

ОБЩЕМОСКОВСКИЙ СЕМИНАР НАУЧНОГО
СОВЕТА ПО ВМС РАН

“Новейшие достижения в области науки о полимерах”

**“Полимер-силикатные нанокompозиты, полученные на
новых каталитических системах”**

Е. М. Антипов,

Е. А. Мушина, М. А. Гусева, В. А. Герасин, А. В. Иванюк

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

Цель научного доклада: продемонстрировать и обсудить научные результаты экспериментального характера, полученные лишь в последние полтора года в лаборатории физико-химических исследований ИНХС РАН (неопубликованные данные).

План научного доклада включает следующие разделы:

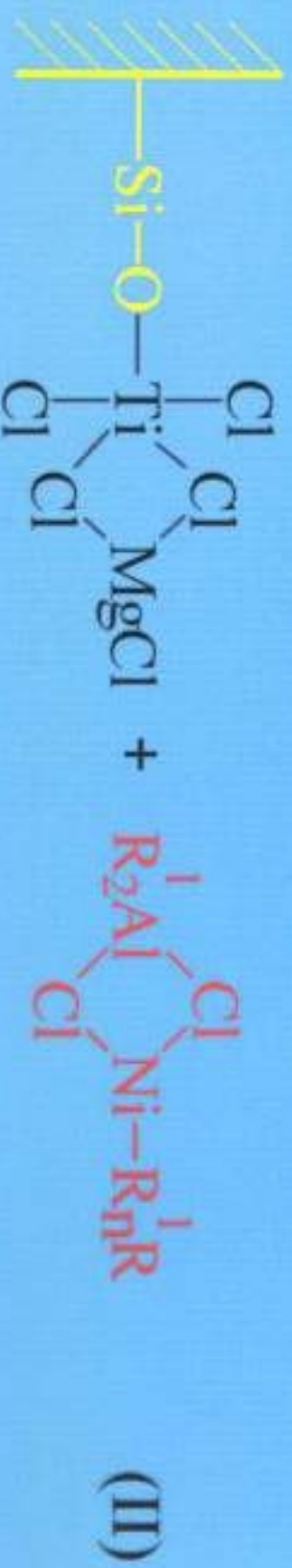
1. краткое описание нового подхода по созданию полимер-силикатных нанокompозитов, предложенного и успешно реализованного в нашей лаборатории;
2. демонстрация предварительных результатов по получению нанокompозитов на основе органических полимеров (полиолефины, полидиены, и некоторые другие) и неорганических глин (натриевый монтмориллонит).
3. описание более сложных нанокompозитных систем на основе полимерных смесей и статистических сополимеров, полученных полимеризацией *in situ* на новых катализаторах – биядерных каталитических системах, нанесенных на поверхность неорганического носителя.

25 сентября 2001, Москва

(e-mail: antipov@ips.ac.ru)



The Assumed Scheme of Interaction of the Catalyst Components with the Silica Gel Surface

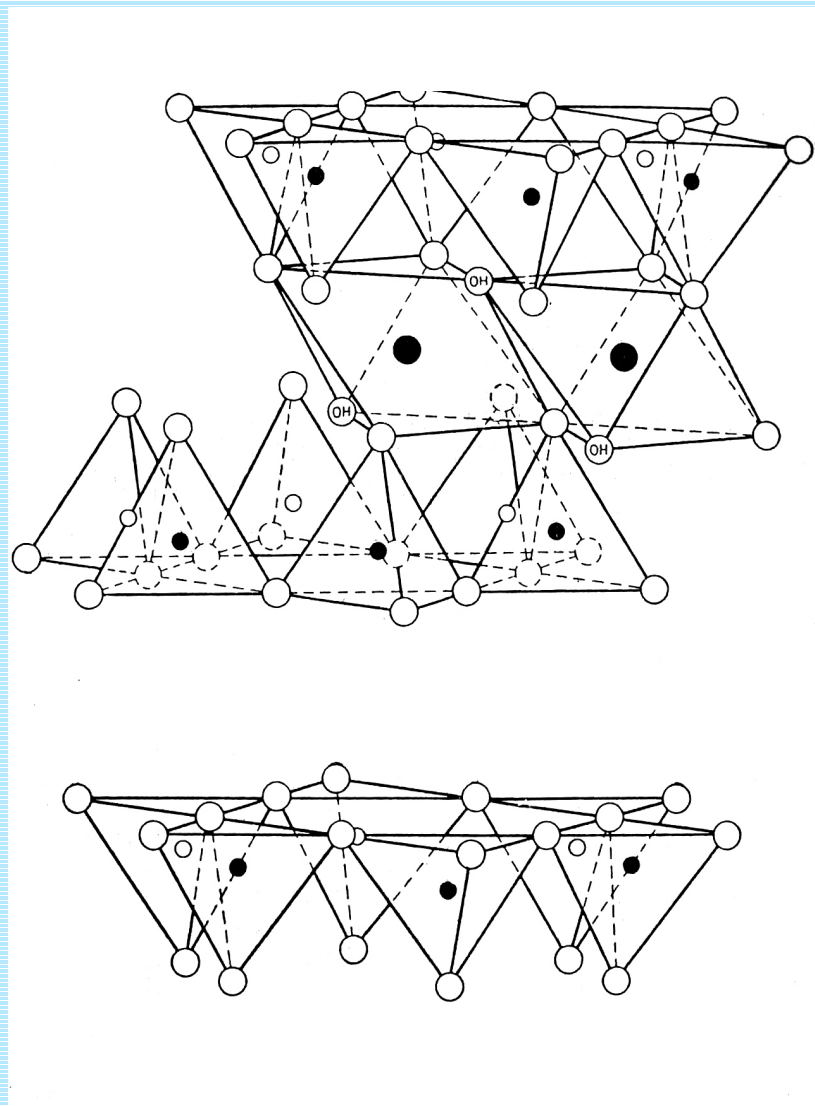


$\text{R}'_1 = i\text{-C}_4\text{H}_9$ or H ;

$\text{R} = \text{C}_5\text{H}_8$

The Scheme of the Structure of Layered Silicate - Sodium-Monmorillonite

- oxygen
- Al (Fe, Mg, Li)
- Si



Interlayer distances (nm) measured on basal reflection (hkl) on the X-ray patterns (reflection mode) of pure clay and clay modified by organic molecules.

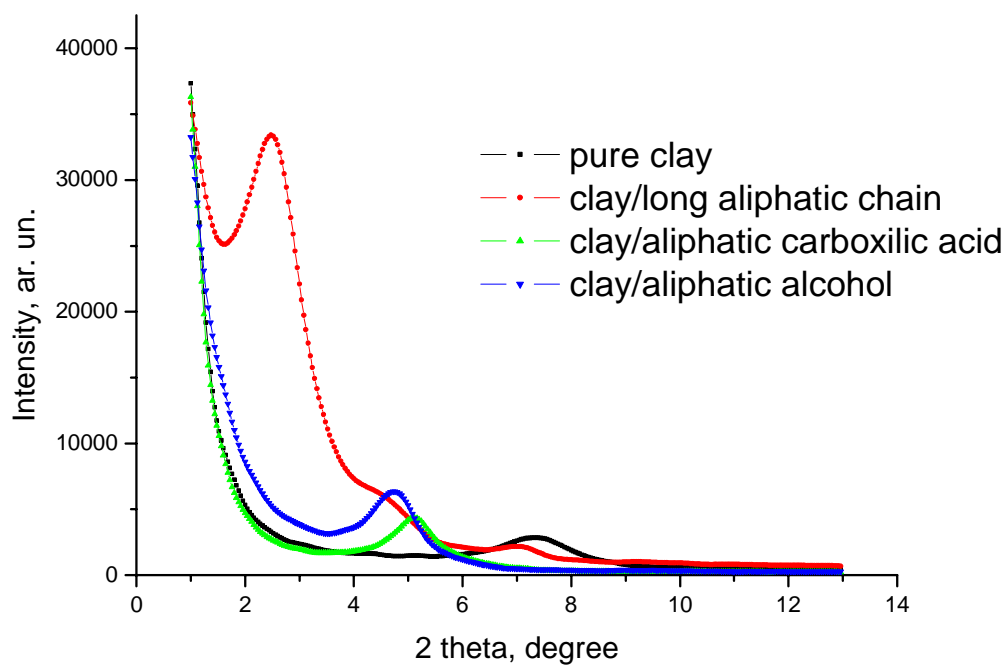
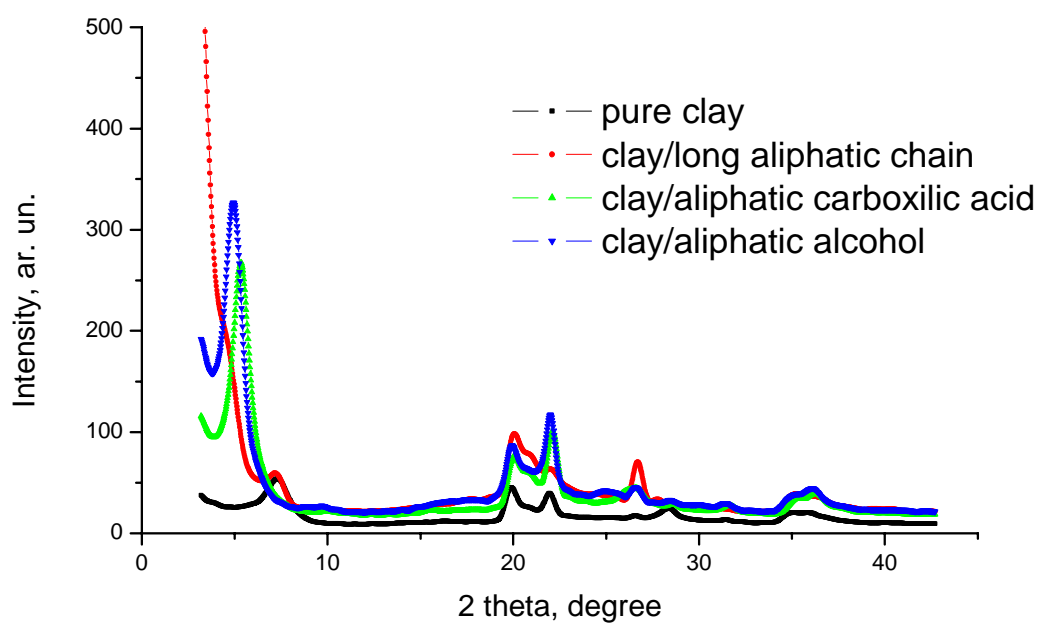
hkl \ <i>Sample</i>	Pure Clay	Clay 1	Clay 2	Clay 3
001	1,25/1,78	3,11/3,68	1,75/1,75	1,89/3,80
002	0,63/0,89	2,07/2,21	0,88/0,88	0,95/2,10
003	0,41/0,60	1,26/1,36	0,58/0,58	0,59/1,00
004	0,31/0,45	0,91/1,02	0,35/0,35	0,36/0,37
005	/0,36	0,51/0,56		/0,27
006	/0,30	0,36/0,49		/0,22
007		0,32/0,37		
008		0,30/0,31		

