0 МПа, третій - на каталізаторах Натта - Циглера при температурі 60 ... 80°C і тиску до 1,0 МПа.

Спосіб отримання істотно впливає на властивості поліетилену. Макромолекули поліетилену високого тиску розгалужені внаслідок протікання між- і внутрішньомолекулярної реакції передачі ланцюга на полімер. Макромолекули поліетилену низького тиску розгалужені значно менше, а макромолекули поліетилену середнього тиску практично лінійні. Тому щільність поліетилену високого тиску помітно нижче щільності поліетиленів низького і середнього тиску. Перші є м'якими полімерами, другі і треті - жорсткими пластиками.

Найширше розповсюдження поліетилену пов'язано з унікальним поєднанням хороших механічних властивостей, легкості переробки, високої хімічної і термічної стійкості. Поліетилен плавиться при температурі 105 ... 130°C (в залежності від марки); його переробляють методами лиття під тиском, вакуумформування і ін. З поліетилену виготовляють плівки, труби, ізоляційні оболонки електричних проводів, різну тару. Вироби з поліетилену легко зварюються.

**Поліпропілен.** На відміну від етилену, пропілен не здатний до радикальної полімеризації. У промисловості отримують ізотактичний поліпропілен на

каталізаторах Натта - Циглера із ступенем кристалічності ~75%. Високоєфективні титаномагнієві каталізатори складають основу сучасного виробництва поліолефінів. Ці системи складаються із металоорганічних сполук титану, нанесених на високодисперсний активований магній хлорид, модифікований електронодонорними добавками. З їх використанням виробляють майже весь поліпропілен і значну частину поліетилену високої і низької щільності. З поліпропілену виготовляють деталі машин, ємності, труби, пінопласт, плівки, профілі. Метод переробки - лиття під тиском і екструзія. Волокно з поліпропілену використовують для виробництва канатів, тканин, килимів, фільтрувальних матеріалів. Стільниковий поліпропілен починає витісняти упаковку з картону і дерева.

**Полівінілхлорид.** Полівінілхлорид отримують суспензійною і емульсійною радикальною полімеризацією. Він застосовується у вигляді трьох типів матеріалів - жорсткого, м'якого пластифікованого і так званих пластизолів - суспензії порошку полімеру в пластифікаторі. З полівінілхлориду виготовляють плівки, скло, листи (вініпласт), ізоляцію електричних проводів, штучну шкіру, пінопласти. Пластизоли застосовуються при нанесенні покриттів, зокрема на днища автомобілів, а також при виготовленні іграшок, плівок, рукавичок, калош. Недоліком полівінілхлориду є низька термостійкість, тому цей полімер можна експлуатувати лише в присутності стабілізатора. Різке зростання обсягу виробництва полівінілхлориду пов'язано зі збільшенням його використання в будівництві (вікна, двері, труби).

**Поліефіри.** Поліефірні полімери (смоли) одержують шляхом конденсації многоосновних кислот або ангідридів з багатоатомних спиртами. З волокноутворювальних полімерів найбільш відомий поліетилентерефталат, або лавсан - продукт конденсації етиленгліколю і терефталової кислоти. Лавсанове волокно набуло великого поширення в текстильній промисловості. Воно має підвищену міцність і зносостійкість, добре поєднується з вовняними волокнами.

Світове виробництво полієфірів становило в 1960, 1970 і 1980 р. 0,123, 1,643 і 3,132 млн т відповідно; в даний час воно перевищує 10 млн т на рік.

**Полістирол, АБС-пластик.** Полістирол отримують радикальною полімеризацією блоковим, емульсійним і суспензійним методами. Останнім часом поширена полімеризація в масі до обмеженої конверсії з подальшою відгоном мономеру. Полістирол розм'якшується при 85°C, стійкий до агресивних середовищ, добре розчинний у багатьох неполярних розчинниках - ароматичних вуглеводнях, естерах. Полістирол має прекрасні діелектричні властивості, тому він широко застосовується в радіотехніці. Завдяки хорошій плинності розплаву полістирол є ідеальним матеріалом для переробки литтям. Таким способом одержують численні предмети споживання, аж до раковин і ванн, радіотехнічні та оптичні вироби.

Недоліком полістиролу є крихкість, що, однак, легко виправити додаванням невеликої кількості каучуку. Широке поширення в якості засобу тепло- і звукоізоляції отримав спінений полістирол, так званий пінопласт.

АБС-пластик — кополімер стиролу з акрилонітрилом і бутадієном. Його отримують в основному емульсійною кополімеризацією; бутадієн використовують у вигляді латексу. Кінцевий продукт являє собою кополімер стиролу з акрилонітрилом, прищеплений на частки еластомеру, що надає кополімеру удароміцність. Переробку цього кополімеру здійснюють литтям під тиском і екструзією. АБС-пластик широко використовується для виготовлення великих деталей автомобілів, корпусів приладів, а також труб, арматури, меблів.

У великій кількості виробляються триблок-кополімери стиролу з дієнами, в яких середнім, найбільш довгим блоком є відрізок ланцюга полібутадієну або поліізопрену, а два крайніх коротких блоки утворені стиролом. Такі полімери називають *термоеластопластами*, так як вони є термопластичними еластомерами і при високій температурі можуть бути перероблені через розплав, що нехарактерно для звичайних каучуків. Вплив полістирольних блоків не обмежується наданням матеріалу плинності під тиском. При помірних

температурах, коли термоеластоласти поведуться як гума, тобто каучук, полістирольні блоки утворюють окрему середу в вигляді доменів - мікрочастинок полістиролу. За допомогою доменів відбувається фізичне зшивання довгих блоків дієнів, що покращує міцнісні властивості еластомеру.

**Поліуретани.** Поліуретани є одним з найбільш перспективних класів полімерів. Їх отримують шляхом поліконденсації діізоціанатів і гліколей. З поліуретанів виробляють каучуки і гуми, що використовуються при виготовленні шин з підвищеною зносостійкістю. На основі поліуретанів виготовляють штучну шкіру, за властивостями близьку до натуральної. Пінопласт на основі поліуретанів (поролон) широко застосовується в взуттєвій промисловості, при виготовленні м'яких сидінь в транспортних засобах, для тепло- і звукоізоляції.

**Фенопласти.** Продукт конденсації фенолу і формальдегіду - перший синтетичний полімер, виробництво якого почалося в 1909 р. Розчинна низькомолекулярна фенолформальдегідна смола називається новолак; при нагріванні з надлишком альдегіду вона переходить в нерозчинну форму - резит. Фенопласти застосовуються у електротехнічних виробках, як просочувальний матеріал при виготовленні текстоліту і деревостружкових плит. Перша з перерахованих областей застосування швидко звужується внаслідок конкуренції термопластів. У зв'язку з цим обсяги виробництва фенопластів скорочуються.

**Амінопласти.** Ці полімери отримують при конденсації формальдегіду з азотовмісними речовинами - сечовиною, меламіном і деякими іншими. Области застосування ті ж, що і для фенопластів. Крім того, їх широко використовують в різних композиціях лакових покриттів.

**Поліаміди.** З цього класу полімерів найбільш відомі нейлон і енант - продукти поліконденсації адипінової кислоти з гексаметилендіаміном і со-аміноенантової кислоти з гексаметилендіаміном відповідно, а також капрон, одержуваний іонної полімеризації капролактаму. Поліаміди - важкорозчинні високоплавкі полімери ( $T_{nl} = 200...250^{\circ}\text{C}$ ) з високим ступенем кристалічності. З



них отримують волокна, що володіють дуже великою міцністю і хорошою еластичністю. Ці властивості обумовлені наявністю водневих зв'язків. Поліаміди застосовуються для виробництва волокон, тканин, канатів, труб, ємностей, шестерень, предметів широкого споживання.

**Епоксидні смоли.** Епоксидні смоли використовуються як клеї, основи лакофарбових матеріалів, герметиків, компаундів, сполучних для армованих пластиків. Їх застосування, як правило, обумовлено хорошими адгезійними, вологозахисними, діелектричними властивостями, хімічною стійкістю, в тому числі до дії радіоактивного випромінювання.

**Акрилати, метакрилати.** До цієї групи належать полімери та кополімери ефірів, амідів і нітрילів акрилової і метакрилової кислот. Їх отримують радикальною полімеризацією - блоковою, суспензійною і емульсійною. Найбільш відомим полімером з цієї групи є поліметилметакрилат, з якого виготовляють органічне скло і різні світлотехнічні вироби, зокрема ліхтарі стоп-сигналів і покажчики поворотів автомобілів. Особливо якісне органічне скло, яке використовується в авіабудуванні, отримують методом радикальної полімеризації «сиропу» (розчину полімеру в мономері) в формі з силікатного скла. Менш якісне скло, світлотехнічні вироби отримують методами екструзії та лиття під тиском. Полімери вищих естерів акрилової і метакрилової кислот зазвичай використовуються у вигляді латексів для просочення тканин, паперу, обробки штучної і натуральної шкіри.

