

ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ТА ТЕРМОПРУЖНОЇ ПОВЕДІНКИ НАНОКОМПОЗИТІВ
НА ОСНОВІ АЕРОСИЛУ

Р. В. Дінжос, канд. фіз.-мат. наук, доц.¹;
Н. М. Фіалко, чл.-кор. НАНУ, д-р техн. наук, проф.²;
М. А. Рехтета, канд. фіз.-мат. наук, доц.¹;
Е. Г. Привалко, канд. хім. наук, доц.³

¹Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського, м. Миколаїв

²Інститут технічної теплофізики НАН України, м. Київ

³Національний авіаційний університет, м. Київ

Анотація. Наведено результати експериментальних і розрахункових досліджень термопружних характеристик та кристалізації ізотактичного поліпропілену (ПП-0) і наноккомпозитів, які містять 0,39 (ПП-0,39); 0,65 (ПП-0,65); 1,96 (ПП-1,96); 4,68 (ПП-4,68) об. % аеросилу. Виконано аналіз параметрів кристалоутворення залежно від процентного вмісту аеросилу. Вивчено особливості впливу структури полімерних наноккомпозитів на їх теплофізичні властивості.

Ключові слова: полімерний наноккомпозит, параметри кристалоутворення, механізм кристалізації.

Аннотация. Представлены результаты экспериментальных и расчетных исследований термоупругих характеристик и кристаллизации изотактического полипропилена (ПП-0) и наноккомпозитов, которые содержат 0,39 (ПП-0,39); 0,65 (ПП-0,65); 1,96 (ПП-1,96); 4,68 (ПП-4,68) об. % аэросила. Выполнен анализ параметров кристаллообразования в зависимости от процентного содержания аэросила. Изучены особенности влияния структуры полимерных наноккомпозитов на их теплофизические свойства.

Ключевые слова: полимерный наноккомпозит, параметры кристаллообразования, механизм кристаллизации.

Abstract. The results of experimental and numerical research of thermoelastic properties and crystallization of isotactical polypropylene (PP-0) and nanocomposites which contain 0,39 (PP-0,39); 0,65 (PP-0,65); 1,96 (PP-1,96); 4,68 (PP-4,68) vol. % aerosil. The analysis of parameters crystallization depending on percentage of aerosil is made. The features of influence of the structure of polymer nanocomposites on thermophysical properties are studied.

Keywords: polymer nanocomposite, nucleation parameters, crystallization mechanism.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Установлення взаємозв'язку між структурою і фізичними властивостями є, як відомо, одним із завдань фізичного матеріалознавства полімерних композитів. При цьому особливий інтерес становить розв'язання даної задачі стосовно композитів, отриманих із полімерних матеріалів шляхом уведення незначної кількості нанодисперсних частинок. Як свідчать літературні джерела [5, 6, 8], такі композити характеризуються поліпшеними механічними, термічними та бар'єрними властивостями.

При використанні традиційних наповнювачів, діаметр яких становить сотні нанометрів, для забезпечення умови $\langle L \rangle / \langle R_g \rangle \rightarrow 1$ вміст наповнювача має бути порівняно великим і, як правило, досягає 15...40 %. Зменшення вмісту наповнювача може бути реалізоване за рахунок зменшення середнього розміру частинок $\langle d \rangle$ аж до нанорозмірів. У цьому випадку критична структура композиту утворюється при наповненні полімерної матриці, що не перевищує 0,5...4,0 %. Зважаючи на сказане вище, актуальними є дослідження щодо застосування нанонаповнювачів при отриманні полімерних композитів.

АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ
І ПУБЛІКАЦІЙ

У даній роботі розглядаються композити, матриця яких належить до класу термопластичних полімерів. Для термопластичних полімерних композитів (ТПК) кристалічність полімерної матриці залежить від відносного вмісту (ϕ) і розмірів наповнювача. А саме: при малому вмісті наповнювача його частинки є центром кристалоутворення, який впливає на процес кристалізації, із зростанням вмісту наповнювача рівень кристалічності матриці зменшується [7]. Зазначене зниження ступеня кристалічності пов'язане із зростанням стеричних перешкод для кристалізації. Стеричні перешкоди збільшувалися, коли відношення $\langle L \rangle$ до середнього (незбуреного) розміру $\langle R_g \rangle$ макромолекулярного клубка в розплаві прямувало до одиниці. Оскільки $\langle R_g \rangle$ залежить від природи полімерного матеріалу і в розплаві для певного полімеру залишається незмінним, то для досягнення умови $\langle L \rangle / \langle R_g \rangle \rightarrow 1$ можливо змінити тільки $\langle L \rangle$. Величина $\langle L \rangle$ визначається з рівняння

