

А.В. Графов*, М.Ж.М. Абади, И.А. Графова

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НЕОРГАНО-ОРГАНИЧЕСКИЕ ГИБРИДНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

Статья посвящена состоянию и тенденциям развития работ в области создания и использования новых неорганно-органических гибридных композитных материалов, роли химии в их разработке. Приведены данные по производству композитных материалов в мире, освещены их преимущества по сравнению с традиционно применяемыми.

Исследования в области химии новых материалов никогда не утрачивают приоритет, поскольку без результатов этих исследований невозможен технический прогресс. Одним из важнейших направлений сегодня является разработка гибридных композитных материалов, которые сочетают в себе преимущества материалов различной химической природы.

Трудно переоценить роль композитных материалов в развитии современных высоких технологий. Эти материалы объединяют в себе преимущества пластиков и неорганических составляющих, что придает им уникальные свойства, которые используются в автомобилестроении, аэрокосмической промышленности, радиоэлектронике, энергетике, гражданском строительстве, кораблестроении, медицинской промышленности, высокоскоростных железных дорогах и т.д.

Объем производства композитных материалов в 2000 г. достиг 7 млн. т, а к 2006 году предположительно составит 10 млн. т/год. В Северной Америке производится 47 % всех композитных материалов, или 3.4 млн. т., в Европе — 28 %, или 2 млн. т, в Азии — 23 %, или 1.6 млн. т. Среди стран Европы в этой области лидирует Германия, которая выпускает 28 % от всего европейского производства композитов, за ней следуют Италия — 18, Франция — 15, Испания и Великобритания — по 8, Нидерланды — 7, Бельгия — 6 %, остальные 10 % приходятся на долю других стран [1].

Первые композитные материалы появились во время Второй мировой войны. Это были гетерогенные материалы, в которых органическая полимерная матрица усиливалась стеклянными или углеродными волокнами. История термосхватывающихся и тер-

мопластичных материалов насчитывает всего 15—20 лет. В течение этого периода разработано более десятка способов их обработки, то есть больше, чем способов обработки металлов за последние 200 лет [2, 3].

Несмотря на более высокую стоимость по сравнению с традиционными материалами (деревом, сталью, алюминием), композиты имеют ряд неоспоримых преимуществ, которые и привели к стремительному росту их производства. Они легкие, механически и химически прочны, просты в формовании, не требуют особых условий хранения. Их превосходные жесткость, усталостная прочность и устойчивость к коррозии способствуют



Оптимальные свойства композитных материалов для различных отраслей промышленности.

* А.В. Графов — докт. хим. наук (2001), работает с С.В. Волковым с 1982 г.

увеличению долговечности дорогостоящего оборудования, а ударопрочность и огнестойкость способствуют безопасности его эксплуатации. Композитные материалы являются прекрасными тепло-, звуко- и электроизоляторами. Простота обработки и легкость позволяют создавать из них удобные в эксплуатации изделия самой разнообразной формы, так что несколько более высокая стоимость окупается благодаря указанным факторам. А если говорить о сохранении природных, в частности, лесных богатств, то замена, к примеру, древесины композитными материалами является одним из наиболее перспективных направлений "зеленой химии".

Хотя подавляющее большинство из производимых в настоящий момент композитных материалов создано на основе органических полимеров и стекла или металла, в жизнь воплощаются и такие пионерские разработки, как неорганические нанокompозиты на полимерной основе. При этом свойства материала начинают существенно отличаться от исходного уже при содержании 1—10 % вес. наполнителя. Это связано с тем, что при переходе от микро- к наночастицам (то есть в интервале 1—100 нм) начинают сказываться так называемые размерные эффекты — качественные изменения физико-химических свойств частиц, обусловленные их чрезвычайно развитой поверхностью, когда доля атомов, находящихся на поверхности, сопоставима с общим числом атомов, составляющих частицу [4]. Такие двухфазные гибридные материалы обнаруживают уникальные свойства.

Для получения нанокompозитов на основе полимеров и слоистых силикатов используют следующие способы [5]: отслаивание-адсорбция; интеркалятивная полимеризация *in situ*; интеркаляция в расплаве; темплатный синтез.

