

А. А. Ольхов, Б. М. Румянцев, М. А. Гольдштрах,
П. А. Стороженко, А. А. Ищенко, Г. Е. Заиков, Х. С. Абзальдинов

СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Ключевые слова: полиэтилен, нанокристаллический кремний, полимерные нанокомпозиты, структурные параметры.

Рассчитаны структурные параметры полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена, содержащих от 0.5 масс. % до 50 масс. % нанокристаллического кремния (ncSi).

Keywords: polyethylene, nanocrystalline silicon, polymer nanocomposites, the structural parameters.

The structural parameters of polymer composites based on polyethylene containing from 0.5 wt. % to 50 wt. % of nanocrystalline silicon (ncSi) were calculated.

Введение

Наполненные полимерные нанокомпозиты представляют собой материалы, полученные введением наноразмерных частиц наполнителей в структурообразующую полимерную матрицу. Нанокомпозиты отличаются от обычных композиционных материалов более развитой (на порядок и выше) площадью поверхности частиц наполнителя, при этом особое значение приобретает отношение поверхности/объем для фазы наполнителя. В связи с этим, структура нанокомпозитов в значительно большей степени зависят от морфологии частиц наполнителя и характера взаимодействия компонентов на границе раздела фаз.

Нанокристаллический наполнитель кремний (nc-Si) обладает рядом уникальных оптических и электрофизических свойств [1], что в сочетании с нетоксичностью кремния и относительно невысокой стоимостью делает его весьма перспективным для использования в целом ряде областей науки и техники. Для эффективного применения и создания на основе nc-Si новых полимерных материалов, обладающих полезными свойствами: солнцезащитные плёнки [2] и покрытия [3], фотолуминесцирующие и электролюминесцирующие композиты [1, 4], светостойкие красители [5], важной практической задачей становится определение закономерностей влияния состава полимерного композиционного материала на его расчетные структурные параметры.

Расчет основных параметров структуры ПКМ

К основным структурным параметрам полимерных композиционных материалов (ПКМ) можно отнести [6-11]:

- для дисперсной (матричной) структуры: диаметр частиц - d или, для частиц неправильной формы, эквивалентный диаметр - $d_{\text{экв}}$; средний размер частиц в какой-либо фракции - $d_{\text{ср}}$; удельная поверхность частиц - $S_{\text{уд}}$; коэффициент формы частиц - $K_{\text{ф}}$; коэффициент, учитывающий отношение объема и поверхности частиц - $K_{\text{о/п}}$; отношение длины частицы или короткого волокна к диаметру - L/D ; коэффициент максимального заполнения объема частицами или волокнами (максимальная доля наполнителя) - $\Phi_{\text{мах}}$ ($\Phi_{\text{м}}$); толщина оболочки полых сферических частиц - $\delta_{\text{об}}$;

толщина граничного (или межфазного) слоя - δ ; $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$ - объемное содержание компонентов.

1. Расчёт удельной поверхности наполнителя

За удельную поверхность наполнителя принимается поверхность 1 г порошкообразного вещества. Эта величина имеет размерное $\text{см}^2/\text{г}$ или $\text{м}^2/\text{г}$. Простейшим выражением, связывающим размер частиц непористых наполнителей с удельной поверхностью, является:

$$S_{\text{уд}} = \frac{S}{m} = \frac{S}{\rho V} = \frac{K_{\text{о/п}}}{d_{\text{экв}} \rho} \cdot 10, \text{ м}^2/\text{г}, \quad (1)$$

где S - поверхность частицы (м^2), V - её объём (м^3), ρ - плотность ($\text{кг}/\text{м}^3$), а $K_{\text{о/п}}$ - коэффициент, учитывающий отношение объема к поверхности частицы. Для частиц сферической формы этот коэффициент можно определить из геометрических соображений, учитывая, что поверхность шара составляет πd^2 , а его объём - $\pi d^3/6$, отсюда, для сферы: $K_{\text{о/п}} = 6 \pi d^2 / \pi d^3$.

