

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

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Ключевые слова: полиэтилен, нанокристаллический кремний, полимерные наноккомпозиты.

Получены полимерные композиционные материалы на основе полиэтилена, содержащие от 0,5 масс. % до 50 масс. % нанокристаллического кремния (ncSi) с новым сочетанием технологических и эксплуатационных свойств.

Keywords: polyethylene, nanocrystalline silicon, polymeric nanocomposites.

Polymeric composites with a new combination of technological and operational properties on the basis of the polyethylene, containing from 0.5 weights. % to 50 weights. % of nanocrystalline silicon (ncSi) are gained.

Введение

Основными задачами создания полимерных композиционных материалов (ПКМ) являются: получение новых эксплуатационных свойств или их сочетаний; улучшение технологических свойств и перерабатываемости; утилизация отходов и решение экологических проблем; расширение сырьевой базы и ассортимента исходных компонентов; удешевление материалов.

Композиционные материалы (КМ) характеризуются сложной структурой, объединяющей в единое целое все исходные компоненты (фазы), а также наличием границы раздела фаз и новым сочетанием свойств.

В ранее проведенных работах [1] были рассчитаны обобщенные параметры структуры ПКМ на основе полиэтилена (ПЭ) и нанокристаллического кремния (ncSi), а также показана взаимосвязь рассчитанных показателей с составом полимерного композита.

Так как свойства материалов определяются в первую очередь строением исходных веществ, их микро- и макроструктурой, дальнейшей актуальной задачей являлось исследование комплекса эксплуатационных характеристик наполненного ncSi полиэтиленового композита и закономерностей влияния структуры и состава композиции на ее свойства.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны:

- 1) полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 10803-020 (ГОСТ 16337-77) с молекулярной массой около 200 kDa с показателем текучести расплава (ПТР) = 2,0 г/10 мин.;
- 2) нанокристаллический кремний со средним размером частиц 76 nm, удельной поверхностью 36 м²/г, произведенный плазмохимическим способом в ГНИИХТЭОС г. Москва, партия № 303ц.

Композиции, состав которых представлен в таблице 1, готовили на обогреваемых смесительных вальцах ВК-6 (Россия) при температуре 125±5 °С,

фрикции 1,4, скорости вращения тихоходного вальца 9 мин⁻¹ и времени смещения 5 мин.

Таблица 1 - Состав композиций

№	Композиция (ПЭ:н-Si)			
	масс. части	масс. части	об. части	об. части
1	1	0	1	0
2	0,995	0,005	0,9975	0,0025
3	0,95	0,05	0,975	0,025
4	0,75	0,25	0,875	0,125
5	0,5	0,5	0,75	0,25

Из композиций методом прямого прессования изготавливали образцы в виде пластин толщиной 5 мм при температуре 140±5 °С и времени 3 мин.

Насыпную (кажущуюся) плотность частиц nc-Si определяли по ГОСТ 11035.1-93.

Истинную плотность частиц nc-Si определяли по ГОСТ 15139-69;

Твердость образцов ПКМ определяли по ГОСТ 4670-91 – Определение твердости. Метод вдавливания шарика (Determination of hardness Ball indentation method). Нагрузка на образец составляла 5 кг, диаметр шарика 5 мм.

Модуль упругости образцов ПКМ определяли по методу вдавливания металлического шарика при заданной нагрузке.

Данная стандартная методика разработана для оценки величины модуля упругости по формуле:

$$E = \frac{0,75F(1-\nu^2)}{r^{1/2} \left(\frac{h_{упр}}{3} \right)^{3/2}}, \quad (1)$$

где F – груз, r – радиус шарика-индентора (2,5 мм), $h_{упр} = h_1 - h_3 + h_2$, где h_1 – глубина вдавливания индентора под испытательной нагрузкой, в мм; h_2 – деформация прибора под испытательной нагрузкой, в мм, h_3 – остаточная глубина вдавливания шарика после снятия нагрузки, мм; ν – коэффициент Пуассона испытываемого материала ($\nu \sim 0,35-0,40$).

Термические свойства образцов ПКМ определяли методами термогравиметрии (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА) в

атмосфере азота при скорости нагрева 20 °С/мин с помощью термогравиметрического анализатора «ТА Instruments TGA Q50». По этим данным определяли температуры начала плавления, термодеструкции; температурный интервал плавления; полуинтервал термодеструкции.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследований по данным термогравиметрического и дифференциально-термического анализа были определены теплофизические характеристики ПКМ на основе ПЭНП и ncSi (таблица 2).