numerator – original clay

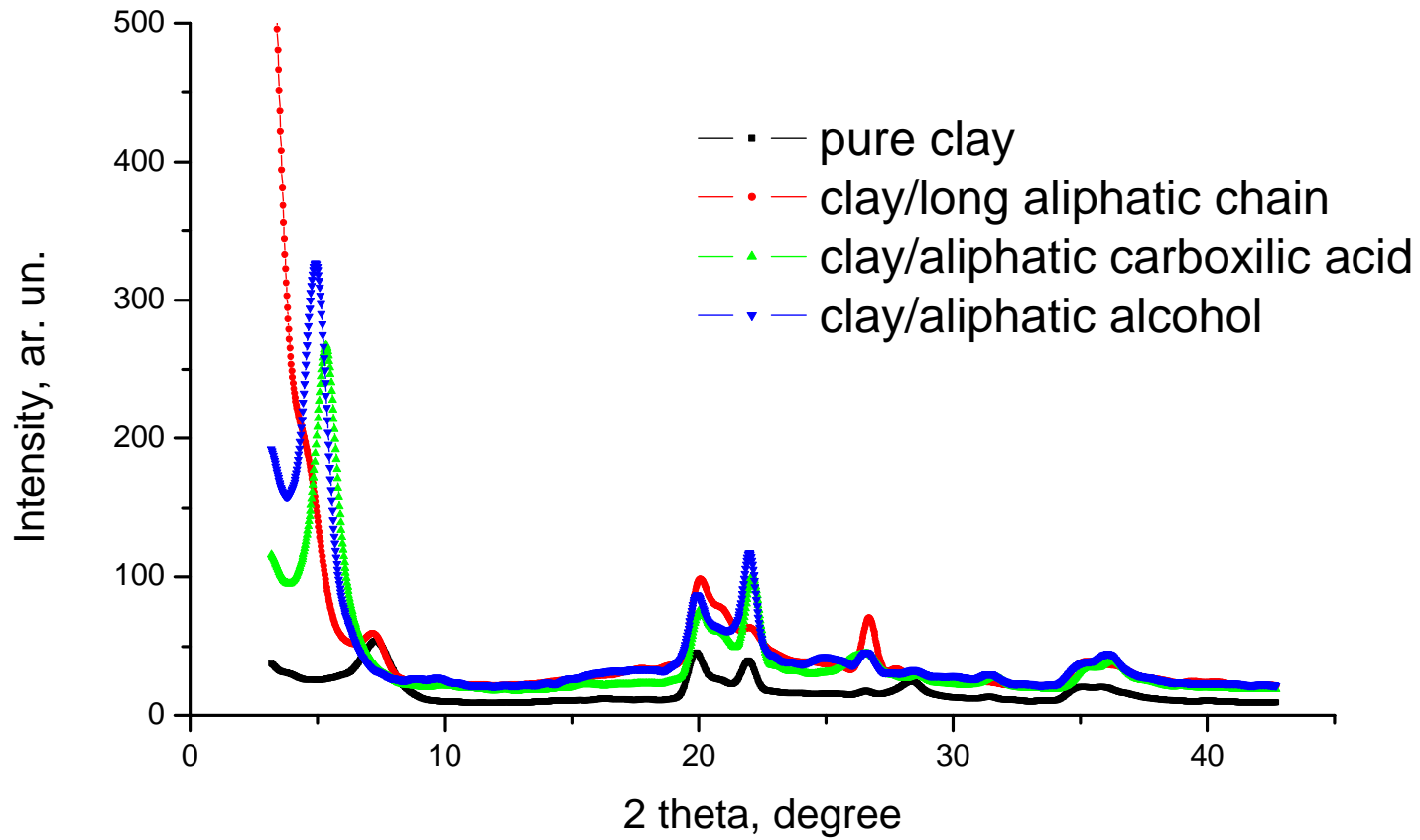
denominator – clay saturated with glycerin



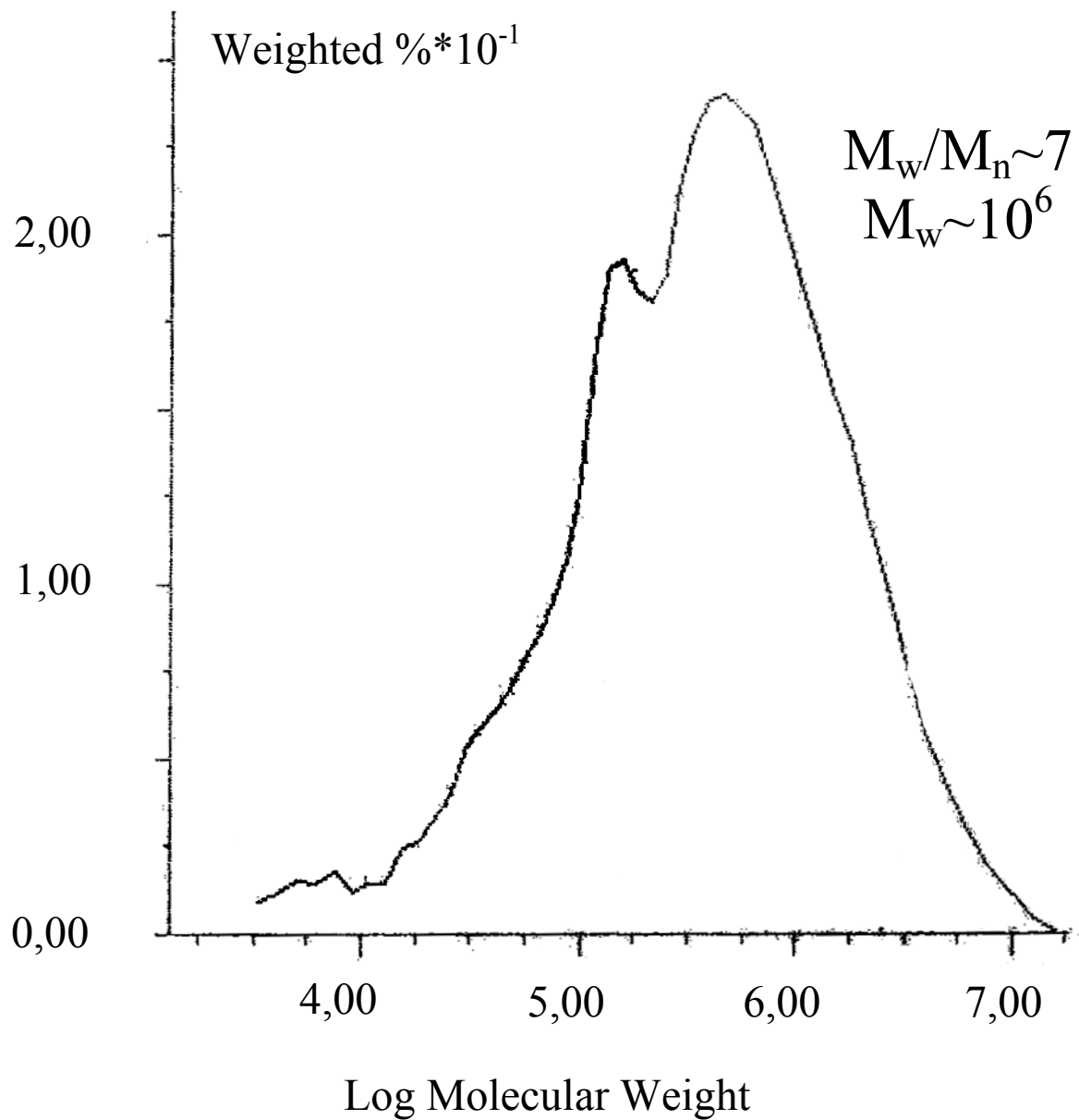
WAXS-Data for Initial and Modified Clay Powders at 20 °C