**Політетрафторетилен (тефлон).** Цей полімер проводиться у відносно невеликих кількостях методом емульсійної полімеризації. Проте він отримав широку популярність завдяки унікальним властивостям. Тефлон має високу механічну міцність в широкому інтервалі температур (-190 ... 300°C), надзвичайно високу термічну (до 350 ... 400°C) і хімічну стійкість, дуже низький коефіцієнт тертя. Його застосовують при виготовленні «сухих» підшипників, ємностей для агресивних середовищ, в якості конструкційного і облицювального

матеріалу в хімічному машинобудуванні й ізолюючого матеріалу в високочастотній техніці.

**Еластомери.** Велика частина синтетичних каучуків проводиться на основі дієнових мономерів. Натуральний поліізопреновий каучук відомий вже кілька сотень років, його добувають з латексу - соку південноамериканського дерева гевеї. Вперше виробництво синтетичного каучуку було освоєно в 1932 р. за методом С. В. Лебедева. В кінці 1950-х рр. радянські хіміки на чолі з А. А. Коротковим отримали стереорегулярний 1,4-1,4-цис-ізопреновий каучук, за властивостями не поступається натуральному. Завдяки цьому в СРСР виробництво синтетичних стерео-регулярних каучуків - ізопренового і дивінілового - становило половину загального виробництва каучуку. Ці каучуки в основному використовуються в шинній промисловості. Для виготовлення різного роду гумотехнічних виробів, номенклатура яких досягла кілька десятків тисяч одиниць, використовуються каучуки загального призначення, найвідомішим з яких є кополімер бутадієну зі стиролом, вироблений емульсійним способом.

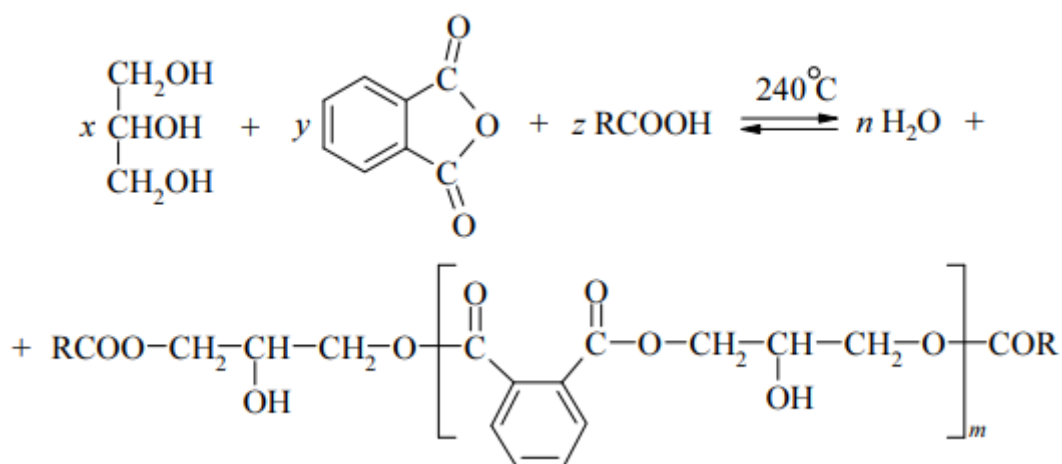
Маслостійкі гумовотехнічні вироби виготовляють з нітрильного каучуку - кополімеру дівініла з акрилонітрилом. Дуже цінним поєднанням властивостей володіють полімери та кополімери хлоропрену зі стиролом, акрилонітрилом і іншими мономерами. Вони мають кращу морозо-, тепло- і хімічну стійкість в порівнянні з вуглеводневими каучуками.

**Полісілоксани.** Основний ланцюг полісілоксанов складається з атомів кремнію і кисню, що чергуються, замісниками при атомі кремнію є органічні радикали. Тому полісілоксани можуть бути охарактеризовані як гетероланцюгові елементорганічні полімери. В даний час полісілоксани отримують іонною полімеризацією циклосілоксанів. За властивостями вони є каучуками з виключно високою холодо- і термостійкістю (-60...300°C). Однак слабким місцем цих каучуків є відносно невисока міцність. З полісілоксанів отримують також термореактивні лаки, які застосовуються в якості термостійкої

ізоляції в електричних двигунах та приладах, які експлуатуються при високій температурі.

**Поліакрилонітрил.** Цей полімер отримують радикальною полімеризацією акрилонітрилу в воді або водних розчинах солей. Прядіння проводять «мокрим» способом - шляхом витяжки нитки з розчину поліакрилонітрила в диметілформаміді або в воді в присутності роданіду натрію. Волокна, отримані з поліакрилонітрилу, за зовнішнім виглядом і деякими властивостями близькі до вовняного волокна. Тому поліакрилонітрильне волокно широко використовують в якості штучної вовни, а також для виробництва вуглецевого волокна.

**Лакофарбові матеріали.** Раніше лакофарбові матеріали в основному виготовляли на основі висихаючих масел природного походження, так званої оліфи. В даний час з'явилося багато синтетичних лакофарбових матеріалів, причому основна їх маса (до 75%) виробляється на основі поліефірних полімерів, так званих алкідних смол. Вони є продуктами конденсації багатоосновних кислот (або їх ангідридів), багатоатомних спиртів, вищих жирних кислот. Для виготовлення лакофарбових матеріалів в основному застосовують смоли, що отримуються з фталевого ангідриду і гліцерину (гліфталеві) або пентаеритриту (пентафталеві):



Жирну кислоту можна вводити до складу масел, що висихають (оліфи) і не висихаючих масел. У першому випадку затвердіння смоли (фарби) відбувається на повітрі при 80...90°C, а в присутності прискорювачів (сикативів) за рахунок

окислення і полімеризації подвійних зв'язків жирної кислоти - при кімнатній температурі. У другому випадку затвердіння смоли здійснюється в ході взаємодії її гідроксильних груп при 100...130°C зі спеціально введеним полімером - затверджувачем, в якості якого використовуються фенолформальдегідні або меламіноальдегідні смоли. Ці добавки сприяють також збільшенню блиску, твердості, вологостійкості лакових покриттів на основі алкідних смол. Смоли іншого типу набули широкого поширення в якості лакофарбових покриттів автомобілів.

**Полівінілацетат.** Цей полімер отримують радикальною полімеризацією в емульсії або суспензії, рідше - полімеризацією в розчині. Він використовується переважно в вигляді латексів і розчинів (клеїв, фарб і лаків). Велика кількість полівінілацетату переробляється в полівініловий спирт, з якого, в свою чергу, виходить багато цінних полімерних матеріалів.

## 1.2. Конструкційні полімери

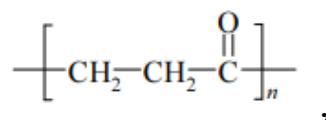
В даний час поряд з нарощуванням обсягів виробництва і поліпшенням споживчих властивостей добре відомих полімерних матеріалів з'являються полімери з якісно новими властивостями. Деякі з них були відомі раніше, однак останні досягнення дозволили надати їм якісно нові властивості. Яскравим прикладом є надвисокомолекулярний поліетилен, який за питомою міцністю, тобто міцністю, віднесеною до щільності, перевершує сталь; в той час як звичайний поліетиленовий пакет легко порвати руками - таким чином, очевидно є разюча відмінність якостей цих двох полімерів, однакових за хімічним складом.

Полімери, які мають високі міцнісні властивості та термостійкість, називаються *конструкційними* або *інженерними* *пластиками*. Знайомство з такими полімерами почнемо з **арамідів**. У полімеру марки «Кевлар» видатна міцність поєднується з високою термічною стійкістю. Так, при 160°C міцність «кевлар» на розрив зменшується на 10...20%, при 250°C він втрачає 50% маси за

70 год, тоді як поліметилметакрилат при цих умовах розкладається повністю. Аналогічними властивостями володіє близький за будовою «Номекс». «Кевлар» використовується для створення куленепробивних жилетів і шин, що не проколюються, в суміші з «Номексу» - для створення вогнетривкого захисту. Жилети та вогнетривкий захист з цих матеріалів вже врятували десятки тисяч життів.

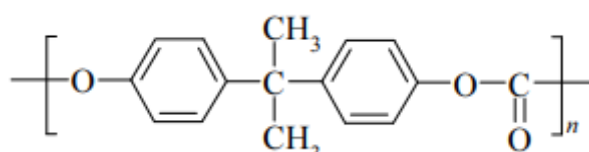
**Вуглецеве волокно** - продукт термічного розпаду поліакрилонітрилу, використовується для посилення термореактивних полімерів, зокрема епоксидних смол. Подібні композиційні конструкційні матеріали таки ж міцні, як сталь, але набагато легші. З їх застосуванням виробляють найрізноманітніші вироби - від частин літаків і ракет до тенісних ракеток і жердин для стрибків у висоту (в результаті відбулося збільшення світового рекорду майже на 1 м).

**Полікетони** - нові полімери, синтезовані в 2000 р. Найбільшого поширення набув полімер під торговою маркою «Карілон»



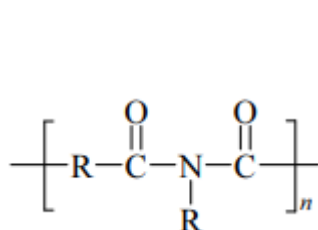
що представляє собою високоплавкий (220°C), не розчинний в органічних розчинниках полімер. Його отримують шляхом реакції між етиленом і карбон(II) оксидом в присутності каталізатора на основі паладію; в процесі синтезу в етилен додають невелику кількість пропілену. Полімер має високу ударо- і термостійкість.