Удельная поверхность реального наполнителя зависит не только от размера его частиц, но и от ширины кривой распределения частиц по размеру. При этом рассчитывать $S_{\text{уд}}$ можно по наиболее вероятному размеру частиц (т.е. по максимуму кривой распределения), но этот расчёт не учитывает тот факт, что вклад частиц с наименьшим размером в величину $S_{\text{уд}}$ больше, чем вклад наиболее крупных частиц. Для наполнителей с "широким" распределением частиц по размерам более надёжно рассчитывать $S_{\text{уд}}$ по формуле: (2)

$$S_{\text{уд}} = \frac{K_{\text{о/п}}}{\rho} \sum_i \frac{m_i}{d_{\text{экв}}} \cdot 10^{-3}, \quad (2)$$

где m_i - массовая доля, а $d_{\text{экв}}$ - размер частиц каждой выделенной узкой фракции. Чем больше набор фракций, учтённый в расчёте, тем точнее расчёт $S_{\text{уд}}$.

2. Расчёт коэффициентов упаковки наполнителя

Одной из важнейших характеристик наполнителей, определяющих их влияние на структуру и свойства ПКМ, является способность порошкооб-

разных или волокнистых частиц упаковываться в заданном объёме, что численно можно выразить через коэффициент максимального заполнения объёма наполнителем - (φ_m) . Значения (φ_m) для большинства наполнителей с $d > 40$ мкм можно определить по формуле:

$$\varphi_{\max} = \rho_{\text{нас}} / \rho_{\text{ист}} \quad (3)$$

где $\rho_{\text{ист}}$ - истинная плотность вещества, из которого образуются частицы наполнителя, $\rho_{\text{нас}}$ - насыпная плотность наполнителя. Для сфер одинакового размера значение (φ_m) будет зависеть от способа их укладки (гексагональная, кубическая или ромбоэдрическая решётка, статистическая укладка и т.п.). С уменьшением размера частиц ($d < 40$ мкм) возрастает их притяжение, т.е. способность к агрегации, при этом уменьшается (φ_m) . Приближённое значение (φ_m) для наполнителей различного диаметра можно рассчитывать по формуле, предложенной Л.Б. Кандыриным:

$$1/\varphi_{\max} = \frac{0,05}{\sqrt[3]{d_{\text{экв}}}} + 1, \quad (4)$$

которая справедлива для частиц с размером от 10^{-8} до 10^{-3} м.

Известно [2,3], что при сочетании в объёме крупных и мелких частиц последние могут занимать свободное пространство в промежутках между более крупными частицами. Это приводит к увеличению значений (φ_m) . Для расчёта (φ_m) для смесей крупных и мелких частиц наилучшие результаты даёт метод, основанный на том, что т.н. относительная пустотность наполнителя (e):

$$e = 1 - \varphi_{\max} / \varphi_{\text{max}} \quad (5)$$

3. Обобщённые параметры структуры ПКМ

К обобщённым параметрам структуры ПКМ относят те параметры, для определения (расчёта) которых используют несколько основных параметров. Для ПКМ к обобщённым параметрам структуры можно отнести: a - среднестатистическое расстояние между частицами; φ_f - свободный объём наполненной системы.

Зная характеристики наполнителей ($d_{\text{ср}}$, $S_{\text{уд}}$, φ_m , K_e и $K_{o/n}$) и его объёмное содержание в матрице ПКМ можно рассчитать среднее межчастичное расстояние - a в ПКМ по формуле:

$$a = d_{\text{ср}} \left(\sqrt[3]{\frac{\varphi_{\max}}{\varphi}} - 1 \right) \quad (6)$$

или, если известна удельная поверхность наполнителя, по формуле:

$$a = \frac{K_{o/n} 10^3}{S_{\text{уд}} \rho} \left(\sqrt[3]{\frac{\varphi_{\max}}{\varphi}} - 1 \right) \quad (7)$$

Свободный объём наполненной дисперсной системы - φ_f рассчитывается как разность между пре-