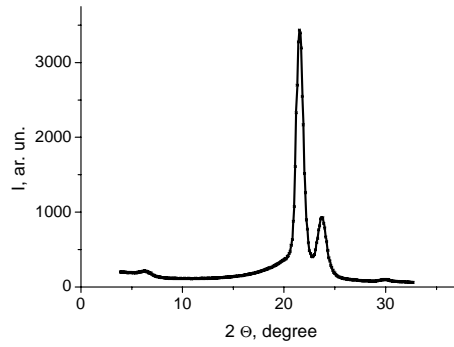
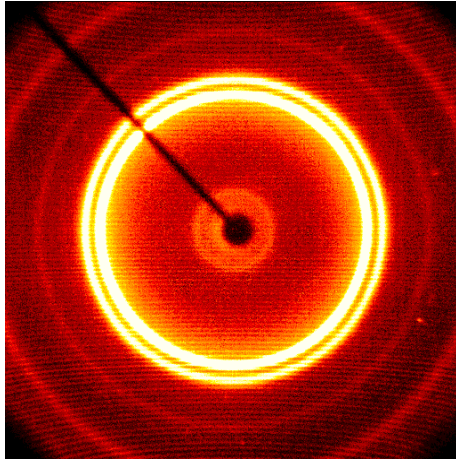
WAXS-Data for Initial and Modified Clay Powders at 20 °C



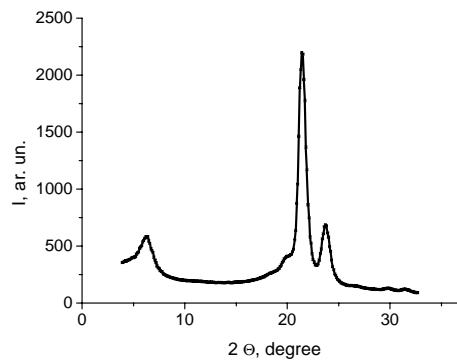
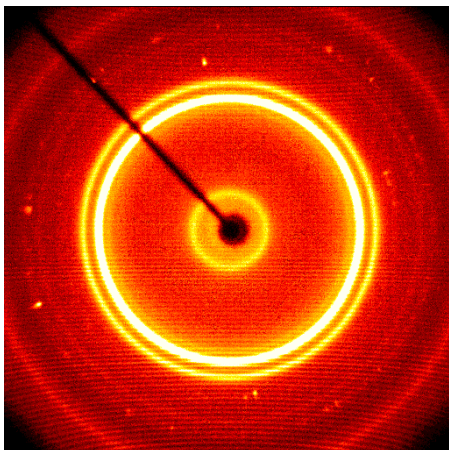
GPC-characterization of PE molecular weight polydispersity



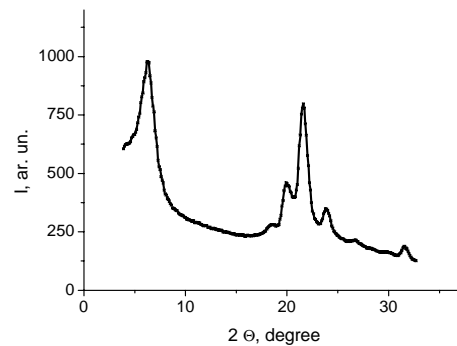
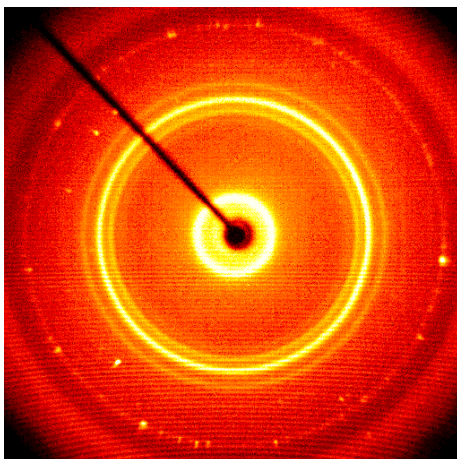
X-Ray Patterns of PE / 14% Clay Nanocomposite Treated by the Hot Solvent



solvent part

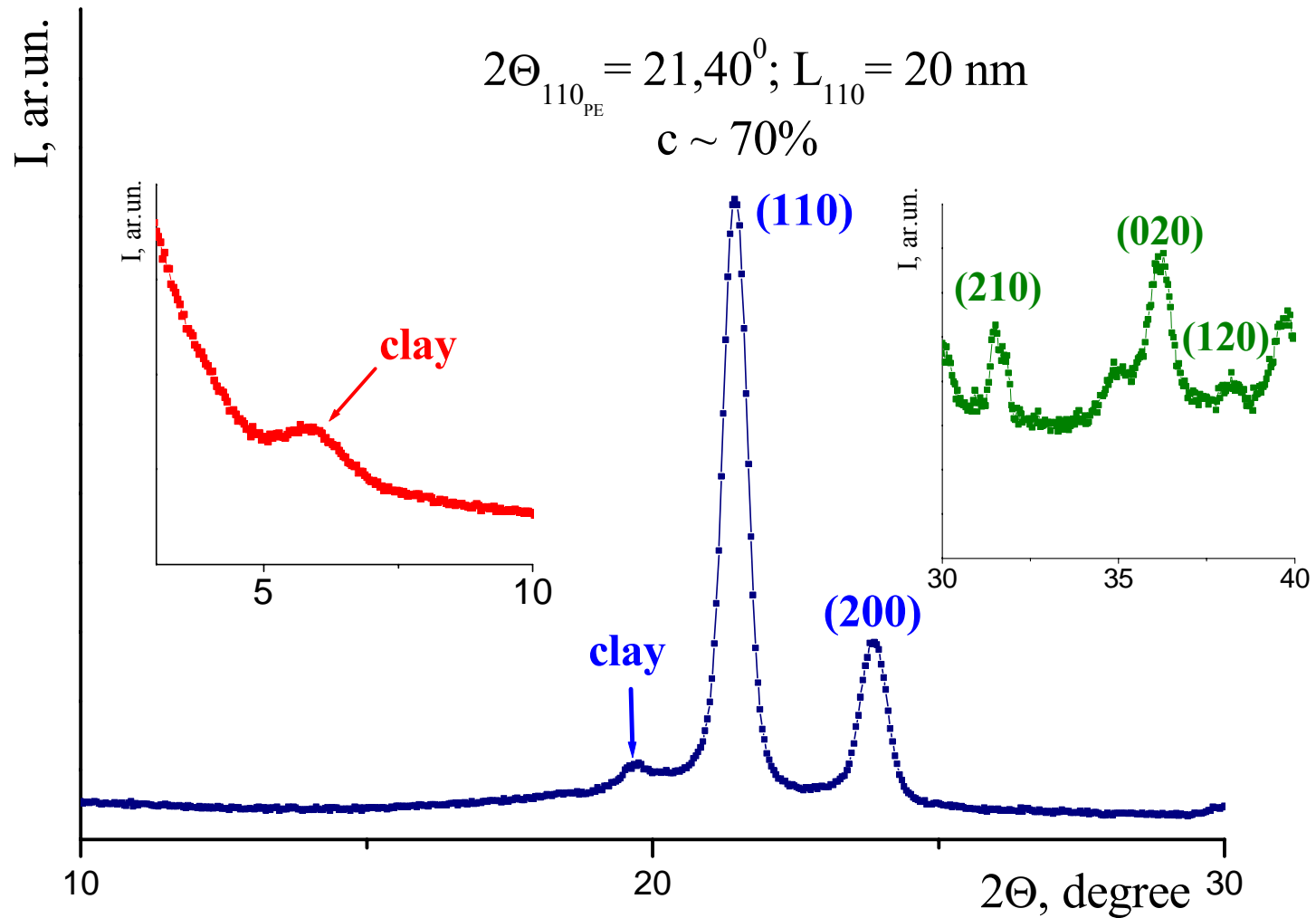


intermediate part



unsolved part

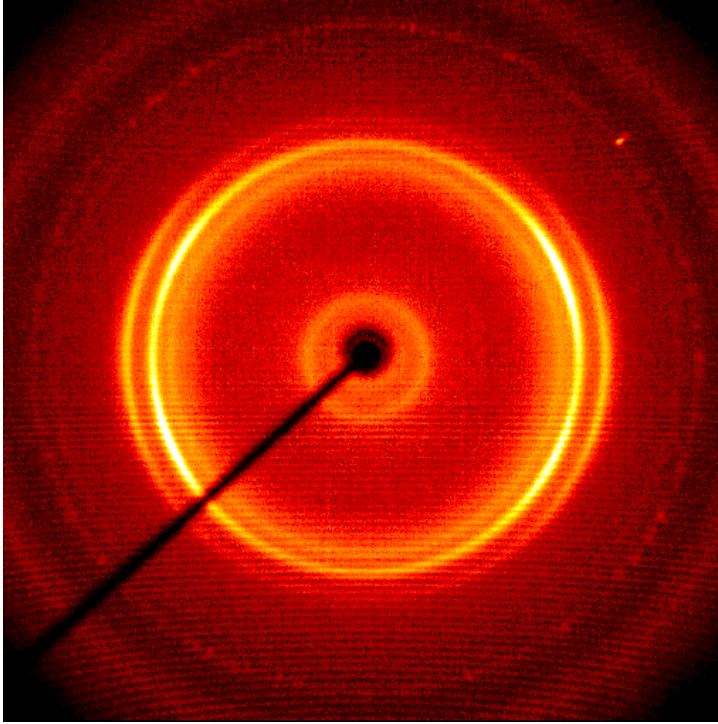
X-ray Pattern of PE/14% clay Nanocomposite at 20°C