При осуществлении первого способа слоистый силикат деламинаруют до монослоев в полярном растворителе, в котором растворим и полимер (обычно в воде, водно-органических смесях или ДМФА). Известно, что слоистые силикаты, вследствие слабого связывания между слоями, могут быть легко диспергированы. Затем на таких разделенных слоях адсорбируется полимер и после упаривания растворителя, в благоприятном случае, может быть получена упрядоженная слоистая композитная структура. Поэтому такие методы хорошо разработаны для водорастворимых полимеров. Сюда же можно отнести и эмульсионную полимеризацию, осуществляемую при одновременном диспергировании слоистого силиката в водной фазе [5, 6].

При полимеризации *in situ* слоистый силикат подвергается набуханию в жидком мономере (или в растворе мономера), таким образом образование полимера происходит в межслойном пространстве. Полимеризацию инициируют нагреванием, облучением или химически, когда инициатор или катализатор предварительно катионообменно закрепляют в межслойных промежутках слоистого материала.

При интеркаляции в расплаве слоистый силикат смешивают с расплавленным полимером в отсутствие растворителя. В случае достаточной совместимости поверхности слоев и выбранного типа полимера последний проникает в межслойные промежутки, что приводит к образованию интеркалированного или деламинарованного нанокompозита.

Темплатный синтез отличается тем, что неорганические слоистые материалы формируются *in situ* в водном растворе, содержащем органический полимер и исходные соединения металлов. Этот метод в основном используется для получения двухслойных композитов на основе гидроксидов металлов и реже для синтеза силикатных композитов. Он основан на силах самоагрегации, когда органическая матрица способствует зарождению и росту слоев неорганического материала с кристаллической структурой [7, 8].

Уже при содержании силиката ~1 % вес. по отношению к полимерной матрице начинают проявляться специфические свойства, присущие композиту. Наблюдается резкое возрастание модуля Юнга и модуля упругости при изгибе, увеличиваются термостабильность и огнеупорные свойства. Композитные материалы на основе модифицированных слоистых силикатов обладают прекрасными барьерными (мембранными) свойствами по отношению к газам и растворителям, а также являются перспективными антипиренами.

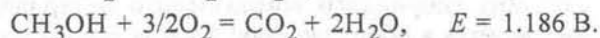
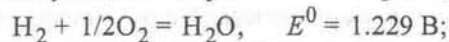
Известно, что большинство полимеров и пластиков являются легковоспламеняющимися материалами, дающими при горении большое количество дыма и токсичных газов. В странах Евросоюза около 5000 человек ежегодно погибают вследствие пожаров (до 90 % смертельных случаев связаны с отравлением CO). С последствиями пожаров связан также существенный материальный ущерб, оцениваемый до 1 % ВВП в год. Если при использовании традиционных пламегасящих добавок, типа гидроксидов магния или алюминия, для достижения эффективности требуется вводить в полимер до 60 % вес. наполнителя (а это неизбежно ведет к утяжелению конструкций, потере гиб-

Одним из основных условий получения нанокомпозитов на основе слоистых материалов является разработка эффективных методов их деламинирования (отслаивания) и предотвращения агрегации слоев. Наиболее насущной задачей при получении композитных неорганог-органических материалов рассматриваемого типа является взаимная совместимость неорганического и органического компонентов. Если отслаивание обычно проводят в полярных средах, получая высокополярные частицы, то полимерная матрица чаще всего является малополярной средой, особенно в случае полиолефинов (они составляют около половины мирового производства пластиков). Таким образом, при использовании деламинированных слоистых материалов в качестве нано-добавок и присадок, краеугольным камнем является улучшение диспергирования неорганического компонента в неполярной полимерной матрице, то есть противодействие его агрегации вследствие нарушения равновесия в системе [17, 21]. Подход к решению такой задачи может быть различным: обработка поверхности деламинированных частиц гидрофобизирующими ионами (анионами или катионами, в зависимости от свойств материала — глины) [22]; использование в качестве матрицы функционализированных дендримеров (сильно разветвленных полимеров) [23]; разработка эффективных методов деламинирования слоистых материалов в неводных средах.

Последний способ имеет особую привлекательность, поскольку после деламинирования в неводных растворителях значительно упрощается совмещение полярной и неполярной фаз. Работы в этом перспективном направлении только начинают проводиться. Нами были впервые получены нанокомпозиты полиэтилена и полинорборнена с гидротальцитами и слоистыми фосфатами циркония [21, 24].