Таблица 2 - Теплофизические, термические и физико-механические свойства ПКМ на основе ПЭНП и нанокристаллического кремния

Состав композиции ПЭ:ncSi, об.%	$T_{пл}^H, °C$	$\Delta T_{пл}, °C$	$T_d^H, °C$	$\Delta T_d^{1/2}, °C$	$H_B, МПа$	$E_c, МПа$
100:0	104	56	371	68	8,0	72
99,75:0,25	116	46	377	32	9,5	113
97,50:2,5	116	41	363	28	11,5	127
87,50:12,5	126	30	435	13	11,2	137
75,0:25,0	126	27	460	12	16,8	284

$T_{пл}^H$ – температура начала плавления;
 $\Delta T_{пл}$ – температурный интервал плавления;
 T_d^H – температура начала термодеструкции;
 $\Delta T_d^{1/2}$ - полуинтервал термодеструкции;
 E_c – модуль упругости (при сжатии), МПа;
 H_B – твердость по Бринеллю, МПа.

Как видно из полученных данных, температура плавления полиэтилена растет с увеличением содержания nc-Si скачкообразно. Первое увеличение температуры плавления на 12°С наблюдается в области 0,25% об. nc-Si. Второй рост температуры на 10°С происходит при содержании nc-Si в области 12,5% об.

Рост температуры плавления в кристаллизующихся полимерах, а таковым является ПЭНП, происходит в основном из-за размеров кристаллитов или образования более совершенных сферолитов (с более плотной упаковкой сегментов макромолекул) [2].

По-видимому, в данном случае участки макромолекул полиэтилена упаковываются в более совершенные кристаллические образования в результате взаимодействия с поверхностью частиц nc-Si, состоящих из ядра Si в оболочке из диоксида кремния [3].

Вероятно, морфология поверхности частиц nc-Si способствует однозначной укладке участков макромолекул полиэтилена, обеспечивая минимум стрессовых затруднений.

Для структурного анализа изменения характеристик ПКМ на основе ПЭНП и нанокристаллического кремния необходимо построить зависимости свойств ПКМ от обобщенных параметров структуры, рассчитанных в работе [1].

На рисунках 1, 2 представлены зависимости теплофизических свойств композитов на основе ПЭНП и nc-Si от обобщенных параметров структуры ПКМ.

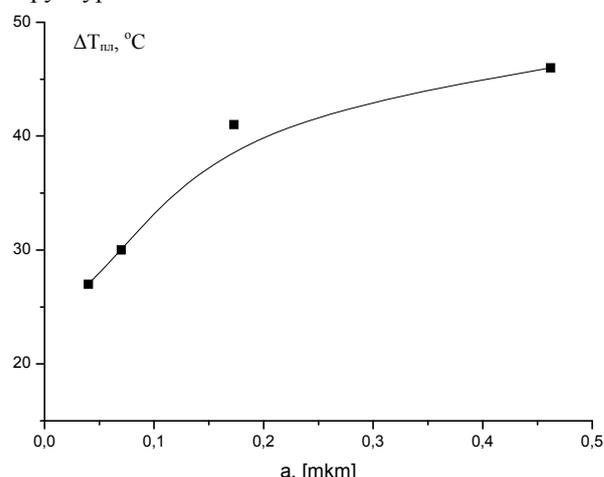


Рис. 1 - Зависимость величины интервала плавления ПЭНП от среднего статистического расстояния между частицами нанокристаллического кремния

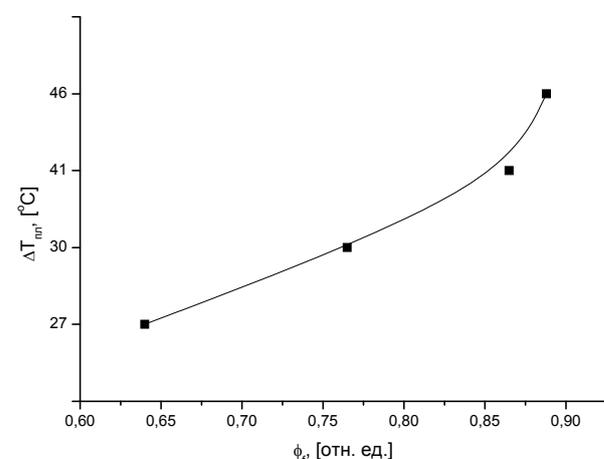


Рис. 2 - Зависимость величины интервала плавления ПЭНП от доли свободного объема ПКМ

Как видно из рис. 1 с увеличением среднего статистического расстояния между частицами nc-Si интервал плавления расширяется. Причем наиболее интенсивно это происходит до расстояния 0,2 мкм. Данный эффект можно объяснить удалением «центров упорядочения» (зародышеобразования). При этом возникает большое число недоразвитых кристаллитов. Об этом также свидетельствует зависимость, представленная на рис. 2, которая характеризует рост температурного интервала плавления с увеличением доли свободного объема в ПКМ.