**Полікарбонати** є продуктом поліконденсації фосгену і двохатомних спиртів. Найціннішим з полімерів цього класу є прозорий полікарбонат, отриманий із 4,4-дигідрокси-2,2-діфенілпропану (бісфенол А) і фосгену, під торговою маркою «Лексан»:

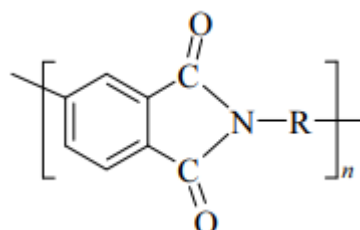


Цей полімерний матеріал є ударостійким органічним склом, за багатьма показниками перевершує органічне скло з поліметилметакрилату. Товсті листи «Лексана» непробивні для легкої стрілецької зброї, тобто є прозорою бронєю. Друга сфера застосування полікарбонату - окуляри. Завдяки меншій питомій вазі в порівнянні зі звичайним склом і більшому показнику заломлення, окуляри, виготовлені з прозорого полікарбонату, набагато легші, ніж звичайні. В даному випадку використовують зшитий полікарбонат, зшивання проводиться діалільним мономером.

**Полііміди** - дуже міцні полімери, стійкі до впливу високої температури і хімічних речовин. Їх отримують на основі ароматичних тетракарбонових кислот (або їх діангідридів) і ароматичних діамінів. Існують дві структури поліімідів - лінійна, в якій атоми імідних груп є ланками лінійного ланцюга, і гетероциклічна, в якій атоми імідних груп входять до складу циклічного елемента полімерного ланцюга:



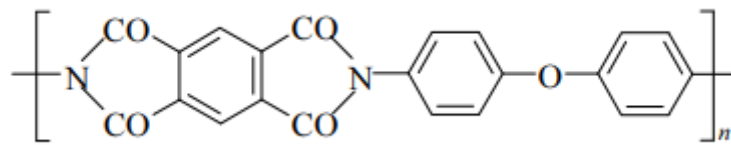
лінійний поліімід



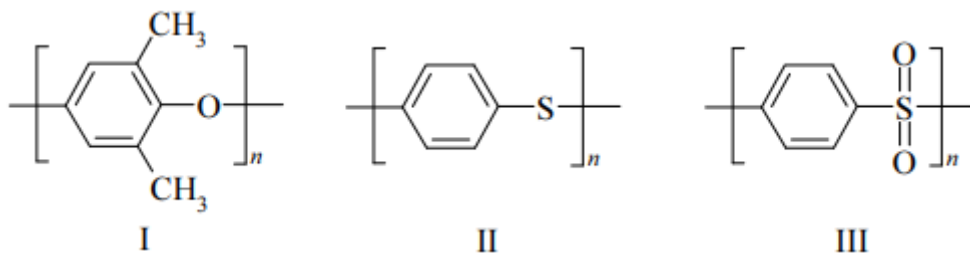
ароматичний гетероциклічний  
поліімід

Полііміди використовуються як в побутових, так і в високотехнологічних виробках. У першому випадку це посуд і прозора термостійка упаковка для мікрохвильових печей, у другому - деталі двигуна і підвіски в автомобілях, обтічники ракет і багато іншого. Міцність поліімідів обумовлена утворенням комплексу з переносом заряду між макромолекулами полімеру, де карбонільна група виступає в якості акцептора, а атом азоту - в якості донора електронів. Полііміди мають властивість самогасіння, тобто поверхнєве обуглювання запобігає проникненню полум'я. Теплостійкість поліімідов знаходиться в межах 300... 500°C в залежності від будови. Найбільш міцні, тепло- і термостійкі

полііміди, ланцюг яких містить лише імідні цикли і ароматичні кільця, наприклад полі- (N,N'-діфеніленоксидпіромеллітімід):



**Поліфеніленоксид (I), поліфеніленсульфід (II), поліфеніленсульфон (III)** складають близьку за властивостями групу конструкційних пластиків.



Поліфеніленоксид має дуже високу температуру склування (210°C), його застосовують в сумішах з ударостійким полістиролом.

Поліфеніленсульфід стійкий до впливу полум'я, його температура плавлення близько 300°C. З цього матеріалу виготовляють деталі електричної силової апаратури, автомобілів, фенів, мікрохвильових печей.

Поліфеніленсульфон володіє дуже високою температурою склування (вище температури розкладання), тому зазвичай до складу його макромолекули вводять ефірні групи, що дозволяє знизити температуру склування до 190°C. Полімер називають *поліефірсульфоном*, якщо кожне повторювання сульфонові ланки пов'язано з одним ефірним зв'язком (-O-); якщо з двома, то більш правильною буде назва *поліефірефірсульфон*. Полісульфони застосовуються в якості конструкційних матеріалів у виробках інженерно-технічного призначення, що працюють тривалий час в екстремальних умовах - при температурі 100...200°C, в агресивних середовищах і під навантаженням без погіршення фізико-механічних і електричних характеристик.

## **2. Наноконпозиційні полімерні матеріали**

### **2.1. Структура і властивості полімерних композиційних матеріалів на основі полівінілового спирту та наноалмазів детонаційного синтезу**

Використання полімерних композитів є важливим в тих галузях промисловості, де потрібні високі питомі значення механічних характеристик матеріалів. Механічні властивості композиційного матеріалу визначаються як властивостями армуючого і матричного елементів, так і характером їх взаємодії.

В останні роки сформувалася тенденцією в області розробки нових типів композиційних матеріалів є конструювання так званих полімерних наноконполитів, в яких рівень дисперсності армуючої фази лежить в нанометровому діапазоні розмірів. Такий підхід дозволяє «керувати» структурою матеріалу за допомогою переходу від простих об'ємно наповнених систем до систем із заданим просторовим розподілом армуючого елемента (наноаповнювача) і заданою надмолекулярною архітектурою.

Особливо яскраво відмінність у властивостях «класичних» і наноконпозиційних полімерних матеріалів спостерігається в тому випадку, якщо характерні розміри частинок наповнювача близькі до радіусу інерції полімерного ланцюга або характерним розмірами макромолекулярних морфологічних структурних елементів (великим періодам або розмірами кристалітів в аморфно-кристалічну структуру, розмірами доменів в структурі з мікрофазовим розподілом, відстані між вузлами зшивання в сітчастих структурах і т.п.). Показано, що нанорозмірний наповнювач взаємодіє з полімерною матрицею вельми складним чином, внаслідок чого, наприклад, для модифікації механічних властивостей композиційного матеріалу часто не вдається реалізувати в повній мірі високі значення ступеня анізотричності таких частинок наноаповнювача, як вуглецеві нанотрубки, шаруваті алюмосилікати і т. д.

Ще однією особливістю наноконполитних матеріалів є високе значення міжфазної питомої поверхні частинок високодисперсного наповнювача.



Поверхня наночастинок, як правило, містить велику кількість різних функціональних груп, і їх взаємодію з матрицею можна відрегулювати таким чином, щоб забезпечити, наприклад, більш ефективну передачу зовнішніх навантажень від полімерного зв'язуючого до наповнювача.

В цілому, можна сказати, що наноконпозиційний матеріал являє собою досить складну систему, властивості якої, відрізняються від тривіальної суперпозиції властивостей її компонентів. Крім того, при створенні подібних матеріалів часто використовують різні стабілізуючі поверхнево-активні речовини, призначені для запобігання агломерації частинок наповнювача і збереження їх в високодисперсному стані. Такі добавки ще більш ускладнюють виявлення і дослідження загальних закономірностей взаємодії макромолекул з наночастинками наповнювача. Тим часом, без з'ясування подібних закономірностей неможливо не тільки створювати композиційні матеріали із заданою морфологією (а, значить, і властивостями), а й взагалі коректно ставити подібні завдання.

Таким чином, дослідження структурних особливостей і властивостей наноконпозитного матеріалу з метою виявлення особливостей, обумовлених взаємодією наповнювача з матрицею, можливо лише в тому випадку, якщо і наповнювач, і матриця є добре охарактеризованими (якщо не сказати «стандартизованими») об'єктами, що володіють можливістю взаємного поєднання без використання додаткових компонентів. Крім того, взаємодія між матрицею і наповнювачем має бути досить інтенсивною, щоб можна було трактувати спостережувані структурні ефекти і зміни характеристик саме як результат цієї взаємодії.

Показано, що в якості цікавої та інформативної системи для вивчення особливостей структури і властивостей полімерних наноконпозитів, особливо в високоорієнтованому стані, можуть бути використані композиції на основі полівінілового спирту (ПВС), модифікованого наноалмазами і наноалмазною шихтою.

