

УДК 541.64:539.2.536.4

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИВИВКИ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ К ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННОМУ МОНТМОРИЛЛОНИТУ НА СТРУКТУРУ И ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ ЭПОКСИДНОГО НАНОКОМПОЗИТА<sup>1</sup>

© 2011 г. А. П. Коробко\*, С. В. Крашенинников\*, И. В. Левакова\*, С. Н. Дрозд\*,  
С. Н. Чвалун\*, В. В. Николаев\*\*, М. А. Щербина\*, С. В. Чердынцева\*

\* Федеральное государственное унитарное предприятие

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”

105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

\*\* Общество с ограниченной ответственностью “Гален”

428008 Чебоксары, ул. Комбинатская, 4

Поступила в редакцию 22.04.2010 г.

Принята в печать 08.06.2010 г.

Обнаружена возможность некатализованной химической прививки эпоксидного олигомера к поверхности пластин монтмориллонита в результате реакции эпоксидных групп с гидроксильными группами органического модификатора слоистого алюмосиликата. Исследовано влияние прививки на структуру и теплостойкость отвержденного эпоксидного нанокompозита. Показано, что полная эксфолиация частиц монтмориллонита на индивидуальные пластины является необходимым, но недостаточным условием для увеличения температуры стеклования нанокompозита по сравнению с таковой у исходной матрицы. Существенно более значительный вклад в увеличение температуры стеклования вносит прививка молекулярных цепей эпоксиды к поверхности пластин алюмосиликата, т.е. образование наряду с физическими связями прочных ковалентных связей матрица–алюмосиликат, приводящее к формированию более частой трехмерной сетки.

### ВВЕДЕНИЕ

Эпоксидные смолы широко используются в качестве основы для получения эпоксидных отверждаемых материалов: покрытий, клеев (адгезивов), заливочных компаундов, связующих для армированных пластиков в гражданских и специальных отраслях промышленности [1, 2].

Отвержденные эпоксидные композиции благодаря своим механическим свойствам (высокий модуль, низкая ползучесть), химической стойкости, низкой усадке при отверждении, относительно невысокой стоимости имеют значительные преимущества по сравнению с другими термореактивными полимерами [3, 4].

Тем не менее для многих приложений представляется желательным повышение таких характеристик эпоксидных полимеров, как ударная вязкость (уменьшение хрупкости), барьерные

свойства (уменьшение проницаемости), сопротивляемость пламени (снижение горючести), термо- и теплостойкость (повышение температуры стеклования).

В последние годы интенсивно разрабатывается подход к улучшению комплекса свойств полимерных материалов (как термопластов, так и терморектопластов) включением в их состав слоистых алюмосиликатов, т.е. подход, связанный с созданием силикат-полимерных нанокompозитов [5–9]. Имея толщину слоев в 1 нм при большом отношении поперечных размеров к толщине (порядка 1000), алюмосиликаты способны радикальным образом улучшать многие свойства большого числа полимеров при относительно малых концентрациях [10–13].

Одной из таких важных характеристик полимеров, в том числе и эпоксидных, является их теплостойкость. Известен выдающийся пример, когда температура размягчения найлона-6 (полукристаллического полимера) была повышена за счет введения нескольких процентов алюмосиликата более чем в 2 раза [14]. Теплостойкость полностью аморфных термопластов при использовании правильно подобранных алюмосиликатов,

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Агентства по науке и инновациям Министерства образования и науки РФ (код проекта 02.513.11.3445).

E-mail: korobko@cc.nifhi.ac.ru (Коробко Анатолий Петрович).

как правило, также имеет тенденцию к увеличению [15–18].

Обычно принято считать, что улучшение свойств (в том числе теплостойкости) силикат-полимерных нанокомпозитов непосредственно связано с полной эксфолиацией силикатных пластинок в полимере. Это правило, однако, не всегда оправдывается применительно к эпоксидным полимерам (типичным представителям термореактопластов) и особенно к эпоксидным полимерам, находящимся при комнатной температуре в стеклообразном состоянии (имеющим высокую температуру стеклования).

Механизм влияния алюмосиликатов на температуру стеклования эпоксидных нанокомпозитов до сих пор остается невыясненным, несмотря на многочисленные исследования. Многие авторы отмечают снижение температуры стеклования при введении в эпоксидную матрицу алюмосиликатов с различными органическими модификаторами [19–24]. Так, в работе [21] исследовано влияние органомодифицированного слоистого силиката на температуру стеклования нанокомпозитов на основе различных би- и многофункциональных эпоксидных смол. Во всех случаях отмечено значительное (на 10 градусов и более) снижение  $T_c$ . При этом авторы тщательно контролировали содержание остаточных эпоксидных групп, которое не превосходило в худшем случае 4%. Авторы предположили, что происходит уменьшение плотности сшивки на границе раздела фаз силикат–отвержденная эпоксидная матрица, хотя четких корреляций между поведением свободного объема и  $T_c$  найдено не было. Аналогичное объяснение уменьшения температуры стеклования дано в работе [22], где высказано предположение, что уменьшение плотности сшивки в межфазной области происходит в результате гомополимеризации эпоксидной смолы. Авторы работ [23, 24] считают, что межфазная область пластифицирована длинноцепочечными алкильными радикалами органического модификатора, что и является причиной снижения  $T_c$ .