Гибридные неорганог-органические композиционные материалы представляют собой интерес для создания таких необходимых в ближайшем будущем альтернативных источников энергии. Здесь можно выделить две основные заинтересованные отрасли: энергетика и транспорт. Кроме чисто энергетического, в обеих отраслях присутствует и экологический аспект, поскольку альтернативные источники энергии более экологичны по сравнению с традиционными. Из всего их многообразия остановимся на топливных элементах (ТЭ), технический толчок которым дали программы пилотируемых космических полетов на американских кораблях *Gemini* и *Apollo* [25]. Идеальным

топливом для них является водород, однако существуют и ТЭ непосредственной конверсии CH_3OH или CH_4 . Отметим, что на метане работают только высокотемпературные ТЭ при 550—1000 °С, которые здесь не рассматриваются. Органические (полимерные) или неорганог-органические композитные мембраны могут быть составной частью лишь низкотемпературных (<200 °С) ТЭ, где происходят следующие электрохимические реакции [25]:



Сегодня наиболее известны для таких ТЭ мембраны Nafion®, производимые DuPont на основе полифторсульфоновых кислот. Наличие политетрафторэтиленового скелета делает эти мембраны химически инертными и устойчивыми как в окислительных, так и в восстановительных средах при сроке службы свыше 60 000 ч [26]. Однако при температурах свыше 80 °С мембраны Nafion становятся проницаемыми для метанола, что и стимулирует поиски более термостойких материалов, таких, как полисульфоны, полиэфирсульфоны, полиэфиркетоны, полиимиды, полифенилхиноксалины, полибензимидазолы и др. Перечисленные полимеры имеют более высокую температуру стеклования, что позволяет повысить рабочую температуру элементов до 110—130 °С. Тем не менее как политетрафторэтилен, так и другие упомянутые материалы являются изоляторами, тогда как обязательным условием работы такого типа ТЭ является протонная проводимость, которая достигается введением в матрицу сульфоновых или фосфоновых групп [27].

Именно таким решением проблемы является разработка неорганог-органических гибридных материалов. Существуют три основных типа мембран на их основе [28]:

- гигроскопичные композиты, в матрицу которых вводится водопоглощающий неорганический компонент (силикагель). Это позволяет увеличить транспорт протонов в водной фазе и снизить проницаемость для метанола;

- проводящие композиты, в матрицу которых вводится проводящий неорганический компонент (обычно протонный проводник типа фосфатов или фосфонатов циркония). Это позволяет снизить проницаемость мембраны для воды и метанола при одновременном улучшении проводимости, особенно при пониженном влагосодержании;

- водозамещающие композиты, когда в матрицу которых вводится альтернативный протонный проводник (гетерополикислоты или допированный

Материал / соединение	Удельная проводимость, С/см	Условия (температура, К / отн. влажность, %)	Литература
Nafion®	$9 \cdot 10^{-3} - 0.12$	353 / 34–100	[26]
Nafion / α -ZrP	0.1	373 / 100	[29]
Nafion / ПБИ	0.1	433 / 100	[30]
СПЭЭК	$8 \cdot 10^{-3}$	298 / 100	[31]
СПЭЭК / α -ZrP	0.01	298 / 100	[32]
Полисилоксан / α -ZrP / КВК	$1.9 \cdot 10^{-2}$	373 / 100	[33]
α -ZrP = α -Zr(O ₃ POH) ₂ ·H ₂ O	$10^{-5} - 10^{-6}$	293 / 90	[34]
γ -ZrP = γ -Zr(PO ₄)(H ₂ PO ₄)·2H ₂ O	$2 \cdot 10^{-5}$	293 / 90	[35]

Примечание: ПБИ — полибензимидазол; СПЭЭК — сульфированный полиэфир-эфир-кетон; КВК — кремнийвольфрамовая кислота.

кислотами полибензимидазол). Это позволяет внести в матрицу молекулы, содержащие сильнокислотные группы, снизив зависимость проводимости от степени гидратации и электроосмотического сопротивления. Однако недостатком таких мембран является постепенное вымывание наполнителя.

Свойства наиболее распространенных мембран и их компонентов приведены в таблице.