На рис. 3 представлена зависимость величины интервала плавления ПЭНП от приведенной доли свободного объема ПКМ.

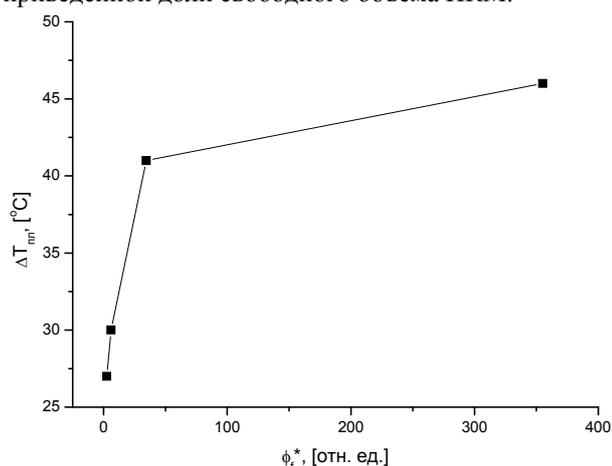


Рис. 3 - Зависимость величины интервала плавления ПЭНП от приведенной доли свободного объема ПКМ

Величина приведенного свободного объема характеризует долю матрицы в объеме ПКМ, не занятую частицами наполнителя в расчете на одну частицу наполнителя (количество свободного объема, приходящееся на одну частицу), то есть доля свободного объема, которая могла быть занята частицами наполнителя при их максимальном содержании в ПКМ, отнесенная к одной частице при данной концентрации.

Видно, что структура полимерной матрицы весьма чувствительна к величине приведенного свободного объема ПЭ, когда на одну частицу *nc-Si* приходится примерно до 50 частей свободной доли ПЭНП.

На рисунках 4, 5 представлены зависимости термических свойств композитов на основе ПЭНП и *n-Si* от обобщенных параметров структуры ПКМ.

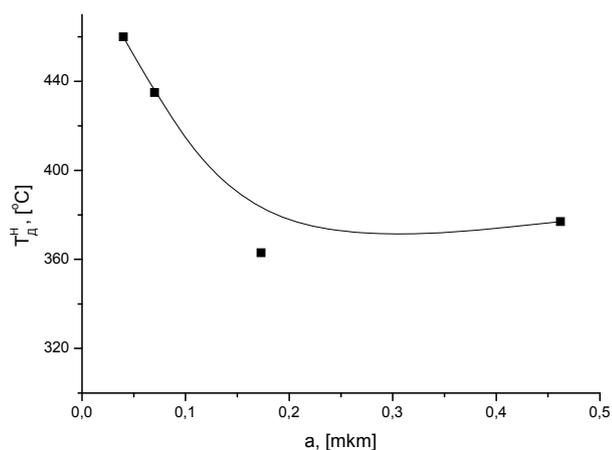


Рис. 4 - Зависимость температуры начала термодеструкции ПКМ на основе ПЭНП от среднего статистического расстояния между частицами нанокристаллического кремния

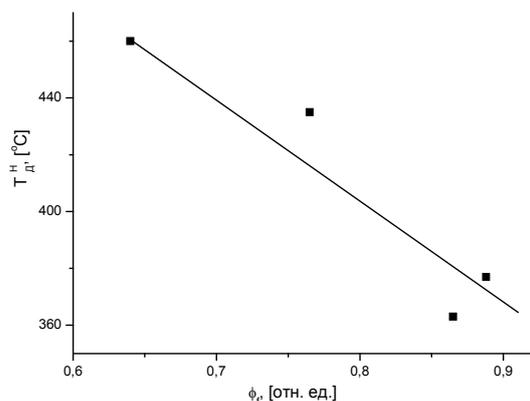


Рис. 5 - Зависимость температуры начала термодеструкции ПКМ на основе ПЭНП от доли свободного объема

Температура начала термодеструкции указывает на структурную упорядоченность (усиление) полимерной матрицы в присутствии частиц наполнителя, либо на разрыхление (ослабление) матрицы. Из рис. 4 видно, что при увеличении *a* начало термодеструкции сдвигается в область низких температур. Это говорит об ослаблении структурного взаимодействия между матрицей и частицей *nc-Si*. Доля дефектных (недостроенных) кристаллических образований снижает термоустойчивость ПКМ. Увеличение *a* до 0,2 мкм и более мкм не влияет на структуру матрицы и, соответственно, на ее термостабильность. Зависимость начала термодеструкции от доли свободного объема в ПКМ, представленная на рис. 5, также подтверждает данные выводы. Следует отметить, что зависимость среднестатистического расстояния между частицами от объемной доли частиц *nc-Si* меняется по экспоненте, в то время как доля свободного объема меняется по линейной зависимости. То есть система (ПКМ) более чувствительна к величине межфазного слоя и его структуре, чем к наличию свободного объема структурно неизменной полимерной матрице.