Имеются работы, в которых не отмечено сколько-нибудь значимого влияния алюмосиликатов на теплостойкость эпоксидных нанокомпозитов [25, 26].

Авторы ряда работ, наблюдавшие некоторое увеличение (на  $\sim 10^\circ\text{C}$ ) температуры стеклования при введении алюмосиликатов в эпоксидную матрицу [27–29], полагают, что оно связано с молекулярным взаимодействием на границе раздела эпоксид–алюмосиликат, приводящим к ограничению подвижности полимерных сегментов в межфазной области. Необходимо особенно отметить работу [27], в которой исследованы условия реакции гидроксильных групп органического модификатора с компонентами эпоксидной систе-

мы ангидридного отверждения под влиянием катализатора аминного типа [30]. В ней, однако, достигнут весьма скромный эффект увеличения температуры стеклования (всего около 7 градусов).

Ранее нами показано [31, 32], что теплостойкость эпоксидного полимера, отверждаемого триэтаноламинтитанатом, может быть значительно повышена при введении органомодифицированных алюмосиликатов, органомодификаторы которых содержат различные функциональные группы. Так, при использовании силиката с гидроксильными группами в составе модификатора температура стеклования возрастает на 27 градусов и более [32].

В настоящей работе исследована возможность значительного увеличения теплостойкости эпоксидного нанокомпозита не только в результате эксфолиации частиц алюмосиликата, но и, главным образом, благодаря некатализированной химической прививке эпоксидных групп к поверхности пластин алюмосиликата.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Объекты исследования*

Объектами исследования служили эпоксидные нанокомпозиты на основе двух эпоксидных матриц.

Первая матрица (**матрица I**) представляла собой эпоксидную смолу КДА-2, отверждаемую полиамином Б. Эпоксидная смола КДА-2 (ТУ 2225-032-00203306-97) – смесь смол ЭД-20 и ДЭГ-1. Смола ЭД-20 является продуктом конденсации эпихлоргидрина и дифенилолпропана при соотношении 2.5 : 1 в присутствии щелочи (ГОСТ 10587-84). Алифатическая смола ДЭГ-1 – продукт конденсации эпихлоргидрина с диэтиленгликолем (ТУ 2225-527-00203521-98). Последняя смола применяется в качестве эластифицирующего агента. Отвердители полиамин Б синтезируют путем конденсации формальдегида в присутствии избытка анилина (ТУ 2473-342-05763441-2001).

Второй эпоксидной матрицей (**матрица II**) для нанокомпозитов служила смола ЭД-20, отверждаемая также полиамином Б.

Содержание отвердителя в обеих матрицах было одинаковым.

Выбранные эпоксидные связующие широко применяются в промышленности при производстве композиционных материалов, в том числе для строительной индустрии.

В качестве наномодификатора эпоксидных матриц взят органомодифицированный слоистый алюмосиликат монтмориллонит (ММТ) марки Cloisite 30B (производитель – “Southern Clay Products Inc.”, США, далее ММТ-30B). Ор-

ганический модификатор алюмосиликата представляет собой четвертичную аммониевую соль *бис*-(2-гидроксиэтил)метилалкиламмоний хлорид. Состав алкильного радикала следующий: ~65% C18, ~30% C16, ~5% C14. По данным производителя концентрация органомодификатора в ММТ равна 90 мэв/100 г, средний размер частиц 6 мкм, содержание влаги менее 2%.

ММТ-30В перед использованием сушили при температуре 95–100°C в течение 4–5 ч (до остаточного давления не менее 0.01 Па). При этих условиях деструкции органического модификатора не наблюдается [33].

### Синтез нанокомпозигов

Нанокомпозигов на основе матриц I и II получали механическим и механотермическим методами.

Механический метод включает стадию интенсивного механического смешения взятых в необходимом соотношении компонентов в смесителе с высокооборотной мешалкой и стадию ультразвуковой обработки. Полученную дисперсию после вакуумирования практически до полного удаления газовых включений выдерживали в течение одних суток при комнатной температуре и затем отверждали 2 ч при 120°C и 1 ч при 130°C.

В основу механотермического метода получения нанокомпозигов положен принцип механотермического диспергирования ММТ-30В в среде эпоксидного олигомера с помощью “шаровой мельницы”. В лабораторном варианте метода “шаровую мельницу” моделировали с помощью толстостенной стеклянной ампулы с металлическими шарами.

Размер ампулы подбирали таким образом, чтобы эффективно перемешивать около 10 г композиции. Ампулу с навеской композиции вакуумировали сначала при комнатной температуре, затем при 60°C до остаточного давления не выше 0.01 Па. После достижения глубокого вакуума ампулу отпаивали от установки и помещали в воздушный термостат (120°C). Содержимое ампулы периодически перемешивали путем интенсивного встряхивания. Процесс проводили в течение нескольких дней до превращения изначально мутной суспензии в слабо опалесцирующий “раствор”.

Полученный “раствор” смешивали с отвердителем, вакуумировали и после выдержки в течение одних суток при комнатной температуре отверждали 2 ч при 120°C и 1 ч при 130°C.