дельно возможным содержанием наполнителя в ПКМ φ_m и его реальным содержанием - φ :

$$\varphi_f = (\varphi_{\max} - \varphi) \quad (8)$$

Приведенное значение свободного объёма - φ_f^* , есть его отношение к объёмной доле наполнителя:

$$\varphi_f^* = (\varphi_{\max} - \varphi) / \varphi = \varphi_f / \varphi \quad (9)$$

Результаты и их обсуждение

На основании литературных данных [4] были определены следующие основные параметры структуры ПКМ на основе ПЭНП и нанокристаллического кремния:

1. удельная поверхность частиц ($S_{\text{уд}}$) = 36 $[m^2/g]$;
2. средний диаметр частиц (d) = 76 $[nm]$, определенный в работе [7];
3. относительная пустотность наполнителя (e) = 0,12;
4. коэффициент максимального заполнения объёма наполнителем ($\varphi_{\max}$, φ_m) = 0,89.

Далее были проведены расчеты обобщенных параметров структуры ПКМ в зависимости от состава композиций, результаты которых представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Обобщенные параметры структуры ПКМ на основе ПЭНП и n-Si

Соотношение ПЭ:n-Si, φ об. %	a	φ_f	φ_f^*
99,75:0,25	0,462	0,888	355,0
97,50:2,5	0,173	0,865	34,6
87,50:12,5	0,07	0,765	6,12
75,0:25,0	0,04	0,640	2,56

a - среднестатистическое расстояние между частицами, $[mkm]$;

φ_f - свободный объём наполненной дисперсной системы;

φ_f^* - приведенное значение свободного объёма.

Графические зависимости обобщенных параметров структуры ПКМ представлены на рисунках 1 – 3.

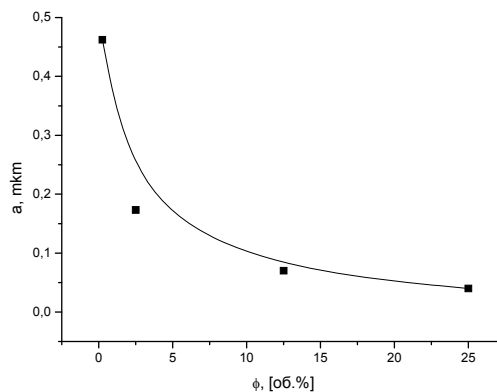


Рис. 1 - Зависимость среднестатистического расстояния между частицами в ПКМ от содержания нанокристаллического кремния

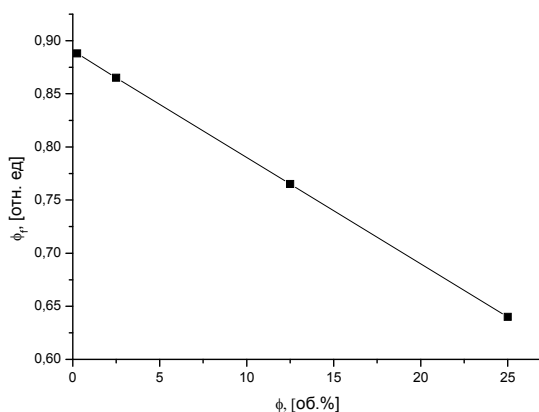


Рис. 2 - Зависимость свободного объема в ПКМ от содержания нанокристаллического кремния

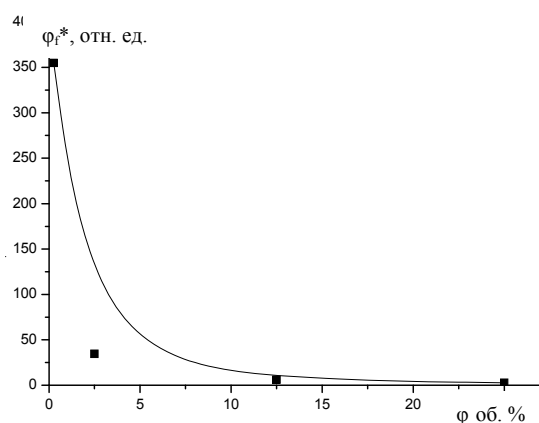


Рис. 3 - Зависимость приведенного свободного объема в ПКМ от содержания нанокристаллического кремния

Как видно из рисунков 1, 3 характер зависимостей среднестатистического расстояния (а) между частицами нк-Si и приведенного свободного объема ПКМ (ϕ_f^*) одинаков.