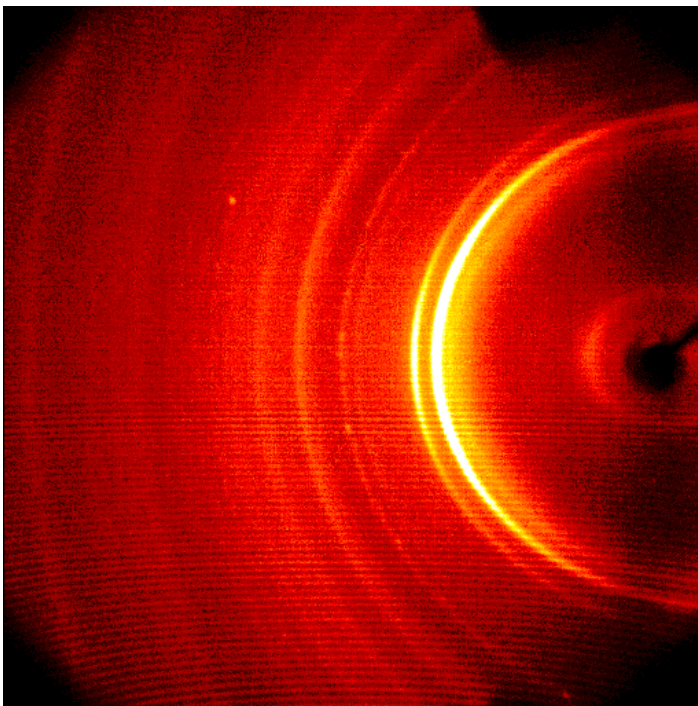
Mechanical Properties of Neat PE and PE-clay Nanocomposites

SAMPLE	COMPOSITION, wt%		STRESS, MPa		STRAIN, %		MODULUS, MPa	
	Clay	Silicagel	20°C	70°C	20°C	70°C	20°C	70°C
TIPS 172			28.3		624		396	
TIPS 015	-	3.4	21.3		274		333	
TIPS 013	2.3	-	21.8		261		422	
TIPS 019	6.9	-	30.4		285		369	
TIPS 016	9.8	-	22.2		224		447	
TIPS 009	13.0	-	20.3	16.6	259	469	505	156
TIPS 010	14.0	-	19.7	18.9	268	483	487	170