Механическим методом получали нанокомпозигов из обоих эпоксидных связующих. Механотермический метод предварительного диспергирования алюмосиликата в эпоксидной смоле использовали для получения нанокомпозигов на

основе матрицы I. В условиях механотермического диспергирования ММТ-30В в эпоксидной смоле КДА-2 происходит не только интеркаляция/эксфолиация, но и прививка эпоксидных групп к поверхности пластин ММТ-30В.

### Методы исследования

Структурные исследования синтезированных композитов, включающих слоистые силикаты, проводили методом рентгеновской дифракции в малых углах с помощью малоугловой камеры КРМ-1 (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр, щелевая коллимация пучка). Изучали как порошок и “раствор”, помещенные в тонкие стеклянные капилляры (толщина стенки  $d = 0.1$  мм), так и пластины толщиной 1 мм отвержденных исходных матриц и нанокомпозигов на их основе. Для определения абсолютной интенсивности рассеяния нормировали измеренные значения на интенсивность первичного пучка, толщину образца и ослабление образцом.

Инвариант рассеяния находили как интеграл абсолютной интенсивности в координатах  $I_{\phi}$  от  $\phi$ . Для расчета теоретического инварианта использовали модель рассеяния двухфазной системы, в которой одна фаза представлена полимерной матрицей (плотность  $\rho_1 = 1.196$  г/см<sup>3</sup>, отношение электронной плотности к макроскопической  $\sigma_1 = \Sigma Z_i / \Sigma M_i = 0.535$ ), а другая – чешуйками монтмориллонита ( $\rho_2 = 2.86$  г/см<sup>3</sup>,  $\sigma_2 = 0.500$ , объемная доля  $\alpha$ ):

$$\langle \Delta \eta \rangle^2 = (\rho_1 \sigma_1 - \rho_2 \sigma_2)^2 \alpha (1 - \alpha)$$

Степень эксфолиации оценивали по соотношению вкладов соответствующих пиков в общий инвариант рассеяния.

Теплофизические параметры получали методом ДСК с помощью модернизированного термоанализатора “DuPont TA-990” с приставкой ДСК.

ИК-спектры на пропускание записывали в ИК-Фурье-спектрометре “Bruker Equinox 55S” (условия съемки: разрешение 2 см<sup>-1</sup>, диафрагма 1.85, 100 сканирований). Компоненты в жидком состоянии изучали на просвет в виде капиллярного слоя между окошками КВг.

Кинетику набухания отвержденных образцов в среде ацетона изучали весовым методом (весы ВЛР-20 г М, точность определения массы ±0.05 мг, относительная погрешность измерений 1%). По кинетическим кривым определяли равновесную степень набухания.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Прививка эпоксидных групп  
к поверхности пластин ММТ-30В*

Известно, что эпоксидные группы могут вступать в реакцию образования ковалентных связей с гидроксильными группами спиртового типа. Наряду с аминным катализом [30] описана реакция эпоксидных и гидроксильных групп кремнезема под влиянием катализатора кислой природы [34].

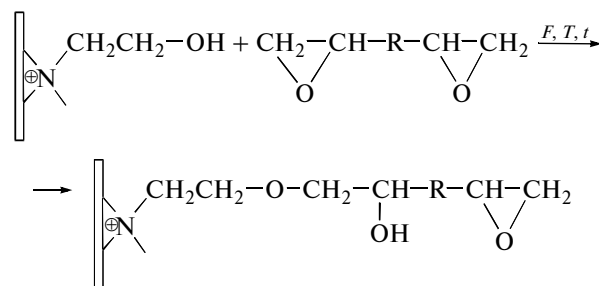
Мы обнаружили возможность некатализируемой химической прививки эпоксидных молекул к поверхности пластин ММТ-30В при его диспергировании в жидкой смоле КДА-2 механотермическим методом. Образование слабо опалесцирующего “раствора” слоистого силиката в жидковязком эпоксидном олигомере косвенно свидетельствует о том, что происходит не только интеркаляция (внедрение) молекул олигомера в галерейное пространство силиката, но и, возможно, эксфолиация некоторого количества частиц ММТ-30В на отдельные пластины. Эти процессы облегчены наличием в структуре органического модификатора гидроксильных групп, обладающих химическим сродством к гидроксильным и эпоксидным группам олигомера.

Прямым подтверждением образования интеркалированной/эксфолированной структуры в системе ММТ-30В–КДА-2 являются данные малоуглового рентгеновского рассеяния. На рис. 1 приведена кривая рассеяния для “раствора” жидкой эпоксидной смолы КДА-2 с 2 мас. % силиката ММТ-30В, полученного механотермическим ме-

тодом. Сравнение данной кривой с приведенной здесь же кривой рассеяния для свободного порошка ММТ-30В показывает, что межслоевое расстояние в силикате возрастает с 1.85 до 4.1 нм. Это означает, что в описанных условиях достигается высокая степень раздвижения индивидуальных пластин силиката. Можно предполагать, что некоторая доля пластин ММТ находится также и в эксфолированном состоянии.

Образование интеркалированной/эксфолированной системы сопровождается химической прививкой молекул эпоксидной смолы к поверхности алюмосиликатных пластин в результате реакции эпоксидных групп с гидроксильными группами органомодификатора.

Схему реакции можно представить следующим образом:



Глубина протекания реакции зависит от интенсивности механического воздействия  $F$ , температуры  $T$  и времени  $t$ .