С увеличением содержания частиц нк-Si наблюдается резкое падение а и ϕ_f^* вплоть до 10% об. При дальнейшем увеличении концентрации частиц в ПКМ изменение характеристик незначительное.

Видимо, при концентрации выше 10% об. частицы нанокристаллического кремния начинают образовывать протяженные структуры (агломераты цепочечного типа). То есть, возможно образование перколяционных структур. Таким образом, можно констатировать, что в данных ПКМ перколяционный барьер лежит в области 10% об. наполнителя, то есть нк-Si.

Как видно из рис. 2 с увеличением концентрации нк-Si уменьшается доля свободного объема

ПКМ (незанятая наполнителем). Зависимость носит линейный характер. Прямая зависимость данного показателя от объемной доли можно объяснить тем, что в расчетах не учитывается возможность контакта частиц наполнителя в результате процессов переработки ПКМ и усилий, возникающих при тепловом расширении и усадке при охлаждении композиционных образцов после формования.

Выводы

1. Рассчитаны обобщенные параметры структуры полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена и нанокристаллического кремния.

2. Установлены зависимости обобщенных структурных параметров полимерных композиционных материалов от их состава.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 09-02-12325-офи_м и РФФИ 11-02-00868-а.

Литература

1. Kumar V. (editor) Nanosilicon. Elsevier Ltd. (2008). – xiii + 368 p.
2. Ольхов А.А., Гольдштрах М.А., Ищенко А.А. Заявление о выдаче патента, 04.12.2009, Регистрационный № 2009145013.
3. Баграташвили В.Н., Титорский И.А., Белогорохов А.И., Стороженко П.А., Ищенко А.А. // Доклады Академии Наук. Физическая химия, 2005, т. 405, С. 360.
4. Nanostructured Materials. Processing, Properties, and Applications. / Edited by Carl C. Koch. NY: William Andrew Publishing. 2009, 752 p.
5. Ищенко А.А., Дорофеев С.Г., Кононов Н.Н., Еськова Е.В., Ольхов А.А. Заявление о выдаче патента, 16.12.2009, Регистрационный №2009146715.
6. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н. «Принципы создания композиционных материалов» - учебное пособие. М.: МИХМ, 1986, 85 с.
7. «Основы технологии переработки пластмасс»/ под ред. В.Н. Кулезнева, В.К. Гусева. М.: Химия, 1995, 526 с.
8. «Наполнители для полимерных композиционных материалов»/ под ред. Г.С. Кац, Д.В. Милевски. М.: Химия, 1981, 736 с.
9. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. «Принципы создания композиционных полимерных материалов». М.: Химия, 1990, 240 с.
10. Кандырин Л.Б., Симонов-Емельянов И.Д. «Сборник аналитических и проблемных задач по курсу «Принципы создания полимерных композиционных материалов». М.: ИПЦ МИТХТ, 1999, 86 с.
11. Ю.С. Липатов «Коллоидная химия полимеров». Киев: Наукова Думка, 1979, 457 с.

© А. А. Ольхов - канд. хим. наук, доц. МИТХТ им. М.В. Ломоносова; Б. М. Румянцев - д-р хим. наук, зав. группой ИБХФ им. Н.М.Эмануэля РАН; М. А. Гольдштрах – канд. хим. наук, сотр. МИТХТ им. М.В. Ломоносова; П. А. Стороженко - д-р хим. наук, проф., зав. отделом ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН; А. А. Ищенко – д-р хим. наук, проф. МИТХТ им. М.В. Ломоносова; Г. Е. Заиков – д-р хим. наук, проф. ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН; Х. С. Абзальдинов – к.т.н., доц. каф. технологии пластических масс КНИТУ, abzaldinov@mail.ru.