Дійсно, ПВС має одну з найпростіших, серед інших полімерів, хімічну структуру, яка містить функціональну (гідроксильну) групу, здатну брати участь в міжфазних взаємодіях. У свою чергу, наноалмази (наноалмазна шихта) є продуктами промислового виробництва, що забезпечує можливість контролю і модифікації їх властивостей. Звісно ж, що докладне систематичне вивчення структури і властивостей композиційних матеріалів на основі ПВС та наноалмазів (наноалмазної шихти), що використовуються в якості "модельних" об'єктів з добре охарактеризованими компонентами і допускають оптимізацію властивостей системи "полімер - нанонаповнювач" як цілого сприятиме виявленню загальних принципів управління дисперсністю нанонаповнювачів в полімерних матрицях.

Досліджені і описані способи отримання, структура і властивості високоорієнтованих волокон і плівок на основі ПВС, модифікованого наноалмазами і алмазної шихтою, обговорено особливості структури нанокомпозитних волокон, виявлені за допомогою широкого набору експериментальних методів (рентгенівська дифракція в малих і великих кутах, вимір механічних характеристик, оптична і електронна мікроскопія, ІЧ-спектроскопія та ін.) і зв'язок структури досліджених матеріалів з їх механічними і адгезійними характеристиками.

Досліджені наномодифіковані волокна є перспективним матеріалом для використання в якості армуючих елементів конструкційних композиційних матеріалів різного призначення.

На сьогоднішній день відомо кілька способів отримання нанодисперсних алмазних (УДА) частинок. Група запатентованих методів, заснованих на механічному і механо-хімічному розмелі мікрочастинок синтетичного або природного алмазу з подальшим відділенням високодисперсної фракції, не отримала широкого промислового поширення в зв'язку з низьким виходом кінцевого продукту. Разом з тим, повідомляється, що при такому підході можна отримати колоїдні УДА розчини з розміром частинок близько 100 нм, і деякі

японські виробники все ж пропонують подібні матеріали, хоча і в дуже обмеженій кількості. Переважна більшість інших способів отримання УДА можна умовно розділити на дві групи. До першої групи належать хімічні методи отримання алмазних плівок за технологією CVD (як правило, в плазмі) на різних субстратах (алмази, отримані за таким способом, в літературі часто називаються «ультрананокристалічні алмази»). Подібні алмазні плівки представляють великий інтерес з технологічної точки зору, завдяки поєднанню їх фізичних властивостей, які піддаються контролю в залежності від розв'язуваної задачі. Приводяться результати по обробці алмазних плівок, допованих азотом, в плазмі водню і азоту. Показана можливість зміни співвідношення вуглецю в  $sp^2$  - і  $sp^3$  - гібридизації впливом плазмою водню, що призводило до падіння електропровідності на один десятковий порядок.

В даний час найбільш перспективними вважаються дослідження з використанням в якості субстратів для отримання УДА ряду технологічно важливих матеріалів, таких як полімери і напівпровідники. Подібні композиційні матеріали можуть використовуватися для створення теплорозподіляючих елементів для мікро- і наноелектроніки (наприклад, при конструюванні центральних процесорів), корозійностійких герметичних покриттів для медичних імплантантів і біоелектронних приладів і т.д. Разом з тим, технологія отримання алмазних плівок методом CVD-осадження має на увазі досить високі температури субстратів, як правило, вище  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , що є неприйнятним для більшості органічних полімерів. Була продемонстрована можливість осадження плівки з нанокристалічного алмазу на поліімідну (Kapton VN виробництва DuPont, термостабільний до  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) плівку. При цьому були представлені результати, що свідчать про те, що температура субстрату в процесі осадження була близько  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Дані по раманівській спектроскопії були доповнені наведеними результатами просвічуючої електронної мікроскопії (в тому числі і HRTEM), енергодисперсійного рентгенівського аналізу, і поруч з іншими методами, які підтверджують зростання наноалмазної плівки на полімерному

субстраті. Друга група способів синтезу УДА включає в себе методи, засновані на можливості фазового переходу «графіт-алмаз». Це добре вивчене явище лежить також в основі виробництва синтетичних макроалмазів. Перехід «графіт-алмаз» проходить в умовах високої температури (2000-3500 К) і тиску (10-30 GPa). Подібні умови реалізуються або в спеціальних пресах в присутності каталізаторів з групи металів, або в установках, де спеціальна камера, в яку поміщений вихідний матеріал (графіт, який, як правило, запресовується з міддю для кращого теплопереносу), піддається впливу вибухової ударної хвилі, внаслідок чого камера стискається, всередині неї зростає тиск і температура і активується фазовий перехід «графіт-алмаз». Поряд з перерахованими вище способами отримання УДА, існує ще один метод, який отримав, мабуть, найбільше промислове поширення. По ряду причин, про які буде сказано нижче, його важко однозначно віднести до якої-небудь зі згаданих груп. Беручи до уваги важливість і промисловий потенціал цього методу, а так само той факт, що використані в представленій роботі УДА отримані саме цим способом, в цьому літературному огляді йому буде приділено особливу увагу. Цей метод отримав назву «детонаційний синтез», а самі ультрадисперсні алмазні частинки, отримані цим методом, називають наноалмазами детонаційного синтезу (ДНА).

В даний час встановлено, що в залежності від якості фракціонування і способів очищення ДНА можуть застосовуватися для:

- створення електрохімічних покриттів на основі неблагородних (хром, нікель, олово, цинк) і благородних (золото, срібло, платина) металів (збільшення терміну служби виробів в 2-10 разів, підвищення мікротвердості, міцності на стирання, економія металів за рахунок зменшення товщини покриття при збереженні властивостей);
- оксидування алюмінію і його сплавів (підвищення мікротвердості, міцності на стирання, підвищення адгезії, поліпшення тепло- і електроізоляційних властивостей і корозійної стійкості);

- полірування мікроабразивними і полірувальними складами, для тонкої поліровки особливо чутливих поверхонь (наприклад, жорстких дисків персональних комп'ютерів);
- модифікації систем магнітного запису (додавання ДНА в феромагнітний шар зменшує його домен, що веде до збільшення щільності запису, знижується абразивний знос магнітних покриттів, знижується коефіцієнт тертя магнітного шару);
- створення медичних препаратів (відсутність токсичності, використання в якості активних сорбентів і імобілізатора біологічно активних речовин, зв'язування і виведення з організму токсинів, використання в якості антисептичних добавок);
- введення в якості добавок в мастила, консистентні мастила і мастильні рідини і пасти (зменшення зносу поверхонь тертя на 30-40%), зниження моменту тертя на 20-40%, прискорена приробітка пар тертя, поліпшення реологічних характеристик мастильних матеріалів).

Слід зазначити, що в даний час ринок споживання ДНА в основному формується їх використанням саме в якості поліруючих агентів і присадок до мастильних матеріалів. Однак, високий темп розвитку технологій синтезу ДНА, способів їх фракціонування і модифікації дозволить в найближчому майбутньому реалізувати весь потенціал цих наночастинок і призведе до розширення ринку їх збуту та появи якісно нових виробів в області медицини, машино - і приладобудування, матеріалів конструкційного і армуючого призначення, та інших галузях промисловості.

## **2.2. Полімерні нанокompозити на основі наноалмазів і алмазної шихти (АШ)**

Вище вже зазначалося, що області застосування ДНА в даний момент інтенсивно розширюються. Це пов'язано, в першу чергу, з комплексом властивостей (короткий огляд яких наведено вище) частинок наноалмазів і

алмазної шихти, а також з наявністю їх промислового виробництва. Особливо цікаві перспективи відкриваються при використанні ДНА (і АШ) для модифікації властивостей полімерних матриць, тобто для створення полімерних нанокомпозитів. Робота над подібними матеріалами в даний час ведеться досить інтенсивно і нижче наводиться короткий огляд деяких з найбільш показових результатів в цій області. Одними з історично перших (і, мабуть, найбільш патентно захищених) полімерних систем, наповнених ДНА і АШ, були полярні і неполярні каучуки.

Подібні матеріали позиціонувалися, перш за все, для промислового застосування, а ДНА (і в ще більшому ступені АШ) розглядалися в якості аналогів різноманітних технічних вуглеців, які зарекомендували себе як ефективні модифікатори механічних властивостей гум. Були наведені результати, які свідчать про те, що АШ надає модифікуючий вплив на всі види гум, незалежно від типу і марки каучуків. Особливо помітно зростають опір стирання і опір до розриву при деякому поліпшенні або збереженні на колишньому рівні інших показників. Ці зміни були пов'язані зі збільшенням ефективного ступеня вулканізації. Надалі аналіз даних за структурою та властивостями ДНА і АШ дозволив зробити висновок про те, що їх взаємодія з полімерними матрицями відрізняється від такого для технічних вуглеців, поверхня яких сильно окислена, що є специфікою методів їх промислового виробництва.

Одночасно з цим виникло розуміння того, що введення частинок ДНА в полімер може призводити до змін його надмолекулярної структури. Подібні зміни, як очікувалося, повинні були істотно впливати як на механічні, так і на теплофізичні і електромагнітні властивості композиційного матеріалу. Разом з тим, незважаючи на те, що з технологічної точки зору застосування АШ вигідніше, ніж ДНА, до недавнього часу її застосування обмежувалося лише модифікацією властивостей каучуку, еластомерів та термоеластопластів. Настільки обмежена область застосування АШ пов'язана з труднощами стандартизації та уніфікації її властивостей. Обговорювався вплив ДНА на

пружно-міцнісні характеристики синтетичного ізопренового каучуку. Зазначалося зростання напруги при 300% подовженні в 1.6 рази і умовної міцності в 1.4 рази. Також обговорювалося зростання відносного подовження на тлі збільшення модуля подібних матеріалів, що не цілком відповідало загальноприйнятим уявленням.