Такова лишь часть областей применения композитных материалов, которые со времени своего появления (Вторая мировая война) прочно вошли в арсенал отраслей промышленности, определяющих научно-технический прогресс. Потребность в разработке новых неорганно-органических нанокompозитов и их производство возрастают стремительными темпами, поскольку их свойства значительно превосходят по ряду показателей свойства традиционных материалов, более того, они недостижимы ни для органических, ни для неорганических компонентов, взятых по отдельности. Применение композитных материалов в области высоких технологий позволяет осуществить качественный скачок в производстве ионных проводников, мембран, электродных материалов, электро- и фотохромных окон, гетерогенных катализаторов и электрокатализаторов, конструкционных материалов и др. и их использование, например, в энергетике при одновременном повышении их эксплуатационной и экологической безопасности.

Авторы (А.В.Графов, И.А.Графова) выражают благодарность НАТО и Conservatoire Nationale des Arts et des Metiers (CNAM, Франция) за финансовую поддержку их работ в Университете Монпелье 2.

РЕЗЮМЕ. Стаття присвячено стану і тенденціям розвитку в галузі створення та використання нових неорганно-органічних гібридних композитних матеріалів і ролі хімії в їх розробці. Наведено дані щодо виробництва композитних матеріалів у світі, показано їх переваги у порівнянні з матеріалами, що використовуються традиційно.

SUMMARY. The paper deals with the state and trends of the progress of works in the area of creation and use of novel inorganic-organic hybrid composite materials and with the role of chemistry in their development. Data are given on the production of composite materials in the world; their advantages over commonly used materials are pointed out.

1. *Le 4 Pages des statistiques industrielles* // Sessi, Digitip, Ministire de l'Economie, des Finances et de l'Industrie. -2002. -№ 158: ISSN 1241—1515.
2. *L'industrie francaise des materiaux composites* // Rapport final, Nodal Consultants. Ministere de l'Economie, des Finances et de l'Industrie. -2002. -129 P.
3. *Cheng S., Ma E., Wang Y.M. et al.* // Acta Mater. -2005. -53, № 5. -P. 1521—1533.
4. *Сумм Б.Д., Иванова Н.И.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. -2001. -42, № 5. -С. 300—305.
5. *Oriakhi C.O.* // Chem. Br. -1998. -34. -P. 59—62.
6. *Ogata N., Kawakage S., Ogihara T.* // J. Appl. Polym. Sci. -1997. -66, № 3. -P. 573—581.
7. *Levy R., Francis C.W.* // J. Colloid Interface Sci. -1975. -50, № 3. -P. 442—450.
8. *Wilson Jr.O.C., Olorunyolemi T., Jaworski A. et al.* // Appl. Clay Sci. -1999. -15, № 12. -P. 265—279.
9. *Oriakhi C.O., Farr I.V., Lerner M.M.* // Clays & Clay Minerals. -1997. -45, № 2. -P. 194—202.
10. *Beyer G.* // Fire and Materials. -2001. -25, № 5. -P. 193—197.
11. *Schubert U.* // Chem. Mater. -2001. -13, № 10. -P. 3487—3494.
12. *Judeinstein P.* // Ibid. -1992. -4, № 1. -P. 4—7.
13. *Mijatovic I., Kickelbick G., Schubert U.* // Eur. J. Inorg. Chem. -2001. -№ 8. -P. 1933—1935.
14. *Watenpaugh K., Caughlan C.N.* // Chem. Commun. (London). -1967. -№ 2. -P. 76.
15. *Yang X., Makita Y., Liu Z.-H., Ooi K.* // Chem. Mater. -2003. -15, № 6. -P. 1228—1231.
16. *Trong On D., Desplantier-Giscard D., Danumah C., Kaliaguine S.* // Appl. Catal. (A) General. -2001. -222, № 1—2. -P. 299—357.
17. *Costa F.R., Abdel-Goad M., Wagenknecht U., Heinrich G.* // Polymer. -2005. -46, № 12. -P. 4447—4453.
18. *Alexandre M., Dubois P.* // Mater. Sci. Eng. -2000. -28, № 1—2. -P. 1—63.
19. *Costantino U., Marmottini F., Nocchetti M., Vivani R.*