X-Ray Patterns of PE / 14% Clay Nanocomposite under Elastic Loading



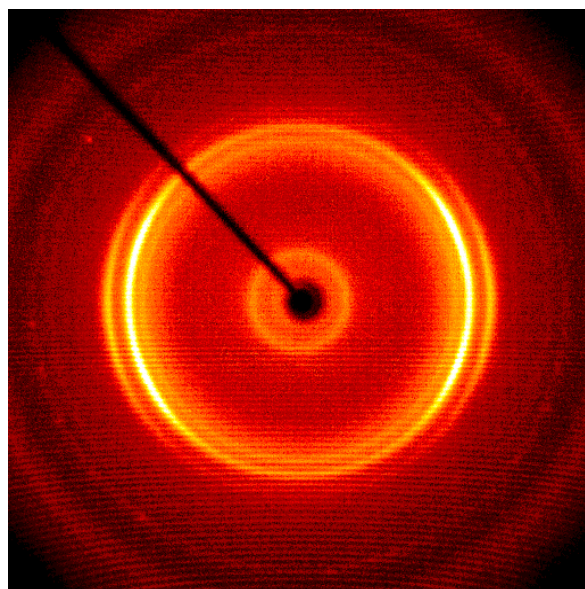
direct
position



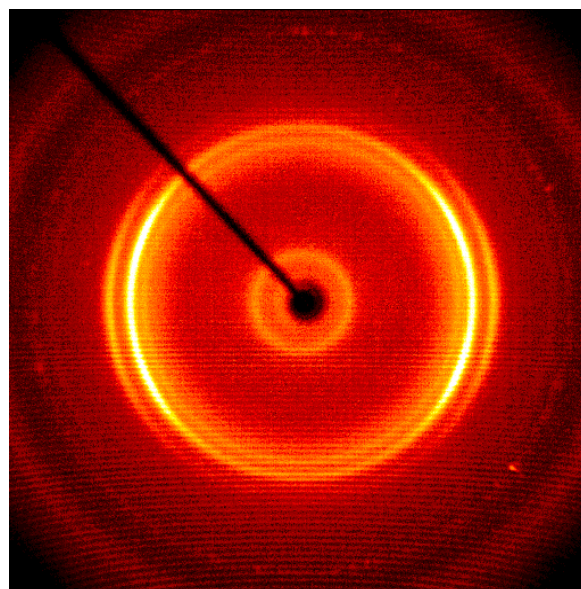
side
position

X-Ray Patterns of PE / 14% Clay Nanocomposite

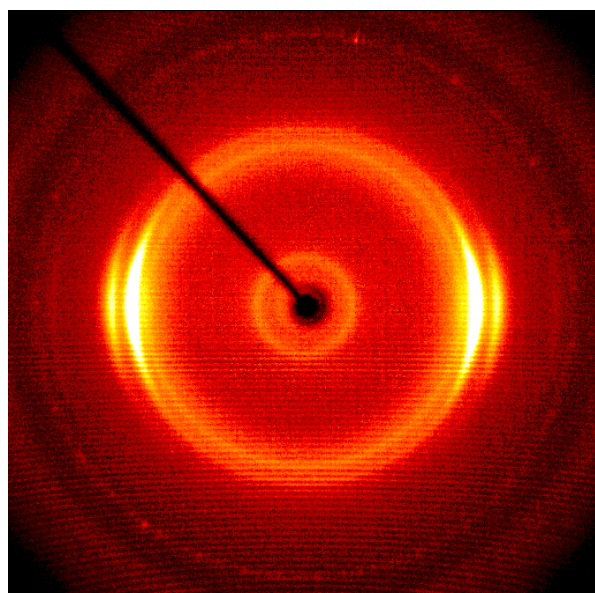
Drawn at 20 °C up to Break



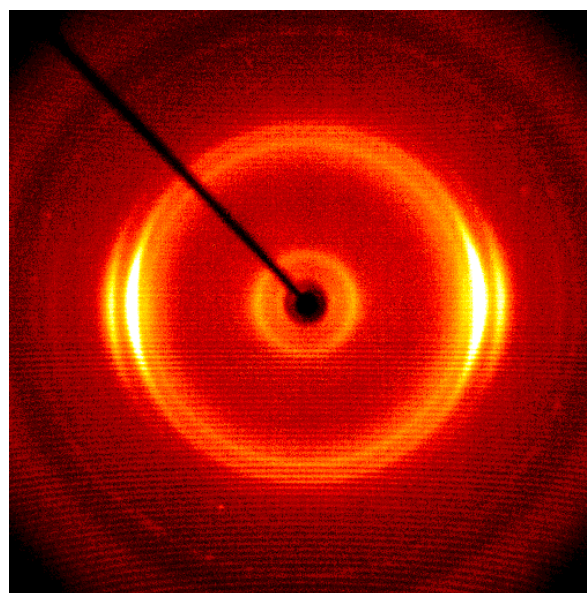
"a" – point



"b" – point

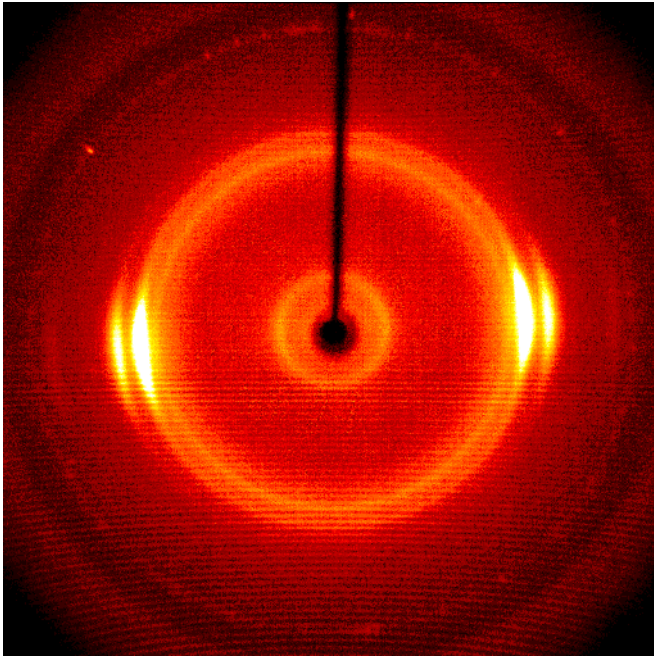


"c" – point, **direct**
position

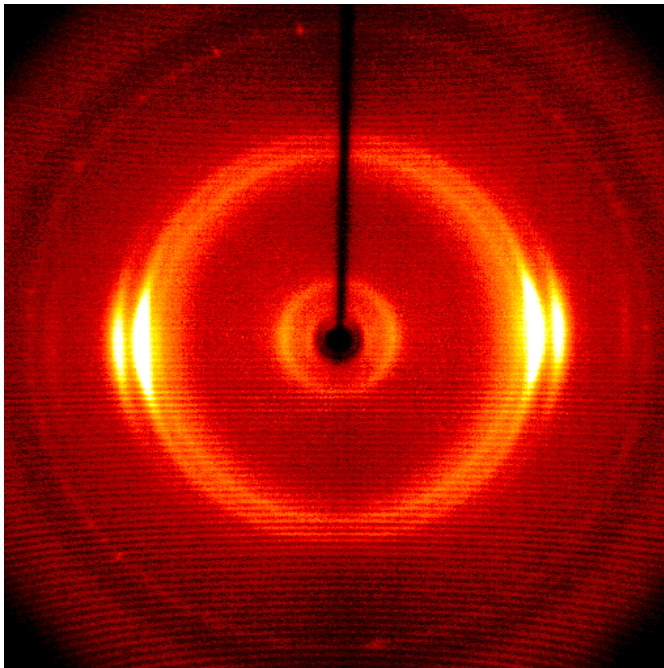


"c" - point, **side** position

X-Ray Patterns of PE / 14% Clay Nanocomposite
Uniaxially Drawn at 70 °C up to 500 %

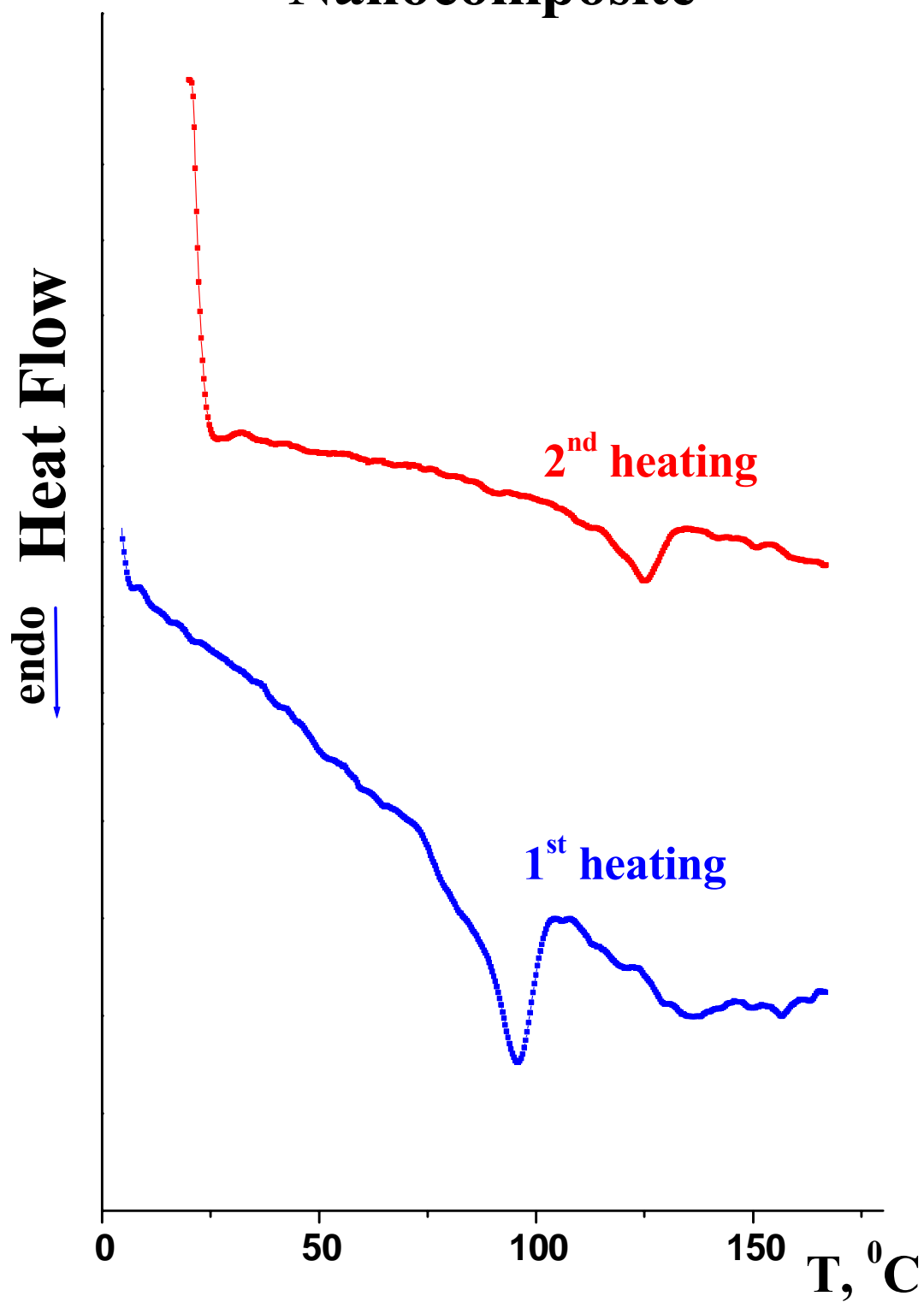


direct
position

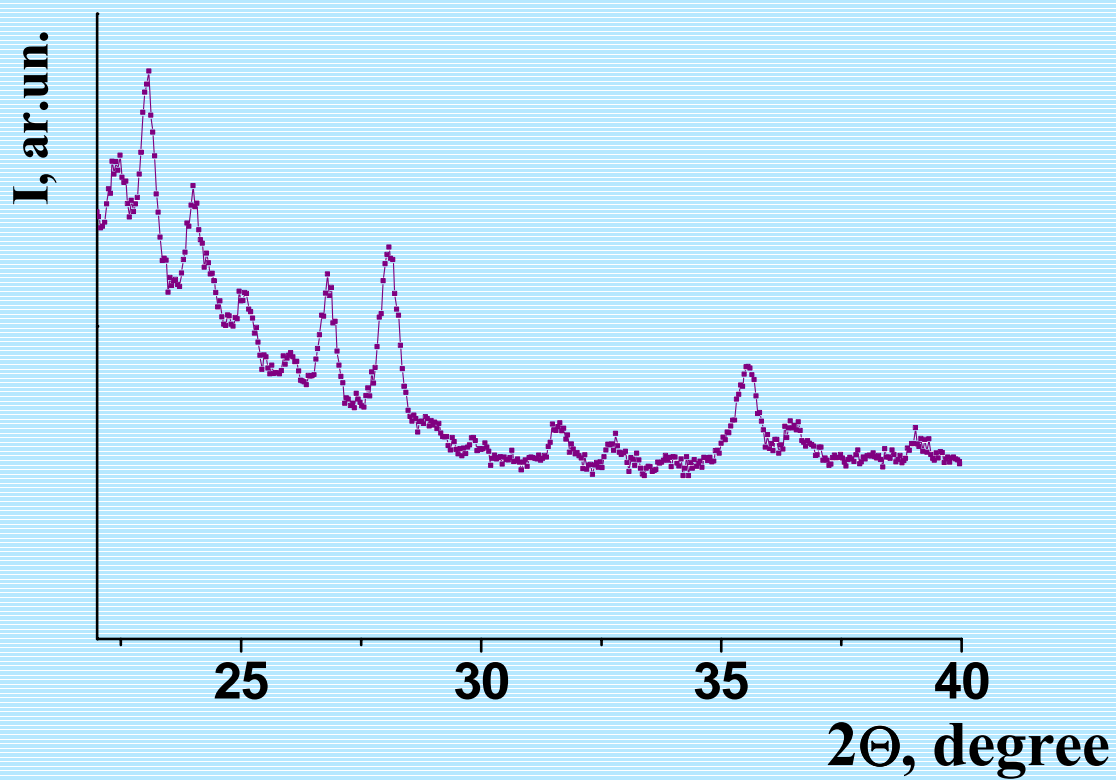
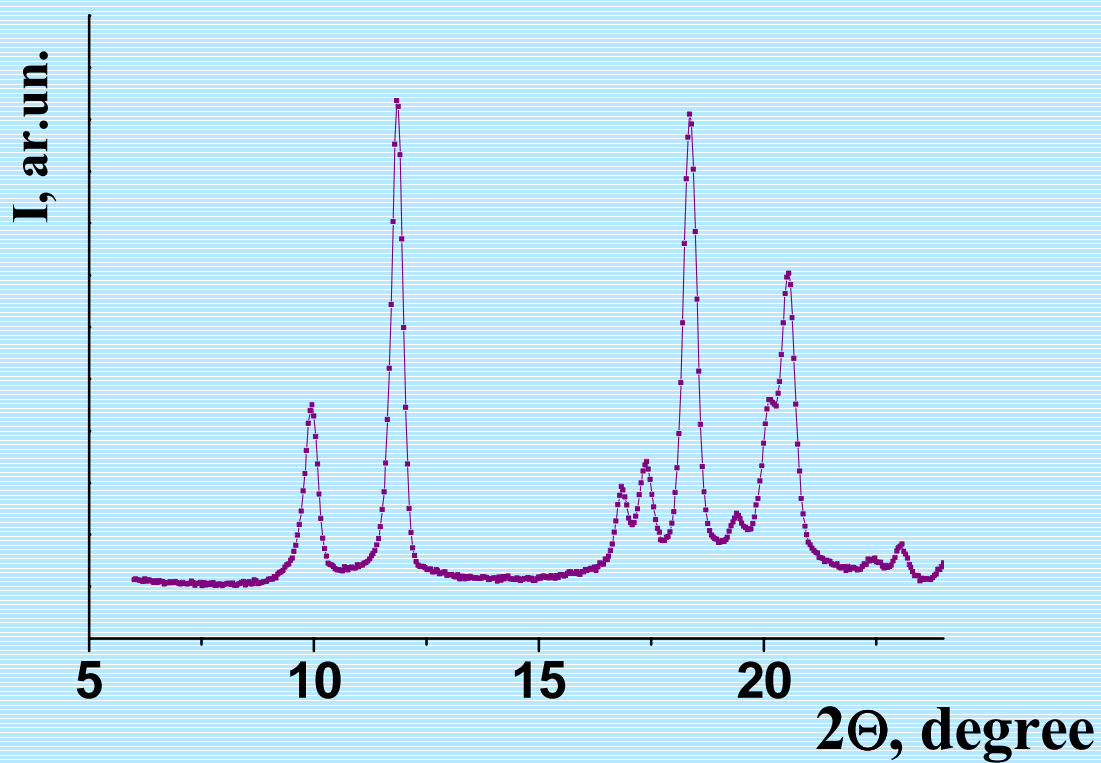