В результате прививки должно уменьшаться содержание эпоксидных групп и увеличиваться количество простых эфирных связей.

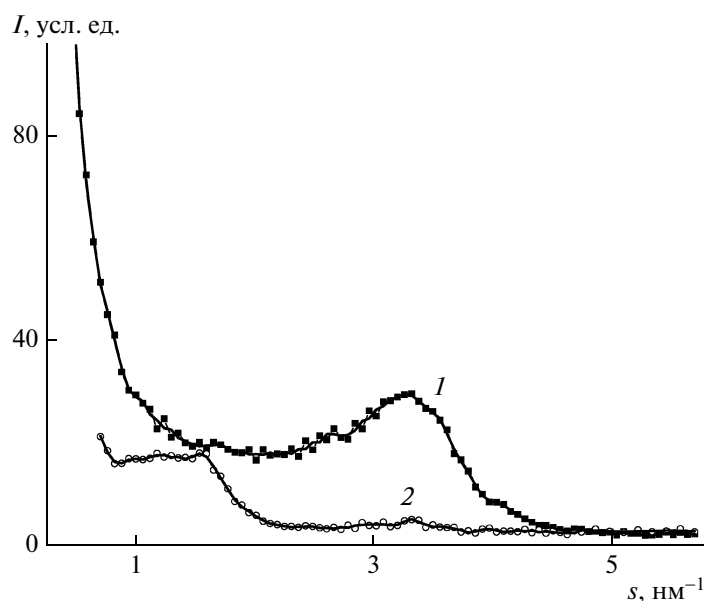
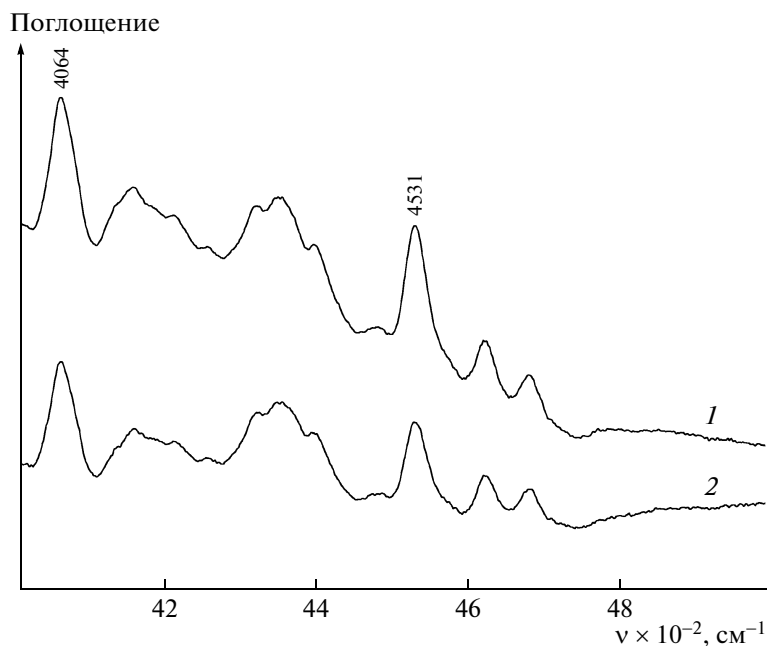
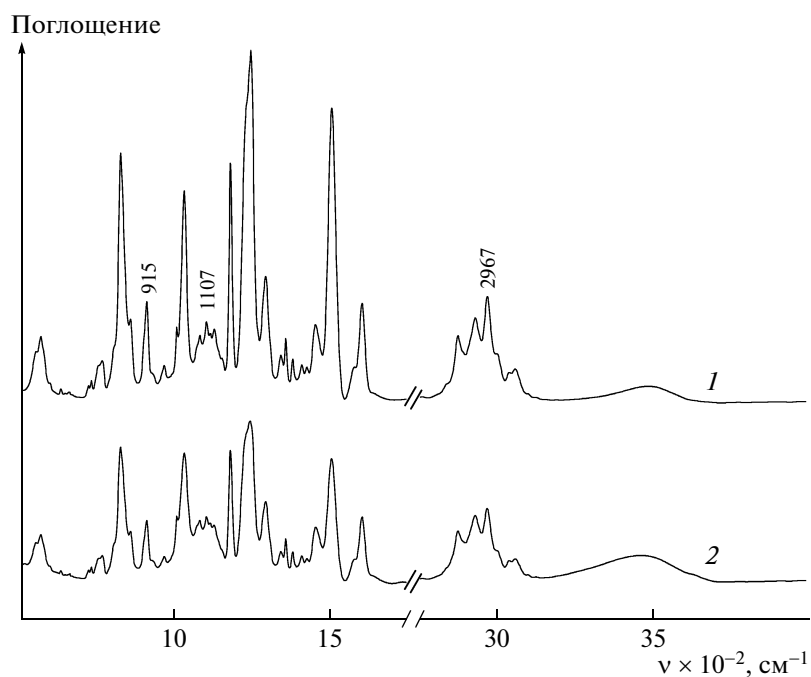


Рис. 1. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для порошка ММТ-30В (1) и неотвержденной эпоксидной смолы КДА-2 с 2 мас. % ММТ-30В после механотермического воздействия (2).