Виходячи з цих спостережень, зроблений ряд припущень про вплив ДНА на надмолекулярну структуру каучуку. Аналогічним чином поліпшуються характеристики, наприклад, фторованих еластомерів. Відзначається збільшення зносостійкості в 3-5 разів, розривної міцності - на 30%, і, крім того, збільшення термічної стабільності на 30 °С при утриманні ДНА порядку 1-2 мас. %. У деяких випадках поєднання ДНА і полімерної матриці носить «синергетичний» характер. Розглянуті особливості динамічних і еластичних властивостей гібридних сіток поліуретан-полі-2-гідроксиетилметакрилату, наповнених ДНА в кількості 0.25, 1 і 3 мас.%, В системі з 0.25 мас.% ДНА спостерігалось зниження молекулярної рухливості на тлі триразового збільшення модуля еластичності. Крім того, при такій низькій концентрації наповнювача вдалося отримати повністю зшиту систему, для якої концентрація ДНА 0.25 мас.% служила реологічним порогом перколяції. Охарактеризовані нанокомпозити на основі пластифікованого поліестеруретана і ДНА при низьких (0.24 і 0.48 об.%) змістах наповнювача. Змішання компонентів призводить до зміни основних параметрів фрактальної структури порошоків ДНА і їх інтенсивної дезагрегації. Введення ДНА в поліестеруретанову матрицю призводить до істотної зміни механічних характеристик системи: зростає як міцність при розриві - в 1.4 - 1.7 раз, так і деформація при розриві - в 1.5-2 рази. Модуль пружності при 10% -му подовженні практично не змінився, а енергія руйнування значно збільшилася в 2-3 рази.

Крім модифікації еластомерів, в даний час ДНА використовуються в широкому спектрі інших нанокомпозіційних матеріалів. Методом електроспінінга можна отримати нанокомпозитні волокна поліаміду-11, модуль

яких в 4 рази більше, ніж у немодифікованих волокон. Варто, однак, відзначити, що концентрація ДНА в цьому випадку вкрай висока (20 мас.%). Введення ДНА в полімерну матрицю робить істотний вплив на її надмолекулярну структуру, навіть у тому випадку, якщо вона неполярна.

При додаванні в ізотактичний поліпропілен суміші ДНА і шаруватого алюмосилікату збільшується кількість центрів кристалізації поліпропілену в *p*-форму, в той час як алюмосилікат у відсутності ДНА до цього ефекту не приводить. Змішування порошків ДНА з розплавом полікарбонату є досить ефективним способом дезінтеграції агрегатів ДНА. Так, якщо у вільному порошку (без полімеру) частка частинок, що фіксується методом малокутового рентгенівського розсіювання, становить менше 30%, то після змішування з розплавом полімеру їх частка зростає до 70-75% (діаметр частинок 1-8 нм). Решта 25-30% частинок є агрегати з розмірами, що перевершують 80-100 нм. Зміст ДНА в композиціях варіювався від 0.1 до 3.0% за масою. Встановлено, що помітна зміна механічних властивостей (зменшення деформації і збільшення модуля пружності) відбувається при концентрації ДНА, що перевищує 0.74 об.% (1.9 мас.%). В інтервалі 0.74-1.2 об.% Механізм деформації змінюється від пластичного до квазікрихкого і крихкого, при цьому зразок руйнується до досягнення межі текучості.

### **2.3. Формування волокон ПВС, модифікованих наноалмазами детонаційного синтезу і наноалмазною шихтою**

Отримані ксерогельні плівки товщиною 100-200 мкм були використані для оцінки дисперсності ДНА (АШ) в ПВС методом вимірювання інтенсивності малокутового рентгенівського розсіювання. Одним з основних завдань, яке доводиться вирішувати при створенні високонаповнених полімерних нанокомпозиційних матеріалів, є збереження високого ступеня дисперсності нанорозмірного наповнювача в матриці полімеру і придушення його небажаної агрегації. Без додаткової поверхневої модифікації наночастинок (застосування



поверхнево активних речовин, щеплення олігомерів "з поверхні" або "на поверхню" і т.д.), як правило, неможливо вирішити зазначене завдання для стандартних прийомів розчинного або розплавного формування полімерних нанокомпозитів. У даній роботі диспергування ДНА і АШ в полімерній матриці проводили без додаткової поверхневої модифікації наночастинок, що зажадало розробки методу контролю якості процесу диспергування. З цією метою, для визначення ступеня дисперсності ДНА в сформованих матеріалах, був використаний метод малокутового рентгенівського розсіювання.

#### **2.4. Нанокомпозиційні матеріали на основі поліетилену і нанопластин графіту**

Поліетилен є одним з найбільш великотонажних та дешевих полімерів на світовому ринку в цілому. Розширення областей застосування поліетилену за рахунок модифікації його властивостей, безумовно, є актуальним завданням. Одним із шляхів модифікації властивостей полімерних матеріалів є створення на їх основі композиційних матеріалів із застосуванням наповнювачів різного типу. Останнім часом інтенсивно розвивається напрямок по розробці полімерних нанокомпозиційних матеріалів, що обумовлено значно вищою ефективністю нанорозмірних наповнювачів в порівнянні з традиційними дисперсними наповнювачами мікронних розмірів.

Одним з перспективних нанорозмірних наповнювачів, що привертають велику увагу дослідників, є нанопластили графіту, що складаються з декількох графенових шарів. Такі пластили мають в двох напрямках мікронні розміри і нанометрові. Завдяки високому характеристичному відношенню і високою питомою поверхністю застосування нанопластин графіту в якості наповнювача дає можливість вже при дуже низькому вмісті значно поліпшити механічні властивості полімерів і надати їм практично важливі функціональні властивості.

Ефективність таких наповнювачів залежить головним чином від ступеня їх диспергування до окремих нанопластин і однорідності їх розподілу в полімерній матриці. Тому в даний час зусилля дослідників спрямовані на системний пошук високоефективних шляхів отримання наноконпозиційних полімерних матеріалів з високим ступенем дисперсності і однорідності розподілу нанопластин графіту в полімерній матриці.

Пропонований в роботі спосіб отримання наноконпозиційних матеріалів шляхом полімеризації етилену на поверхні нанопластин графіту представляється ефективним для досягнення максимального диспергування наповнювача до окремих нанопластин, гомогенного їх розподілу в матриці поліетилену і, відповідно, реалізації максимального поліпшення комплексу властивостей наноконполитів. Полімеризаційний спосіб синтезу дає можливість синтезувати наноконпозиційні матеріали на основі поліетилену з різною молекулярною масою, аж до надвисокомолекулярного, при цьому вміст наповнювача легко регулюється в широкому діапазоні концентрацій - від дуже низьких (менше 1%) до дуже високих (понад 90%) значень.

Розроблено спосіб синтезу наноконполитів на основі ПЕ і нанопластин графіту із застосуванням методу полімеризації *in situ*, що включає нанесення на поверхню нанопластин компонентів металорганічних каталізаторів і подальшу полімеризацію етилену безпосередньо на каталітично активованому наповнювачі, що дозволяє синтезувати наноконполити з рівномірним розподілом нанопластин графіту в поліетиленовій матриці. Процес полімеризації здійснений в газофазному і суспензійному (в середовищі *n*-гептану) режимах.

Вперше проведено комплексне дослідження механічних, теплофізичних, термічних, бар'єрних і електрофізичних властивостей наноконполитів ПЕ-НПГ, синтезованих методом полімеризаційного наповнення. Показано, що наноконполити поліетилену при утриманні всього 2-5 об.% НПГ характеризуються в порівнянні з ненаполненого ПЕ значним підвищенням

модуля пружності і теплостійкості, різким зниженням газопроницаемости, значним підвищенням термостабільності і вогнестійкості.

Встановлено, що синтезовані нанокompозити ПЕ-НПГ як електропровідні матеріали характеризуються низьким порогом протікання 2,5 об.%. При вмісті наповнювача 5-12 об.% Електропровідність нанокompозитів становить  $10^{-4}$  -  $10^{-1}$  См/см. Показано, що електропровідність синтезованих композитів в меншій мірі залежить від температури в порівнянні з композитами ПЕ-НПГ, отриманими методом механічного змішування. Встановлено, що в порівнянні з композитами, наповненими іншими вуглецевими наповнювачами, нанокompозити, отримані на основі НПГ, характеризуються значно більш високими значеннями діелектричної проникності при низьких значеннях діелектричних втрат. Проведено оцінку характеристичного відношення частинок наповнювача і характеру розподілу НПГ в матриці ПЕ. На основі аналізу електрофізичних властивостей композитів показано, що в досліджених матеріалах нанопластили графіту утворюють тривимірну нерегулярну сітку, а їх ефективне характеристичне відношення зменшується з 960 до 170 при збільшенні ступеня наповнення з 4,6% до 12,7%.