- // Eur. J. Inorg. Chem. -1998. -№ 10. -P. 1439—1446.
20. Vaccari A. // Appl. Clay Sci. -1999. -14, № 4. -P. 161—198.
 21. Grafova I.A., Grafov A.V., Costantino U. et al. // Z. Naturforsch. -2003. -58(B), № 11. -P. 1069—1075.
 22. Leroux F., Besse J.-P. // Chem. Mater. -2001. -13, № 10. -P. 3507—3515.
 23. Plummer C.J.G., Garamszegi L., Leterrier Y. et al. // Ibid. -2002. -14, № 2. -P. 486—488.
 24. Grafova I.A., Grafov A.V., Costantino U., Dias M.L. // Polyimides & High Performance Functional Polymers. / Eds. M.J.M. Abadie & B. Sillion. - Montpellier (France): LEMP/MAO, 2002. -P. 79—84.
 25. Winter M., Brodd R.J. // Chem. Rev. -2004. -104, № 10. -P. 4245—4269.
 26. Alberti G., Casciola M. // Solid State Ionics. -2001. -145, № 1—4. -P. 3—16.
 27. Sundmacher K., Rihko-Struckmann L.K., Galvita V. // Catal. Today. -2005. -104, № 24. -P. 185—199.
 28. Hogarth W.H.J., Diniz da Costa J.C., Lu G.Q. // J. Power Sources. -2005. -142, № 1—2. -P. 223—237.
 29. Costamagna P., Yang C., Bocarsly A.B., Srinivasan S. // Electrochim. Acta. -2002. -47, № 7. -P. 1023—1033.
 30. Yang C., Costamagna P., Srinivasan S. et al. // J. Power Sources. -2001. -103, № 1. -P. 1—9.
 31. Zaidi S.M.J., Mikhailenko S.D., Robertson G.P. et al. // J. Membr. Sci. -2000. -173, № 1. -P. 17—34.
 32. Boysen D.A., Chisholm C.R.I., Haile S.M., Narayanan S.R. // J. Electrochem. Soc. -2000. -147, № 10. -P. 3610—3613.
 33. Chisholm C.R.I., Haile S.M. // Solid State Ionics. -2000. -136—137. -P. 229—241.
 34. Alberti G., Casciola M. // Proton conductors / Ed. by P. Colomban. -New York: Cambridge Univ. press, 1992. -P. 238—251.
 35. Alberti G., Casciola M., Costantino U. et al. // Solid State Ionics. -1992. -50, № 3—4. -P. 315—322.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
 НАН Украины, Киев
 Университет Монпелье 2, Франция
 Институт сорбции и проблем эндозкологии НАН Украины, Киев

Поступила 15.06.2005

УДК 546.161+544.018:54-143:16

Н.И. Буряк, Б.М. Воронин *

ФТОРИДЫ РЯДА МЕТАЛЛОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСПЛАВАХ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Изложены результаты исследований, проведенных в последние годы в области электрохимии фторидных комплексов тугоплавких металлов (Ti, Nb, Ta, W) в низкотемпературных расплавах и химии высокотемпературных электролитов — фторидов щелочно-земельных, редкоземельных металлов и гексафторидов элементов IV группы. Обсуждены вопросы низкотемпературного электрохимического полирования тугоплавких металлов и использования фторидов с суперионной проводимостью для электрохимических устройств.

Сложность механизмов электрохимических реакций, протекающих при растворении и осаждении всех тугоплавких металлов, связана с осуществлением мновалентных переходов, а также с образованием суб- и оксосоединений. Использование в промышленности высокотемпературных расплавов наталкивается на ряд технологических затруднений, связанных с высокой температурой, гигроскопичностью и агрессивностью расплава, подбором специальных термо- и химически стойких материалов и т. д. Интерес к низкотемпературным расплавам как к растворителям для осу-

ществления электродных реакций на тугоплавких металлах обусловлен предпочтениями экологического, технологического, экономического характера. Сведения о применении низкотемпературных расплавов для изучения электрохимических свойств тугоплавких металлов в литературе, кроме наших работ [1—3], отсутствуют. В качестве низкотемпературного расплава нами выбрана система фторид аммония—карбамид с областью существования жидкого состояния от 397—413 К ($T_{пл}$ эвтектики) до 423 К ($T_{разл}$ карбамида).

Состав и структуру комплексных соедине-

* Н.И. Буряк — канд. хим. наук (1975), работает с С.В. Волковым с 1968 г., Б.М. Воронин — канд. хим. наук (1982), работает с С.В. Волковым с 1994 г.