**Рис. 2.** ИК-спектры в ближней области для исходной смолы КДА-2 (1) и неотвержденной смолы КДА-2 с 2 мас. % ММТ-30В после механотермического воздействия (2).



**Рис. 3.** ИК-спектры в средней области для исходной смолы КДА-2 (1) и неотвержденной смолы КДА-2 с 2 мас. % ММТ-30В после механотермического воздействия (2).

Отметим, что в силу экранирования слоями тетраэдров гидроксильные группы алюмосиликата, находящиеся в октаэдрическом слое, не доступны для химических реагентов типа эпоксидной смолы.

Для подтверждения справедливости приведенной схемы были исследованы ИК-спектры исходной смолы КДА-2 и образца, полученного механотермическим диспергированием ММТ-30В в смоле КДА-2 при  $120^\circ\text{C}$  в течение 35 ч. На

**Таблица 1.** Изменение содержания эпоксидных и эфирных групп при механотермической обработке образца КДА-2, содержащего 2.0 мас. % ММТ-30В

Образец	$D_{4531}/D_{4064}$	$D_{915}/D_{2967}$	$D_{1107}/D_{2967}$	Содержание эпоксидных групп, %		Содержание эфирных групп, %
				по полосе 4531 $\text{см}^{-1}$	по полосе 915 $\text{см}^{-1}$	
КДА-2	0.9024	0.7926	0.5040	100	100	100
КДА-2 + 2% ММТ-30В	0.7308	0.6773	0.6098	81	85	121

рис. 2 представлены ИК-спектры, записанные в ближней области. Полоса поглощения при 4531  $\text{см}^{-1}$  характеризует эпоксидные группы, а полоса поглощения при 4064  $\text{см}^{-1}$  относится к фенильным группам. Полоса поглощения фенильной группы может служить внутренним стандартом [35].

Анализ изменения содержания эпоксидных и простых эфирных групп  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  в результате химической реакции в тех же образцах проведен также по полосам в средней области спектра (рис. 3). Полоса поглощения при 915  $\text{см}^{-1}$  соответствует эпоксидным группам [35], а полоса поглощения при 1107  $\text{см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям  $\nu(\text{CO})$  в группе атомов  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$  [36]. В этом случае в качестве внутреннего стандарта использована полоса поглощения при 2967  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания групп  $-\text{CH}_3$ ).

Результаты количественной обработки спектральных данных приведены в табл. 1. Видно, что содержание эпоксидных групп уменьшается в результате прививки на 15–19%, а количество эфирных связей возрастает примерно на такую же величину.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при механотермическом воздействии на систему эпоксидная смола–ММТ-30В происходят интеркаляция/экслофияция и химическая прививка эпоксидных молекул к поверхности пластин силиката в результате некатализируемой реакции эпоксидных групп с гидроксильными группами органического модификатора.

#### Исследование равновесной степени набухания

Индивидуальные пластины силиката, находящиеся в эксфолиированном состоянии, с привитыми к их поверхности молекулами эпоксидной смолы можно рассматривать как гиперразветвленный эпоксидный олигомер, выполняющий при отверждении эпоксидной системы роль многофункциональных узлов разветвления. Наличие таких узлов неизбежно должно приводить к увеличению частоты трехмерной сетки и к уменьше-

нию степени набухания в термодинамически “хороших” растворителях.

В табл. 2 представлены данные о равновесной степени набухания отвержденных образцов нанокомпозитов на основе матриц I и II и исходных отвержденных матриц I и II. Степень конверсии эпоксидных групп в отвержденных образцах по данным ИК-спектроскопии составляла 98–99%. Из таблицы следует, что отвержденная исходная матрица I и нанокомпозит на ее основе, полученный механическим методом, т.е. в условиях относительно короткого времени воздействия повышенной температуры, имеют практически одинаковую равновесную степень набухания (28.7 и 28.2% соответственно). Равновесная степень набухания нанокомпозита с таким же содержанием ММТ, приготовленного в условиях механотермического воздействия, в 4 раза меньше (7.1%). Эпоксидная матрица II и нанокомпозит на ее основе имеют приблизительно одинаковую равновесную степень набухания (9.1 и 9.5%). Относительно невысокая степень набухания эпоксидной композиции II объясняется более частой сеткой в связи с отсутствием в ее составе эластифицирующего компонента.

Таким образом, низкая скорость некатализируемой реакции эпоксидных и гидроксильных групп не приводит к увеличению частоты сетки и в отвержденном нанокомпозите на основе матрицы II с 3 мас. % алюмосиликата по сравнению с исходной матрицей II.