При рассмотрении физико-механических характеристик, чувствительных к структуре ПКМ в поверхностных слоях и объеме, остановимся на рассмотрении твердости и модуля упругости, соответственно. В таблице 3 представлены физико-механические свойства композитов на основе ПЭНП и *nc-Si* с различными обобщенными параметрами структуры

Таблица 3 – Физико-механические свойства ПКМ с различными структурными параметрами

Обобщенные структурные параметры композиции			Твердость по Бринеллю, МПа	Модуль упругости при сжатии, МПа
<i>a</i> , [1]	φ_f [1]	φ_r^* [1]		
0,04	0,640	2,56	16,8±0,5	284±6
0,07	0,765	6,12	11,2±0,4	137±2
0,173	0,865	34,6	11,5±0,4	127±1
0,462	0,888	355,0	9,5±0,4	113±7

Как видно из таблицы 3, которая в частности демонстрирует свойства поверхностных слоев образцов ПКМ в зависимости от расстояния a между частицами nc-Si, заметное увеличение твердости происходит, когда расстояние между частицами достигает значения менее 0,1 мкм. Видимо, полимерная матрица уже «чувствует» приближение перехода в область максимальной концентрации частиц наполнителя (ϕ_m). Такая система характеризуется максимумом поверхностной энергии и, следовательно, минимальной гибкостью макроцепей и максимальной упругостью.

С увеличением доли свободного объема, то есть с увеличением структурно неизменной доли полиэтиленовой матрицы свойства поверхности ПКМ приближаются к чистому полиэтилену.

Анализируя свойства ПКМ в объеме с точки зрения теории вязкоупругости, нужно отметить, что при расстоянии между частицами nc-Si более 0,1 мкм вязкоупругие свойства ПКМ определяются в большей степени свойствами исходной полиэтиленовой матрицы. И лишь с уменьшением расстояния между частицами ниже 0,1 мкм вязкоупругие свойства ПКМ характеризуются суперпозицией вязкоупругих свойств матрицы и упругих (твердых) частиц наполнителя, образующих пространственно протяженные структуры в полимерной матрице.

Анализируя зависимости, приведенные в работе [1] и представленные в таблице 3, можно отметить существование перколяционного барьера в области 5-10 %об. нк-Si, переходя который система становится структурноупорядоченной, что приводит

к увеличению термостойкости, твердости и упругости.

Уменьшение структурно неизменной доли полиэтилена в ПКМ (свободный объем), как видно из таблицы 3, прямо пропорционально росту жесткости и упругости ПКМ.

Увеличение модуля упругости можно отнести за счет образования протяженных цепочечных структур частиц нанокремния и наличию адгезионного контакта между частицами и матрицей полиэтилена. Происходит как бы армирование полимерной матрицы более жесткой волокончатой фазой.

Выводы

1. Измерены некоторые теплофизические, термические и физико-механические свойства ПКМ.
2. Установлена взаимосвязь между обобщенными параметрами структуры и теплофизическими, термическими и физико-механическими свойствами рассматриваемых ПКМ.

Литература

1. Ольхов А.А., Румянцев Б.М., Гольдштрах М.А., Стороженко П.А., Ищенко А.А., Заиков Г.Е., Абзальдинов Х.С. // Вестник Казанского технологического университета, 2013, № 13, с. 110-113
2. Ю.К. Годовский. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982, 280 с.
3. Патент RU 2429189 С1. Полимерная наноконструкция для защиты от УФ – излучения/ Ищенко А.А., Ольхов А.А., Гольдштрах М.А., Опубл. 20.09.2011 Бюл. № 26.

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

© А. А. Ольхов – соотр. МИТХТ им. М.В. Ломоносова; Б. М. Румянцев – соотр. ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН; М. А. Гольдштрах – соотр. МИТХТ им. М.В. Ломоносова; П.А. Стороженко – соотр. ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС»; А. А. Ищенко – соотр. МИТХТ им. М.В. Ломоносова; Г. Е. Заиков – соотр. ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН; Х. С. Абзальдинов – канд. хим. наук, доц. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.