Розроблений спосіб синтезу дає можливість отримувати нанокompозити на основі ПЕ і нанопластин графіту з рівномірним розподілом наночастинок наповнювача в матриці поліетилену, що дозволяє досягти принципове поліпшення ряду практично важливих характеристик при вмісті наповнювача лише 2-7 об. %. Створення таких матеріалів здатне розширити області їх застосування в якості конструкційних матеріалів з підвищеними жорсткістю, деформаційною теплостійкістю і вогнестійкістю. Підвищення бар'єрних характеристик дає можливість застосовувати нанокompозити ПЕ-НПГ як пакувальних матеріалів і в трубній промисловості. Електрофізичні характеристики розроблених композитів припускають їх використання в якості антистатичних покриттів і матеріалів, відображаючих екранів і багат шарових поглиначів електромагнітного випромінювання, а також в якості інжекційних

шарів силових кабелів. Слабка температурна залежність електропровідності отриманих матеріалів дає можливість використовувати їх в розширеному температурному інтервалі.

## **2.5. Нанокпозиційні матеріали на основі поліетилену і монтморилоніту**

Створення полімерних нанокпозиційних матеріалів є однією з найбільш актуальних і важливих завдань в сфері нанотехнологій . Інтерес до таких матеріалів на базі великотонажних термопластичних конструкційних полімерів (поліолефінів, поліамідів, полістиролу, поліакрилатів , поліетилентерефталату, поліестерів та ін.) і нанорозмірних функціональних наповнювачів різних класів, в тому числі шаруватих силікатів - обумовлений унікальними комплексами відмінних від простої аддитивності властивостей (механічних і функціональних) таких матеріалів у порівнянні з вихідними полімерами і традиційними дисперсно наповненими полімерними композиціями.

Ефективність шаруватих алюмосилікатів як нанопоповнювачів полімерів пов'язана з їх здатністю до інтеркаляції (впровадженню) мономерів і полімерів в міжшаровий простір їх частинок з подальшим розшаруванням (ексфоліацією) на моношари нанометрової товщини з високою анізотропією форми, диспергування в полімерній матриці. Наноматеріали на основі полімерів і шаруватих силікатів з високим ступенем ексфоліації шаруватих частинок володіють підвищеними жорсткістю, тепло- і термостійкістю, поліпшеними бар'єрними властивостями (зниженою газопроникністю і вологопроникністю), стабільністю розмірів і підвищену вогнестійкість при низькому вмісті наповнювача, тобто без істотного збільшення щільності і погіршення переробляемого матеріалу, а також без істотного впливу на прозорість матеріалу. Такі матеріали знаходять застосування в багатьох областях, в тому числі в авіаційній, космічній та автомобільній промисловості, будівельних конструкційних виробках, використовуються для створення нових барвників і сполучних, пакувальних матеріалів та ін.

Основними методами створення полімерних наноконпозиційних матеріалів на основі шаруватих силікатів є змішання компонентів в присутності розчинника або в розплаві полімеру і метод полімеризації *in situ* .

Поліолефіни є найбільш великотонажними промисловими полімерами з легкою переробляемістю , хімічною стійкістю, низькою вартістю і широким спектром областей застосування. Розробка на їх основі нових наноконпозиційних матеріалів з зазначеними комплексами властивостей безумовно є практично важливим завданням.

Однак, для наноконполітів на основі поліолефінів поки не вдається досягти таких же значних ефектів зміни всього комплексу механічних і функціональних властивостей, як у випадку полярних полімерних матриць, що пов'язано з обмеженою сумісністю неполярних полімерів з алюмосилікатами і труднощами реалізації високого ступеня розшарування частинок шаруватого наповнювача на поодинокі наночастиці в поліолефіновій матриці, від якої в першу чергу залежить ефективність поліпшення комплексу властивостей полімерних наноконпозицій. Тому в даний час зусилля дослідників спрямовані на системний пошук високоефективних шляхів підвищення інтенсивності процесів інтеркаляції полімеру і ексфоціації частинок шаруватого силікату в неполярних полімерних матрицях.

## **2.6. Структура наноконполітів і методи її дослідження**

З використанням шаруватих силікатів в залежності від природи компонентів (шаруватого силікату, органічного модифікатора, полімерної матриці), способу і умов отримання можуть бути отримані полімерні композиційні матеріали трьох основних типів:

1. Традиційний мікрокомполіт, в якому частинки наповнювача зберігають вихідні розміри (кілька мікрон). Такий матеріал утворюється, якщо при його отриманні молекули полімеру не проникають між шарами силікату.

2. Наноккомпозит з інтеркалірованою структурою. Умовою його утворення є інтеркаляція молекул полімеру в міжшаровий простір частинок силікату. При цьому міжплощинна відстань збільшується, але упорядкована шарувата структура частинок зберігається.

3. Ексфоліюваний наноккомпозит. Умовою утворення такого матеріалу є розшарування частинок силікату на поодинокі шари нанотовщини, дисперговані в полімерній матриці. полімер - слоїстий силікат. Залежно від умов синтезу, а також при неоднорідності компонентів можливо також утворення змішаних композитів, що містять наведені вище структури в різних пропорціях.

Для дослідження та ідентифікації структури полімер - силікатних наноккомпозитів традиційно застосовують два методи: рентгенівської дифракції та просвічуючої електронної мікроскопії.

Перший метод дозволяє виміряти межплощинну відстань шаруватого алюмосилікату в композиті і в початковому стані. Інтеркаляція полімеру в міжшаровий простір наповнювача призводить до збільшення межплощинної відстані, яке супроводжується зміщенням дифракційного максимуму в бік менших кутів. При утворенні ексфоліюваного наноккомпозиту дифракційний пік, відповідний пік алюмосилікату, зникає. У разі ексфоліюваних наноккомпозитів з упорядкованою структурою міжплощинна відстань перевищує 8 нм і знаходиться за межею вимірювання. У разі невпорядкованого розташування алюмосилікатних шарів в полімерній матриці когерентного розсіювання рентгенівських променів не відбувається. Утворення систем змішаного типу зазвичай призводить до зниження інтенсивності і збільшення ширини дифракційного піку.

Важливу інформацію про структуру ексфоліюваних і змішаних наноккомпозитів дає метод просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ). Цей метод дозволяє візуально оцінити розміри частинок наповнювача, однорідність і характер їх розподілення в полімерній матриці.

Всі відомі способи отримання нанокompозитів на основі полімерів і шаруватих алюмосилікатів можна об'єднати в три великі групи, згідно із чинними матеріалами та технологіями:

1. Інтеркаляція полімеру або пре-полімеру з розчину. Цей метод заснований на здатності шаруватого силікату до набухання, а полімеру до розчинення в загальному розчиннику. Набряклий в розчиннику шаруватий силікат змішують з розчином полімеру. Полімерні ланцюги, витісняючи розчинник, інтеркалюють в міжплощинний простір частинок силікату. Після видалення розчинника інтеркалювана структура зберігається, утворюється нанокompозит. Цей метод можна застосовувати для невеликого числа полімерів через складність підбору відповідного розчинника. Основним недоліком є необхідність використання розчинника.

2. Інтеркаляція полімеру з розплаву. Метод полягає в змішуванні розплаву полімеру з модифікованим органічними катіонами шаруватим силікатом. Перевагами методу є сумісність з промисловими процесами переробки полімерів, такими як екструзія і лиття під тиском, а також відсутність розчинника. Недоліком є непридатність до полімерів з високою в'язкістю розплаву (високою молекулярною масою). Неполлярні полімери, наприклад поліолефіни, необхідно модифікувати шляхом введення в макромолекули полярних груп або вводити додаткові компоненти для підвищення темпів сумісності з наповнювачем.

3. Інтеркаляційна полімеризація. Відповідно до цього методу матричний полімер синтезується безпосередньо в міжплощинному просторі частинок наповнювача. Для цього здійснюють набухання шаруватого силікату в мономері або розчині мономера, після чого ініціюють полімеризацію нагріванням, опроміненням або дифузійною відповідного ініціатора. Інший шлях полягає в попередній інтеркаляції ініціатора або каталізатора в міжшаровий простір силікату і подальшої полімеризації мономера. Під дією утвореного полімеру частки наповнювача диспергують на поодинокі шари, приводячи до утворення

ексфоліюваних нанокompозитів. Цей метод дозволяє отримувати нанокompозити на основі полімерів з будь-якими молекулярними масами.