**Таблица 2.** Равновесная степень набухания  $Q_e$  образцов нанокомпозитов на основе двух эпоксидных матриц

Матрица	Содержание ММТ, мас. %	Метод синтеза нанокомпозита	$Q_e$ , %
I	0	—	28.7
	1.6	Механический	28.2
	1.6	Механотермический	7.1
II	0	—	9.1
	3.0	Механический	9.5

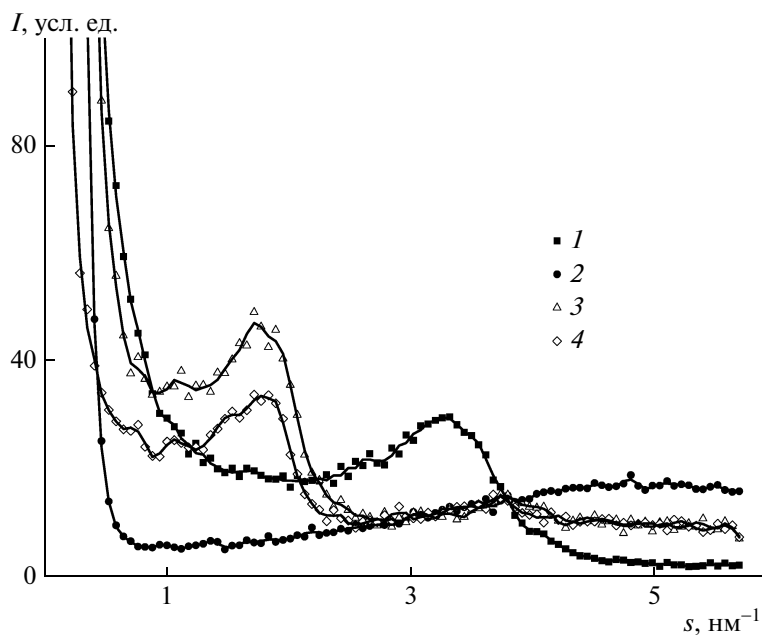


Рис. 4. Малоугловые дифрактограммы для порошка ММТ-30В (1), исходной матрицы I (2) и отверженных нанокompозитов с матрицей I и 1.6 мас. % порошка ММТ-30В, полученных механотермическим (3) и механическим методами (4).

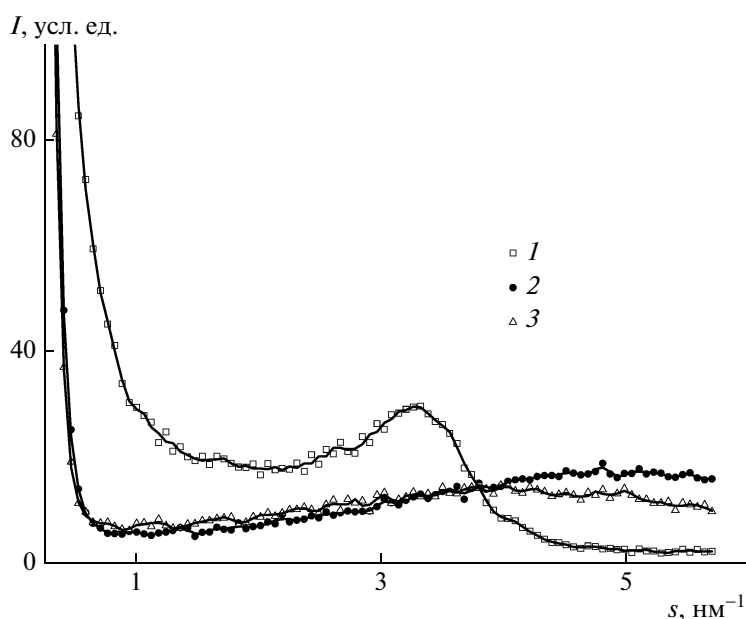


Рис. 5. Малоугловые дифрактограммы для порошка ММТ-30В (1), исходной эпоксиidной матрицы II (2) и нанокompозита на ее основе с 3 мас. % ММТ-30В, полученного механическим методом (3).

#### Структура нанокompозитов на основе матриц I и II

На рис. 4 представлены малоугловые дифрактограммы для порошка ММТ-30В и отверженной исходной матрицы I, а также отверженных нанокompозитов с матрицей I и 1.6 мас. % порошка ММТ-30В, полученных механотермическим и механическим методами. Видно, что для обоих

нанокompозитов положения максимумов значительно смещены по сравнению с таковыми в исходном порошке. Оказалось, что интегральная интенсивность рассеяния для образца с матрицей I и 1.6 мас. % ММТ-30В, полученного механотермическим методом, практически соответствует теоретической величине (~90%) и сосредоточена в исследованном диапазоне углов (размер частиц

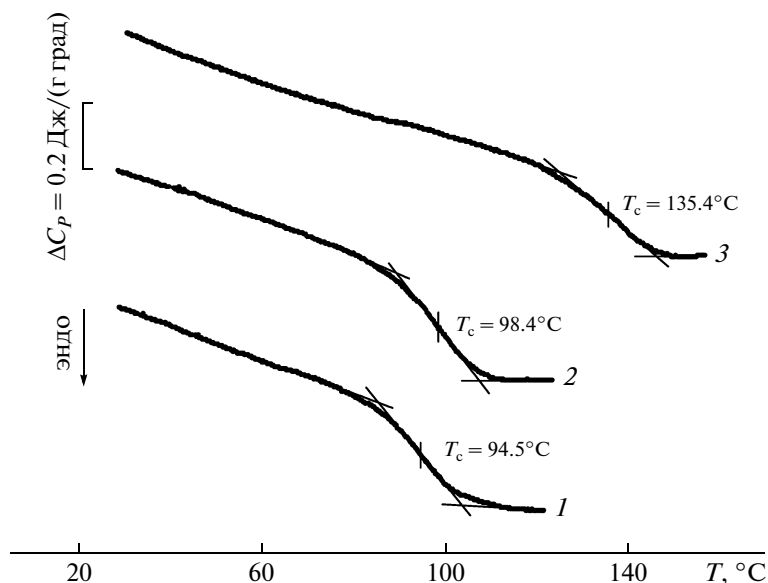


Рис. 6. Кривые ДСК для отвержденных образцов исходной матрицы I (1) и нанокompозитов на ее основе с 1.6 мас. % ММТ-30В, полученных механическим (2) и механотермическим методом (3).