side
position

DSC-data for Polybutene-1/Clay Nanocomposite

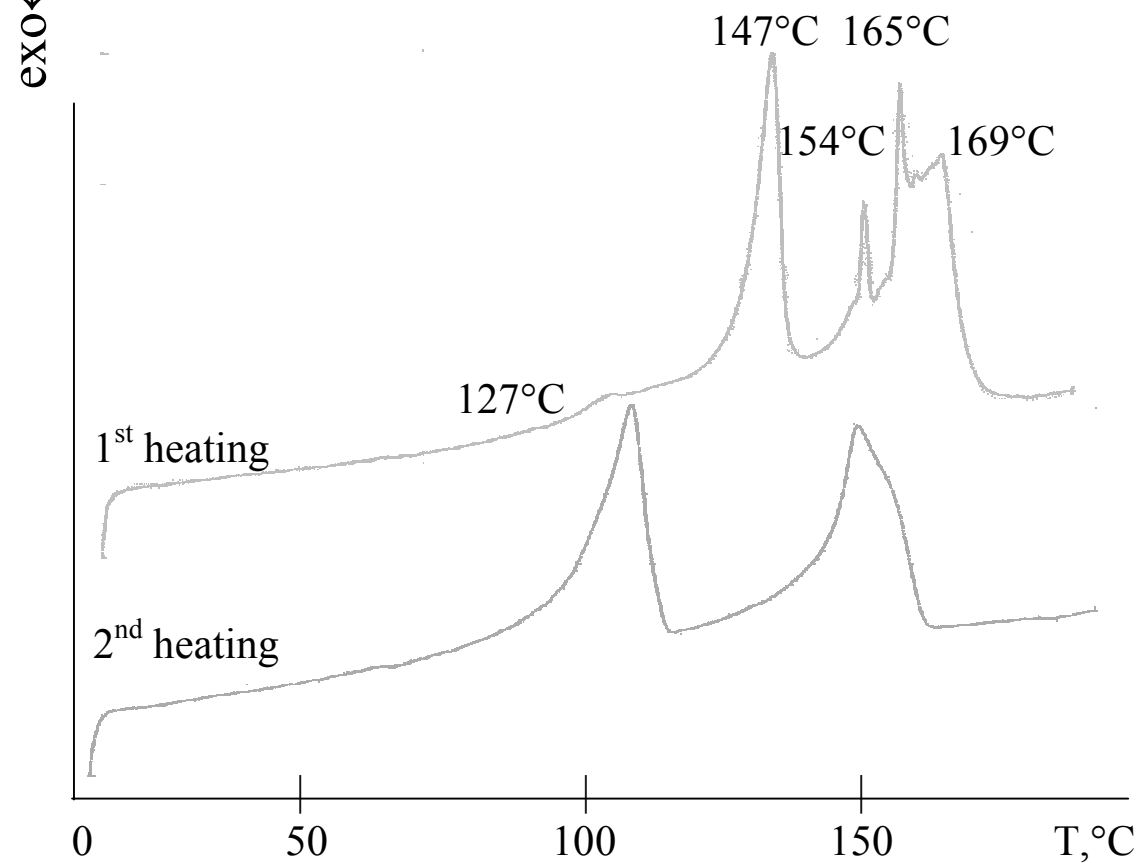
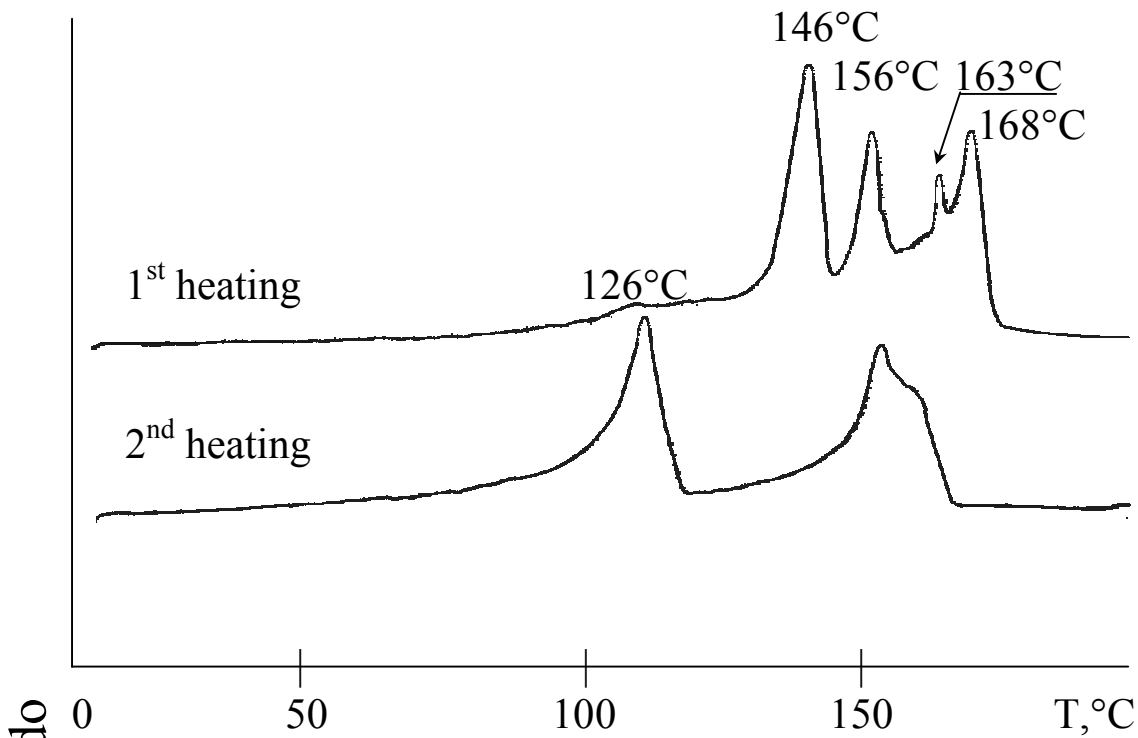


X-ray Pattern for Polybutene-1/Clay Nanocomposite



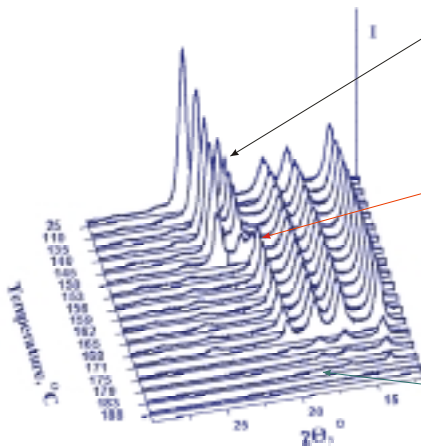
*DSC-data. Drawn PE/PP films,
(isometric conditions)*