## **2.7. Механічні властивості нанокompозиційних полімерних матеріалів**

Механічні характеристики полімерних матеріалів є одними з основних експлуатаційних показників, що визначають області їх застосування. При введенні жорстких наповнювачів в полімерні матриці найважливішими факторами, що визначають зміна механічних властивостей композицій, є вміст наповнювача, форма частинок, співвідношення модулів пружності компонентів, характер розподілу частинок, характер взаємодії компонентів на межі поділу і адгезія між ними. Як правило, жорсткі дисперсні наповнювачі збільшують модуль пружності композицій. При цьому зазвичай різко зменшується відносне подовження при розриві. Руйнівна напруга в залежності від характеру взаємодії компонентів може як зменшуватися, так і збільшуватися. Наповнювачі зазвичай підвищують теплостійкість полімерів, причому цей ефект головним чином обумовлений зростанням модуля пружності, а не температур склування або плавлення полімерів. Особливо сильна зміна механічних властивостей полімерів відбувається при використанні в якості наповнювачів анізотропних волокнистих, стрічкових і лускатих наповнювачів. Наповнені волокнистими наповнювачами полімерні композиції характеризуються різким збільшенням модуля пружності і міцності в напрямку орієнтації волокон. Стрічкові композиції мають високу міцність і твердість у напрямку, перпендикулярному осі стрічки в площині листа, тобто вони значно більш ізотропні в площині листа, ніж волокнисті наповнювачі. Лускаті наповнювачі, такі як слюда, каолін, борид алюмінію, графіт та ін., також сильно збільшують модуль пружності полімерів, якщо вони орієнтовані в напрямку деформації.



До різкого підвищення жорсткості і міцності матеріалів призводить введення ексфоліюваних шаруватих силікатів в поліепоксидні матриці. Введення шаруватих силікатів в неполярні полімерні матриці зазвичай не призводить до такого різкого поліпшення механічних властивостей; як у випадку полярних полімерів. Проте, і в разі неполярних полімерів шаруваті нанонаповнювачі значно ефективніші для модифікації механічних властивостей в порівнянні з традиційними наповнювачами.

Слід зауважити, що при синтезі нанокомпозитів методом інтеркаляційної полімеризації часто виникає проблема з вибором (синтезом) ненаповненого полімеру для оцінки зміни властивостей, так як використання нанесеного каталізатора в процесі полімеризації може призводити до утворення полімеру з молекулярно-масовими характеристиками, відмінними від одержуваних при полімеризації на тому ж, але не нанесеному каталізаторі.

### **3. Біодеградабельні полімери**

В останні роки, як в нашій країні, так і за кордоном зріс інтерес до біорозкладаних полімерних матеріалів і упаковок з них, які руйнуються під впливом різних мікроорганізмів.

Створення матеріалів, які часто називають матеріалами з регульованим терміном служби, передбачає введення в них спеціальних добавок, що прискорюють розпад макромолекули полімеру. Для цих цілей використовують різні полісахариди, вміст яких може досягати 60%.

Макромолекула крохмалю представляє собою складну речовину і складається з двох полісахаридів різних за структурою та властивостями - амілози (20-30%) і амілопектину (70-80% від маси крохмалю). Обидва полісахариди побудовані з однакових глюкозних залишків, але амілоза має лінійну будову, а амілопектин - розгалужену.

**Біодеградабельні полімери** – це полімерні матеріали, що руйнуються в результаті природних (мікробіологічних і біохімічних) процесів.

Існує дві основних сфери життєдіяльності людини, які гостро потребують застосування штучних біодеградабельних полімерів, - це охорона навколишнього середовища та медицина.

Створення матеріалів з біодеградабельних полімерів необхідно, перш за все, для вирішення глобальної екологічної проблеми утилізації відходів, зокрема переробки пластику, який є основним пакувальним матеріалом. У розвинених країнах велика частина одноразового пакувального матеріалу вже проводиться з біодеградабельних матеріалів. Перспективним є використання нанокompозитів на основі біодегратованих полімерів і наноглин, які мають кращі механічні і термічні властивості, а також швидше розкладаються за рахунок зменшення ступеня кристалічності полімеру. В процесі біодеградації макромолекули спочатку розпадаються на невеликі ділянки (олігомери), які потім переробляються бактеріями. У багатьох випадках продуктами розпаду є вуглекислий газ і вода.

В даний час виготовляється безліч біодеградабельних матеріалів: на основі кополімерів полігидроксибутирату і полігидроксивалерату – матеріал Biopol (фірма ICI, Великобританія); гідроксикарбонових кислот - Novon (фірма Wamer-Lampert & Co, США); на основі ацетату целюлози з різними добавками і пластифікаторами – Bioscell (Франція); на основі поліаміду-6 (6,6) з добавками природного походження і синтетичних біодеградабельних олігомерів - Mater-Bi (Італія). У США широко поширені біорозкладні на відкритому повітрі упаковки TONE на основі капролактаму.

Біодеградабельні полімери, що *застосовуються в медицині*, гідролізуються в організмі за допомогою різних ферментів. Широко використовуваним в медичній практиці біорозкладним полімером є, наприклад, шовний матеріал. Дуже перспективне використання біорозкладних полімерів для контрольованої доставки ліків, а також в якості імплантантів, які можуть поступово замінюватися в організмі кісткової або іншої живої тканини. Одними з перших в тканинній інженерії стали застосовуватися біодеградабельні

синтетичні біоматеріали на основі полімерів органічних кислот, наприклад молочної (PLA, полілактат) і гліколевої (PGA, полігліколід). При цьому до складу полімеру може входити як один тип кислотного залишку, так і їх поєднання в різних пропорціях. Матриці на основі органічних кислот використовуються при створенні таких органів і тканин, як шкіра, кістка, хрящ, сухожилля, м'язи (поперечно-смугаста, гладенька і серцева), тонка кишка та ін. Особливе місце серед матеріалів для біоматриць-носіїв займають колаген, хітозан і альгінат. Колаген практично не має антигенних властивостей. Альгінат - полісахарид з морських водоростей. Хітозан - азотвмісний полісахарид, який отримують з хітинових панцирів ракоподібних і молюсків. Комбінований за складом препарат - колагеново-хітозановий комплекс, що використовується в якості перев'язувального, ранозагоювального засобу в клінічній практиці в хірургії та стоматології.

### **3.1. Класифікація біорозкладних полімерів**

З метою створення широкого спектру біодеградабельних полімерних матеріалів (БПМ) за кордоном відбувається об'єднання зусиль в таких організаціях, як Міжнародна асоціація біодеградованих полімерів (IBAW) та Інститут оксибіодеградованих пластмас (ОПІ).

Зростає число фірм, які виробляють біорозкладні полімери та оксибіодеградабельні добавки для звичайних полімерних матеріалів. Розробляються десятки міжнародних стандартів на випробування БПМ (ASTM, DIN, ISO, JIS.). Класифікація біодеградабельних полімерів представлена у табл. 1.

На заході періодично проводяться міжнародні конференції по біополімерам, регулярно випускається науковий журнал «Bioplastics». Так, були повідомлені практичні результати з промислового виробництва поліалканоатів

на основі мікроорганізмів, що використовують в якості субстрату глюкозу і пропіонат.

Таблиця 1

**Класифікація біодеградабельних полімерів за видами сировини для їх отримання**

Сировина	Біодеградабельні полімери
Відновлювана, тваринного походження  Білки Жири Гриби  Полісахариди, отримані за допомогою бактерій	Керантин, фіброїн, колаген, еластин. Емульсія, воски, ацетотологліцериди. Пулулан, ельсинан. Аліфатичні поліестери природного походження: РНА, РНВ, РНУ, кополіестери. Аліфатичні поліестери синтетичні: PLA.
Відновлювана, рослинного походження	Крохмаль, целюлоза, агар, пектин.
Невідновлювана, нафтохімічного походження	Поліуретани, поліестраміди, поліестераміди, ААС, ароматичні поліестери (PCL, PBC, mPET, PEC).
Змішана	Поліестери.

Особливо інтенсивно роботи в цьому напрямку ведуться в США, Китаї, Японії і Бразилії. Виробничі потужності окремих установок складають до 50 тис. т. на рік.

## **3.2. Характеристики основних біодеградабельних полімерних матеріалів**

### **1) Крохмаль**

Крохмаль – відома біорозкладна добавка для БПМ. За механічними властивостями наближається до звичайних полімерів. Стійкий до впливу жирів і алкоголю. Істотна різниця у властивостях залежить, зокрема, від співвідношення амілопектину і амілози, а також інших добавок. Може піддаватися компостуванню.

Можливе застосування:

- упаковка продуктів харчування і особистої гігієни;
- господарські плівки;
- термоформовані вироби;
- агротехнології;
- вироби спортивного і медичного призначення.

Метод переробки: екструзія, термоформування, лиття під тиском, екструзійно - роздувне формування.

Виробники: Novamont, Biotec, Rodenburg Biopol, Vegeplas, Sudstarke, Folag.

### **2) Целюлоза**

Біорозкладана добавка для БПМ. Має високу механічну міцність, не розчиняється в воді і органічних розчинниках, не плавиться. Під впливом кислот легко гідролізується. Різновиди: ацетилцелюлоза, карбоксиметилцелюлоза, целулоїд та ін.

Можливе застосування:

- вироби щоденного застосування: деталі ручок, окулярів;
- вироби будівельного і спортивного призначення;
- іграшки.

Переробляється спеціальними методами.

Виробники: Mazzucchelli 1849 Rademate, Eastman Comp., Acetati.

### **3) РНА**

Полігидроксиалканоати (Polyhydroxyalkanoates, PHA). Фізико-хімічні властивості залежать від складу, більше 100 різних мономерів можуть застосовуватися для досягнення необхідних властивостей. Наявність властивостей як термопластів (PHB, PHV), так і еластомерів. Високі бар'єрні властивості. Може піддаватися компостуванню.