1.5–110 нм). В то же время для аналогичного образца, полученного механическим методом, измеренный инвариант рассеяния заметно ниже и не превышает 70% от теоретической величины. Это наблюдение позволяет сделать вывод, что в последнем образце присутствует существенная доля крупных агрегатов монтмориллонита с размерами более 100 нм.

Малоугловые дифрактограммы для порошка ММТ-30В, исходной эпоксидной матрицы II и нанокompозита с матрицей II и 3 мас. % порошка ММТ-30В приведены на рис. 5. Образец нанокompозита приготовлен механическим методом (интенсивное механическое смешение в сочетании с ультразвуковой обработкой). Как видно, в этом случае достигается полная эксфолиация частиц силиката, о чем свидетельствует отсутствие максимума порошка на кривой рассеяния для нанокompозита. Наблюдаемый эффект можно объяснить существенно большей вязкостью эпоксидной матрицы II и высоким уровнем достигнутых в процессе смешения сдвиговых напряжений.

Результаты количественной обработки данных малоуглового рентгеновского рассеяния представлены в табл. 3. Отклонение от теоретического инварианта можно объяснить не только различиями в структуре нанокompозитов, но и точностью измерения, складывающейся из ошибки в дозировке компонентов при приготовлении образцов (содержание ММТ не превышает 1 об. %), определении плотности отвержденных образцов, измерении интенсивности рассеяния и т.д. Таким образом, можно заключить, что по количеству интеркалированных и эксфолированных частиц ММТ-30В нанокompозиты с матрицей I, полученные разными методами, достаточно близки.

#### Теплофизические свойства нанокompозитов на основе матриц I и II

Можно предполагать, что создание многофункциональных узлов разветвления благодаря химической прививке эпоксидных молекул к поверхности эксфолированных нанопластин си-

Таблица 3. Результаты количественной обработки данных малоуглового рентгеновского рассеяния

Образец	Содержание ММТ-30В, мас. %	$s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ , нм <sup>-1</sup>	$d_{001} = 2\pi / s$ , нм	Доля интеркалированного порошка, %	Доля эксфолированного порошка, %
Порошок ММТ-30В	100	3.40	1.85	—	—
Композит с матрицей I*	1.6/1.6	1.795/1.850	3.5/3.4	76/53	14/15
Композит с матрицей II**	3.0	—	—	—	100

\* В числителе — данные, полученные механотермическим методом, в знаменателе — механическим.

\*\* Механический метод.



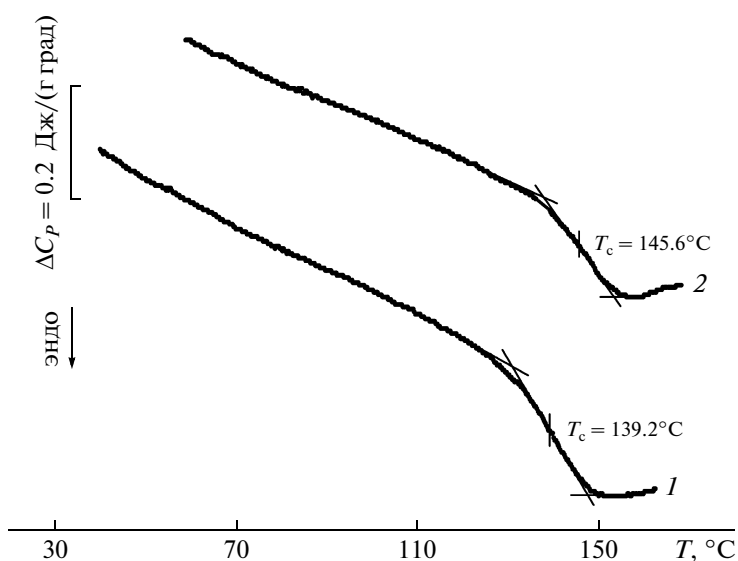


Рис. 7. Кривые ДСК для отвержденных образцов исходной матрицы II (1) и нанокompозита на ее основе (механический метод) с 3.0 мас. % ММТ-30В (2).

ликата должно приводить к росту теплостойкости нанокompозита, т.е. к увеличению его температуры стеклования.

Кривые ДСК для отвержденных образцов исходной матрицы I и нанокompозитов на ее основе с 1.6 мас. % ММТ-30В, полученных механическим и механотермическим методами, приведены на рис. 6. Из данных рисунка следует, что в нанокompозите с привитыми цепями эпоксида температура стеклования повышена по сравнению с системой без прививки гораздо сильнее, хотя степень эксфолиации частиц силиката в обоих образцах примерно одинакова.