10°C/min



X-ray data

Temperature evolution of the equatorial diffraction pattern of the main reflections for the composition II deformed to 2500%



Before phase transition
PE-orthorhombic

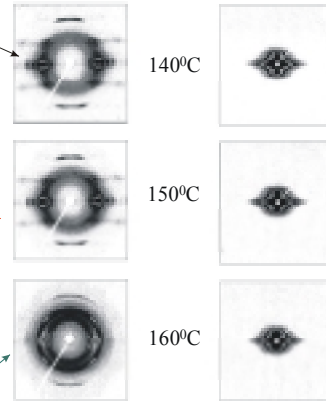
Phase transition
PE orthorhombic

PE hexagonal

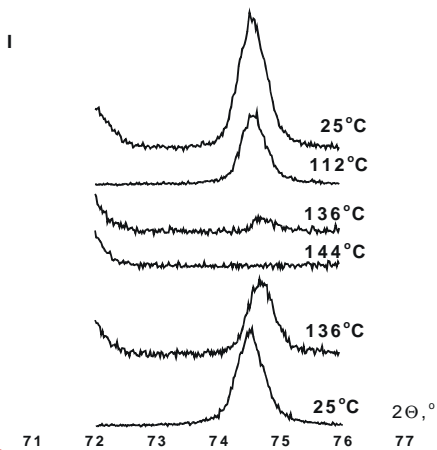
Transition
PE hexagonal

Oriented
melt

Temperature evolution of WAXS and SAXS patterns of the oriented composition III



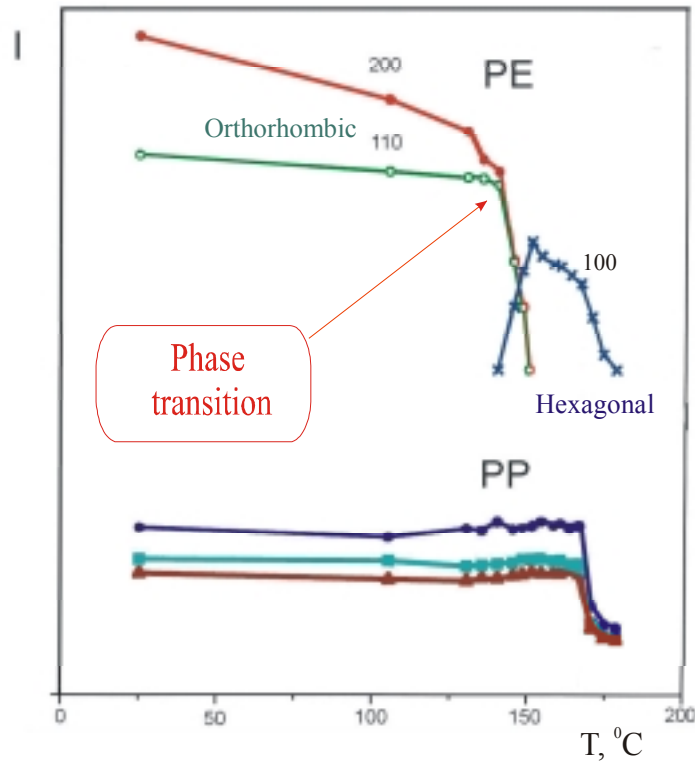
Temperature evolution of meridional X-ray diffractograms of the composition II deformed to 1050%



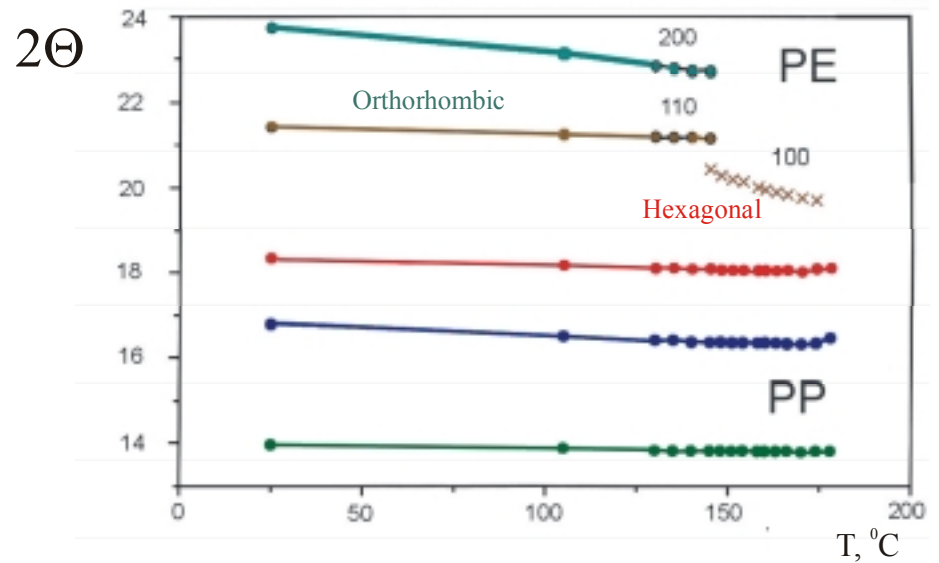
X-ray data show that equatorial (110), (200) and meridional (002) reflections of orthorhombic PE disappear at 150°C, whereas equatorial Bragg maximum and diffuse scattering in the meridian appear indicating the phase transition to the hexagonal PE mesophase

Analysis of the X-ray data

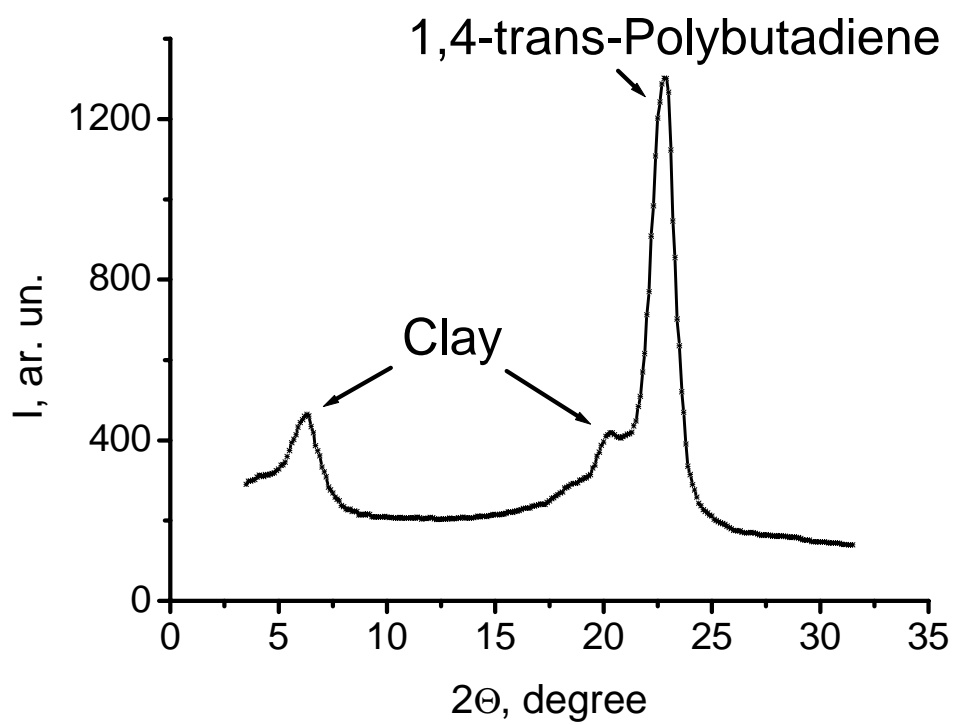
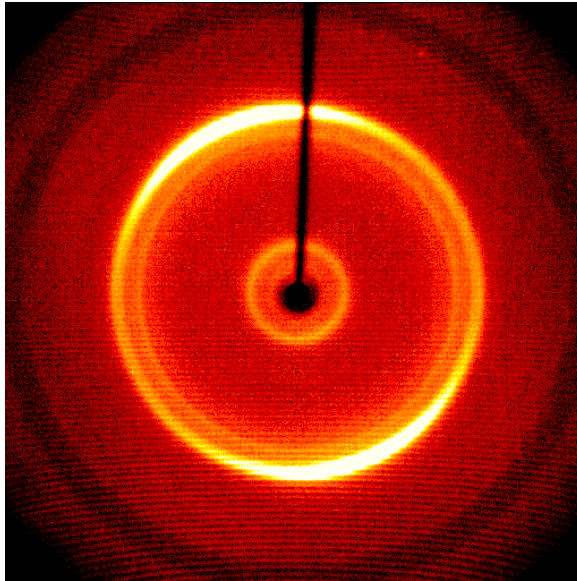
Temperature evolution of the intensity of the main reflections for the Composition containing 30% of PE deformed to 2500%



Temperature evolution of the angular position of the main reflections for the composition containing 30% of PE deformed to 2500%