Можливе застосування:

- упаковка продуктів харчування, особистої гігієни;
- електричні, хімічні та медичні виробництва;
- біокомпозити;
- піноматеріали.

Метод переробки: екструзія (в тому числі волокон і ниток), термоформування, лиття під тиском.

Виробники: Metabolix, P & G, Biomer, Monsanto.

#### **4) PLA**

Полімолочна кислота (інакше - полілактид). Властивості залежать від стереохімічного складу і можуть наближатися до властивостей полістиролу та полівінілхлориду.

Можливе застосування:

- упаковка (в тому числі сільськогосподарського і будівельного призначення);
- волокна і волокнисті матеріали;
- елементи внутрішньої обробки автомобілів;
- біокомпозити.

Метод переробки: екструзія (в тому числі волокон і ниток), термоформування, лиття під тиском.

Виробники: Nature-Works, Neste Corp., Mitsui, Toyota.

#### **5) AAC**

Аліфатично–ароматичний кополіестер, який поєднує властивості біорозкладання аліфатичних частин з високими механічними властивостями ароматичних частин.

Можливе застосування:

- геотекстиль;
- упаковка;
- ламінати;
- матеріал для зберігання продукції в сільському господарстві і будівництві.

Метод переробки: екструзія, термоформування, лиття під тиском, екструзійно - роздувне формування.

Виробники: DuPont, Eastman , BASF.

## **6) PCL**

Полікапролактам. Висока механічна міцність і хороші бар'єрні властивості (по відношенню до води та жирів), низька температура плавлення (50 °C). Може піддаватися компостуванню або рециклінгу.

Можливе застосування:

- упаковка;
- волокна для геотекстилю, плівки;
- штучна шкіра;
- компонент поліуретанових лаків.

Метод переробки: екструзія (в тому числі волокон і ниток), термоформування, лиття під тиском, екструзійно - роздувне формування.

Виробники: Solvay, Unioin Carbide, Novamont, Petroplast.

## **7) mPET**

Модифікований поліетилентерефталат. Висока механічна міцність і хороші бар'єрні властивості (по відношенню до води та жирів). Може піддаватися компостуванню і рециклінгу.

Можливе застосування:

- упаковка (в тому числі термоформована і вспінена);
- продукція сільськогосподарського призначення.

Метод переробки: екструзія, термоформування, лиття під тиском, екструзійно - роздувне формування.

Виробники: DuPont.

При виготовленні біорозкладаних полімерних матеріалів враховують, що процес деструкції (руйнування) базового полімеру практично не прискорюється. Для інтенсифікації цього процесу до складу полімерної матриці вводять добавки, що прискорюють її розпад під дією УФ-опромінення. До таких добавок відносяться кополімери на основі етилену та моносахариду вуглецю, вінілкетони та інші матеріали (Ecoplast, Ecolyte - Канада, Bioplast, Biopol і Ecostar - Великобританія, Novon і Tone - США, Biocell - Франція та ін.)

Одним з таких біодегратованих полімерів є Biopol (фірма ICI, Великобританія). Він являє собою біосинтетичний кополімер – полігідроксидобутірат або полігідроксидвалерат. Кополімер витягують з біомаси бактерій певного штаму, який культивують на вуглеводних поживних середовищах. Варіюючи співвідношення мономерних ланок можна отримувати поліестерні матеріали з різними властивостями.

Біопол - перший в світі біологічно розкладний термопласт. він повністю розкладається в землі під дією грибків і бактерій *Alcaligenes eutrophys*. Швидкість розкладання відпрацьованих упаковок залежить від їх товщини і виду обробки поверхні. Шорсткі плівки розкладаються швидше, ніж виготовлені з цього ж матеріалу пляшки з гладкою поверхнею.

Biopol повністю відповідає вимогам, встановленим до упаковок одно- або дворазового застосування; легко розкладається під впливом біологічних факторів в анаеробних умовах (наприклад, всередині компосту або під землею), а також в анаеробному середовищі - на полях зрошення або в воді. Час розкладання становить від 6 до 36 тижнів.



Матеріал Biocell (Франція) створено на основі ацетату целюлози, в яку вводяться різні добавки і пластифікатори, що сприяють розкладанню матеріалу під впливом чинників навколишнього середовища, в тому числі сонячної радіації. Після занурення в воду упаковка з такого матеріалу набухає, і вже через 6 місяців до 40% матеріалу розкладається, перетворюючись на вуглекислий газ і воду. Повне розкладання матеріалу здійснюється протягом 18 місяців за рахунок ґрунтової мікрофлори.

У США широкого поширення набули біорозкладані на відкритому повітрі упаковки під загальною назвою TONE. Основою для їх виробництва служить полікапролактан, який добре поєднується механічним способом з багатьма широко виробленими пластиками. Істотним достоїнством цієї групи матеріалів є їх приналежність до термопластів, достатня доступність і низька вартість, легкість переробки різними методами, високий рівень властивостей і швидкість розкладання на відкритому повітрі.

До складу нового біорозкладного матеріалу Mater-Vi (Італія) входить в якості базового полімеру поліамід-6 (6,6) і різні добавки природного походження (від 60 до 90%), а також синтетичні нетоксичні полімери з низькою молекулярною масою (допущені для безпосереднього контакту з харчовими продуктами), що володіють хорошою гідрофільністю і досить високою швидкістю розкладання під впливом природних біологічних факторів. Упаковки з цього матеріалу, вивезені на звалища, повністю розкладаються практично без залишку, не завдаючи шкоди навколишньому середовищу.

Основою таких порівняно нових матеріалів, як Ecostar, Polyclean і Ampaset, є ПЕВТ і крохмалі злакових рослин в якості біорозкладної добавки. У крохмалевмісну композицію вводять також антиоксиданти для зменшення деструкції в процесі переробки композиції в виробі. При переробці композиції в упаковку може відбуватися карамелізація (самозаймання) матеріалу, тому що використовується крохмаль, щоб уникнути цього необхідно сушити до змісту залишкової вологи, яка дорівнює 1%, а також ретельно контролювати

температуру розплаву в циліндрі екструдера, яка не повинна перевищувати 193-203 °С, шнека і стінок циліндра.

Щоб уникнути утворення різних сторонніх включень в готовій упаковці необхідно, щоб швидкість обертання шнека була оптимальною. При виготовленні біорозкладних упаковок з крохмаловмісних полімерних матеріалів в процесі подальшої герметизації зварюванням необхідно ретельно стежити за температурою зварювання при отриманні міцного зварного шва. Підвищення температури призводить до деструкції крохмальної добавки, що легко виявляється по появі запаху свіжоспеченого хліба.

Вартість всіх розкладних полімерних матеріалів і упаковок на них визначається вартістю вихідного базового полімеру, сировини, добавок і способів отримання.

В даний час потреба в розкладних упаковках досить велика. У розвинених країнах світу велика частина упаковки одноразового використання проводиться з біорозкладних матеріалів.

Однак слід зазначити, що виробництво і споживання біорозкладних пакувальних матеріалів і упаковок практично не вирішує проблеми охорони довкілля від використаної та зношеної полімерної упаковки і тари. Причин тут декілька:

- трудність регулювання швидкості розпаду на звалищах під впливом факторів навколишнього середовища;
- досить висока вартість добавок;
- технологічні труднощі виробництва;
- екологічні проблеми, які пов'язані з тим, що, за даними деяких досліджень, не знижується небезпека негативного впливу матеріалів і продуктів їх розпаду на природу і тварин;
- безповоротна втрата цінних сировинних і паливно-енергетичних ресурсів, які при правильному і грамотному вирішенні могли б приносити досить високий прибуток народному господарству.

З цих причин знищення відходів шляхом створення і застосування швидкорозкладних упаковок повинне мати обмежене і контрольоване застосування. Найбільш раціональним способом усунення відходів у вигляді зношеної і/або використаної упаковки представляється їх утилізація.

Вчені та інженери різних спеціальностей успішно вирішують проблеми розробки біорозкладних полімерів і для медичних цілей. Впровадження цих матеріалів проводиться по наступних напрямках:

- в клітинній і тканинній біоінженерії;
- в якості матриксів для систем контрольованої доставки лікарських засобів в організм людини;
- в серцево-судинній і щелепо-лицевій хірургії, ортопедії та ін.

*Навчальне видання*

## **СУЧАСНІ ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ**

Методичні вказівки до курсу  
«Сучасні полімерні матеріали та методи їх дослідження»  
рівень вищої освіти третій (PhD)  
спеціальність 102 «Хімія»

Підписано до друку 22.12.2020 р. Формат 60x84/16.  
Папір офсетний. Гарнітура Times. Цифровий друк.  
Ум. друк. арк. 2,55. Тираж 50. Замовлення № 2021-12.  
Віддруковано з готового оригінал-макета.

Віддруковано з готового оригінал-макета.  
Друкарня –«ТакиБук»  
65101, Україна, м. Одеса, вул. Інглєзі, 6/1  
Телефони: Vodafone: +38 050 555-00-69  
Intertelecom: +38 048 743-98-10  
Email: takibook.odessa@gmail.com  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
ДК № 6424 від 04.10.2018 р