На рис. 7 показаны кривые ДСК для отвержденных образцов исходной матрицы II и нанокompозита на ее основе с полностью эксфолированной структурой ММТ-30В, полученной механическим методом. Видно, что и в случае полной эксфолиации частиц силиката, но при отсутствии прививки, прирост температуры стеклования значительно меньше, чем в привитом нанокompозите.

Таблица 4. Теплофизические параметры исследованных отвержденных образцов

Матрица	Содержание ММТ-30В, мас. %	$T_c$ , °C	$\Delta C_p$ , Дж/(г·град)
I	0	94.5	0.254
	1.6	98.4	0.247
	1.6	135.4	0.214
II	0	139.2	0.184
	3.0	145.6	0.147

Количественная обработка данных ДСК приведена в табл. 4, из которой следует, что ограничение подвижности сегментов эпоксидных цепей в образце с матрицей I и химической прививкой сопоставимо с таковым в образце с матрицей II без прививки при существенно меньшем содержании эксфолированных пластин ММТ.

Авторы выражают благодарность Н.А. Шмаковой за помощь в получении ИК-спектров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Norgan R.J., Mones E.T., Steele W.J. // Polymer. 1982. V. 23. № 2. P. 295.
2. Lee J.Y., Shim M.J., Kim S.W. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. № 2. P. 479.
3. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962.
4. May C.A. Epoxy Resins. New York: Marcel Dekker, 1998.
5. Rong J.F., Jing Z.H., Li H.Q., Sheng M. // Macromol. Rapid. Commun. 2001. V. 22. № 5. P. 329.
6. Usuki A., Kato M., Okada A., Kurauchi T. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. № 1. P. 137.
7. Fornes T.D., Hunter D.L., Paul D.R. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 5. P. 1793.
8. Rao Y.Q., Pochan J.M. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 2. P. 290.
9. Zax D.B., Yang D.K., Santos R.A., Hegemann H., Gianelis E.P., Manias E. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 6. P. 2945.
10. Lan T., Pinnavaia T.J. // Chem. Mater. 1994. V. 6. № 12. P. 2216.
11. Wang Z., Pinnavaia T.J. // Chem. Mater. 1998. V. 10. № 7. P. 1820.

12. *LeBaron P.C., Wang Z., Pinnavaia N.J.* // Appl. Clay Sci. 1999. V. 15. № 1–2. P. 11.
13. *Alexandre M., Dubois P.* // Mater. Sci. Eng. R. 2000. V. 28. № 1–2. P. 1.
14. *Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. № 7. P. 1755.
15. *Tran T.A., Said S., Grohens Y.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 9. P. 3867.
16. *Li Y.Q., Ishida H.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 15. P. 6513.
17. *Panek G., Schleidt S., Mao Q., Wolkenhauer M., Spiess H.W., Jeschke G.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 6. P. 2191.
18. *Zhang X., Loo L.S.* // Macromolecules. 2009. V. 42. № 14. P. 5196.
19. *Xu W.-B., Bao S.-P., He P.S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 84. № 4. P. 842.
20. *Becker O., Varley R., Simon G.* // Polymer. 2002. V. 43. № 16. P. 4365.
21. *Becker O., Cheng Y.-B., Varley R.J., Simon G.P.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 5. P. 1616.
22. *Kornmann X., Thomann R., Mulhaupt R., Finter J., Berglund L.A.* // Polym. Eng. Sci. 2002. V. 42. № 9. P. 1815.
23. *Roman F., Montserrat S., Hutchinson J.M.* // J. Therm. Anal. Calorimetry. 2007. V. 87. № 1. P. 113.
24. *Miyagawa H., Misra M., Drzal L.T., Mohanty A.K.* // J. Polym. Environment. 2005. V. 13. № 2. P. 87.
25. *Isik I., Yilmazer U., Bayram G.* // Polymer. 2003. V. 44. № 20. P. 6371.
26. *Balakrishnan S., Start P.R., Raghavan D., Hudson S.D.* // Polymer. 2005. V. 46. № 25. P. 11255.
27. *Messersmith P.B., Gianellis E.P.* // Chem. Mater. 1994. V. 6. № 10. P. 1719.
28. *Brown J.M., Curliss D., Vaia R.A.* // Chem. Mater. 1998. V. 12. № 11. P. 3376.
29. *Zhou G., Movva S., Lee L.J.* // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 108. № 6. P. 3720.
30. *Tanzer W., Reinhardt S., Fedtke M.* // Polymer. 1993. V. 34. № 16. P. 3520.
31. *Korobko A.P., Epifanovskiy I.S., Krashennnikov S.V., Kashirin S.V., Levakova I.V., Chvalun S.N.* // Abstrs "The 15th International Conference on Composites/Nano Engineering (ICCE-15)". Hainan, China, 2007. P. 476.
32. *Чвалун С.Н., Новокшионова Л.А., Коробко А.П., Бревнов П.Н.* // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 5. С. 52.
33. *Shah R.K., Paul D.R.* // Polymer. 2006. V. 47. № 11. P. 4075.
34. *Reddy C.S., Patra P.K., Das C.K.* // Macromol. Symp. 2009. V. 277. № 1. P. 119.
35. *Poisson N., Lachenal G., Sautereau H.* // Vibrational Spectroscopy. 1996. V. 12. № 2. P. 237.
36. *Matsui Y., Kubota T., Tadokoro H., Yoshihara T.* // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 6. P. 2275.