X-Ray Patterns for 1,4-trans-Polybutadiene / Clay Nanocomposite



**The Schematic Presentation of Possible Phase Transition
in Mesophase Flexible-Chains Polymers**

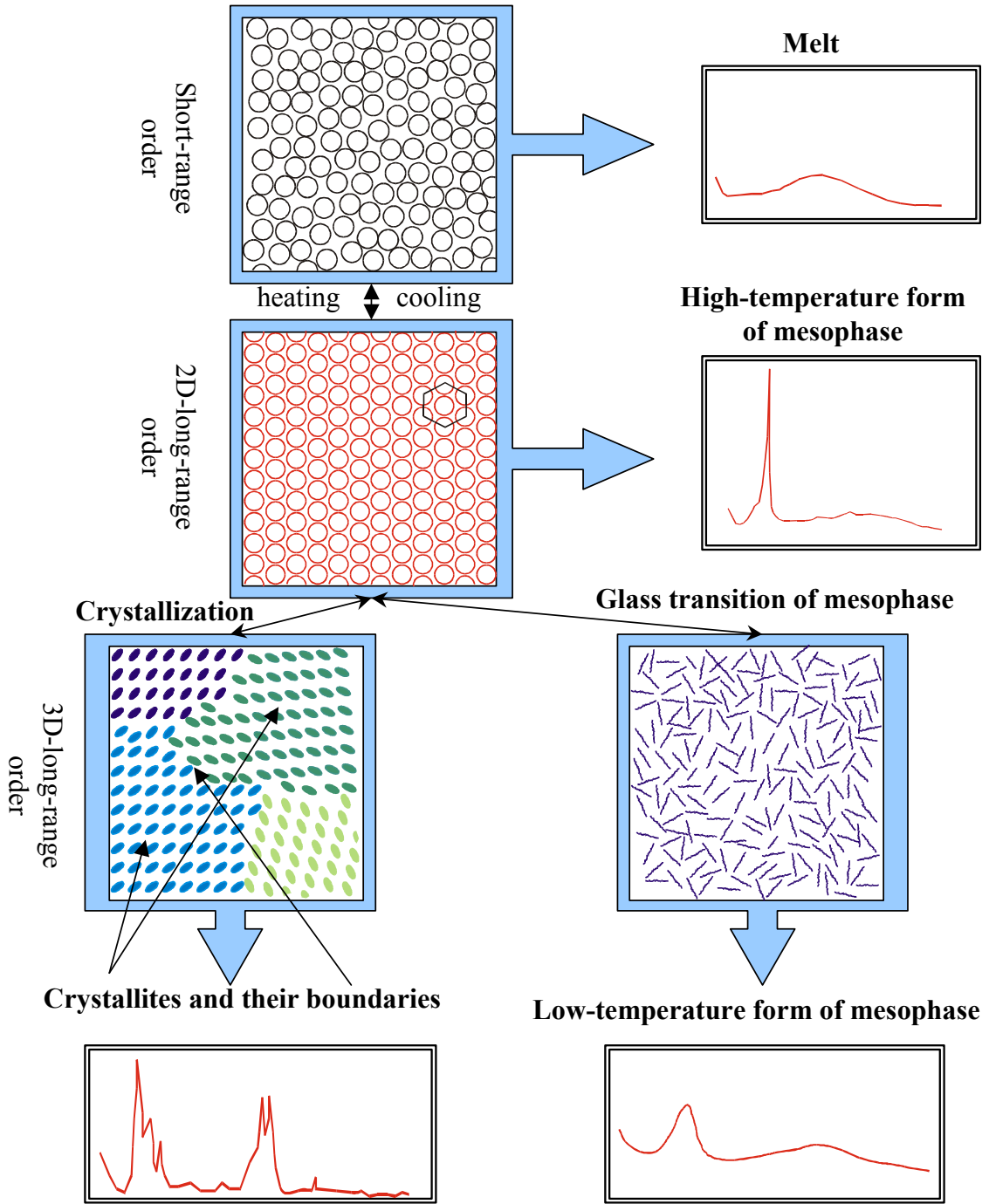
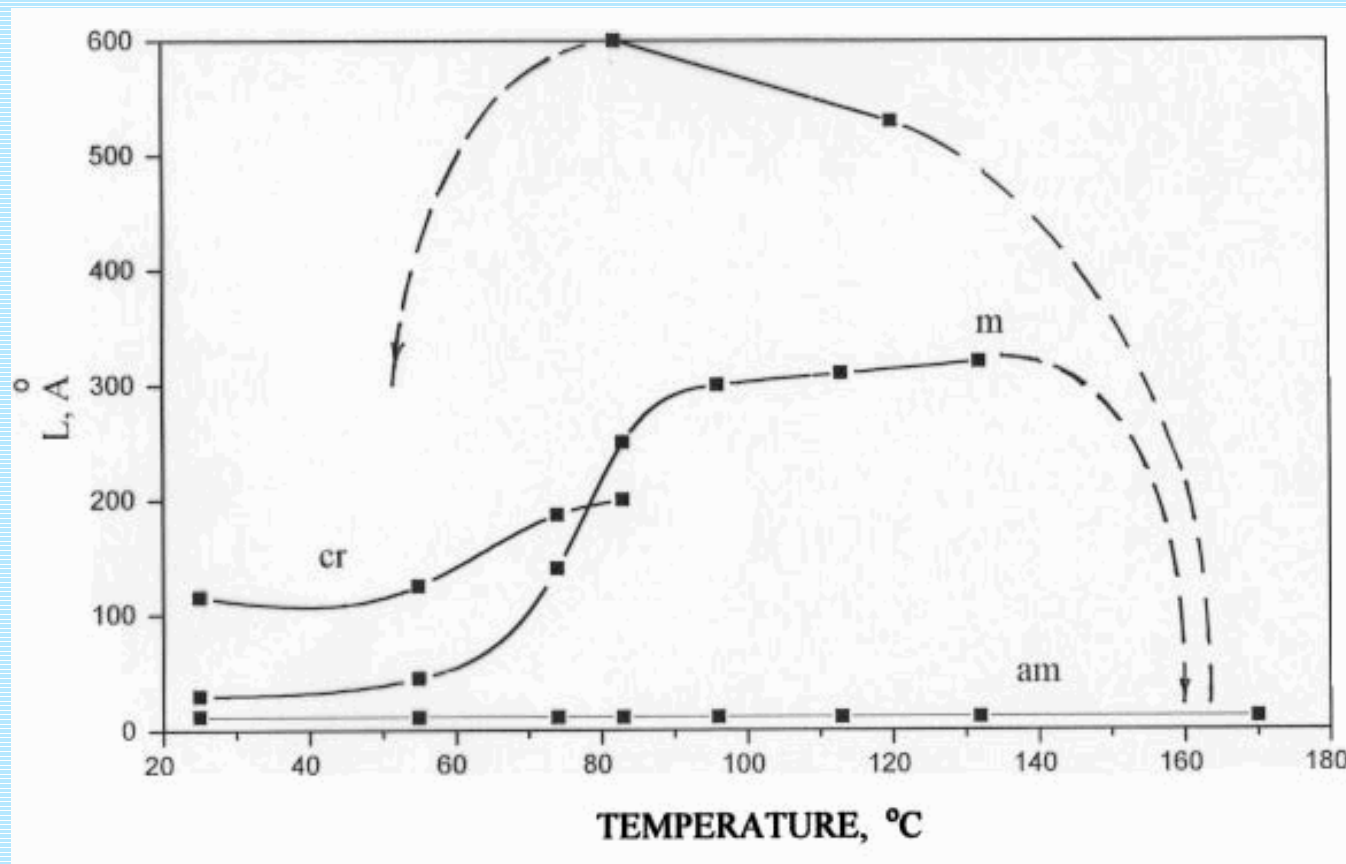


Иллюстрация эффекта обратимого изменения размеров упорядоченных областей
в циклах "нагревание – охлаждение"



ВЫВОДЫ

Основные преимущества предлагаемого подхода:

I. Каталитический эффект – иммобилизация олигодиефильных комплексов переходных металлов на высокоразвитую поверхность натриевого монтмориллонита как твердого носителя приводит к:

- *существенному (пятикратному и более) увеличению активности катализатора по сравнению с традиционными системами для тех же самых мономеров;*
- *универсальности действия подобных каталитических систем для различных классов мономеров – олефинов, диенов и т.д.;*
- *возможности комбинирования в едином полимеризационном процессе нескольких каталитических функций;*
- *возможности синтеза не только гомополимеров, но и более сложных сополимерных макромолекул, а также высокодиспергированных полимерных смесей посредством полимеризации *in situ* на единой каталитической системе;*
- *высокая активность (низкий расход) новых катализаторов позволяет создание энергосберегающих технологий синтеза с пониженным выбросом тяжелых металлов в окружающую среду.*

II. «Нанокompозитный» эффект – полимеризация ряда мономеров *in situ* на нанесенных биядерных каталитических системах позволяет:

- *осуществить прочное связывание частиц минеральной глины и инертной (неполярной) полимерной цепи посредством проникновения макромолекулы в межслоевые пространства неорганического силиката;*
- *повысить некоторые механические характеристики нанокompозитных материалов по сравнению с «чистыми» полимерами;*
- *наблюдать новые формы упорядочения макромолекул (мезофазные структуры) с 1D- и 2D-размерностями.*