$$\langle L \rangle \approx \langle d \rangle \left[\left(\phi_{\max} / \phi \right)^{1/3} - 1 \right],$$

де ϕ_{\max} – максимальний ступінь щільності частинок наповнювача. Аналіз ситуації, що відповідає умові рівності величин $\langle L \rangle$ і $\langle R_g \rangle$, є досить важливим, оскільки в цьому випадку виникає так звана «критична» структура з істотно зміненими теплофізичними і механічними властивостями [5, 8].

МЕТА СТАТТІ – встановити природу впливу нанонаповнювача на кінетику кристалізації та термодинамічні характеристики в полімерних нанокомпозитах.

ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

Експеримент

Використовувався чистий ізотактичний гомополімер поліпропілену (ПП) і нанокомпозит, що містить до 4,68 % стандартного пірогенного аеросилу (АЕ) 1380 ($\langle d \rangle \approx 7$ нм), адсорбованого γ -випромінюванням стиролу (зразки ПП-0...ПП-4,68 відповідно). Середня відстань між наночастинками всередині нескінченного кластера ПП-4,68 нанокомпозиту ($\langle L \rangle \approx \langle d \rangle [(\phi_{\max}/\phi)^{1/3} - 1] \approx 8$ нм, де ϕ – об'ємний вміст наповнювача; ϕ_{\max} – максимальний ступінь пакування частинок наповнювача) була близька до розмірів макромолекулярного клубка ПП у розплаві (що десь на порядок нижче від контурної довжини ланцюга).

Для повного термодинамічного опису процесу деформації досліджуваних матеріалів був вибраний метод деформаційної калориметрії [2, 3], який полягає в одночасному вимірюванні роботи W , що йде на деформацію (одноосове розтягування) зразка, і поглинутої зразком теплоти Q . Підсумовуючи роботу і теплоту, отримуємо зміну внутрішньої енергії ΔU зразка в процесі деформації:

$$\Delta U = W + Q.$$

Зміна ентальпії в процесі охолодження і подальшого нагрівання визначалася методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) на установці Перкіна–Елмера DSC-2 із модернізованим програмним забезпеченням від IFA Gmb Ulm. Кожен зразок утримувався протягом трьох хвилин при температурі 490 К, що перевищує температуру плавлення полімеру на 50 К, і далі охолоджувався до 360 К в умовах реалізації однієї з шести постійних швидкостей охолодження (від 20 до 0,5 К/хв).

Дослідження структури проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана за методом Дебая–Шеррера («на просвіт»), з використанням Cu_α -випромінювання ($\lambda = 0,154$ нм), монохроматизованого Ni-фільтром. Джерелом характеристичного рентгенівського випромінювання була одна з рентгенівських трубок (БСВ27Cu або БСВ28Cu), що працює в режимі: $U = 30$ кВ, $I = 40$ мА. Дослідження здійснювали методом автоматичного покрокового сканування в інтервалі кутів розсіювання (2θ) від 7 до 40 град, час експозиції в точці дорівнював 10 с.

Результати дослідження

Екзотерми кристалізації для ПП-0 (рис. 1, а) були проаналізовані в рамках рівняння Колмогорова–Аврамі [1]

$$\alpha(\tau) = 1 - \exp[-K_n \tau^n], \quad (1)$$

де $\alpha(\tau)$ – об'ємна частка розплаву, що перейшла у кристал за зведений час τ ($\tau = q t$, де q – швидкість охолодження, К/хв; t – час, хв; K_n – ефективна константа швидкості; n – безрозмірний параметр форми).

Експериментальні дані на всіх швидкостях охолодження q відповідають рівнянню (1), як видно з надзвичайно низьких значень статистичного параметра χ^2

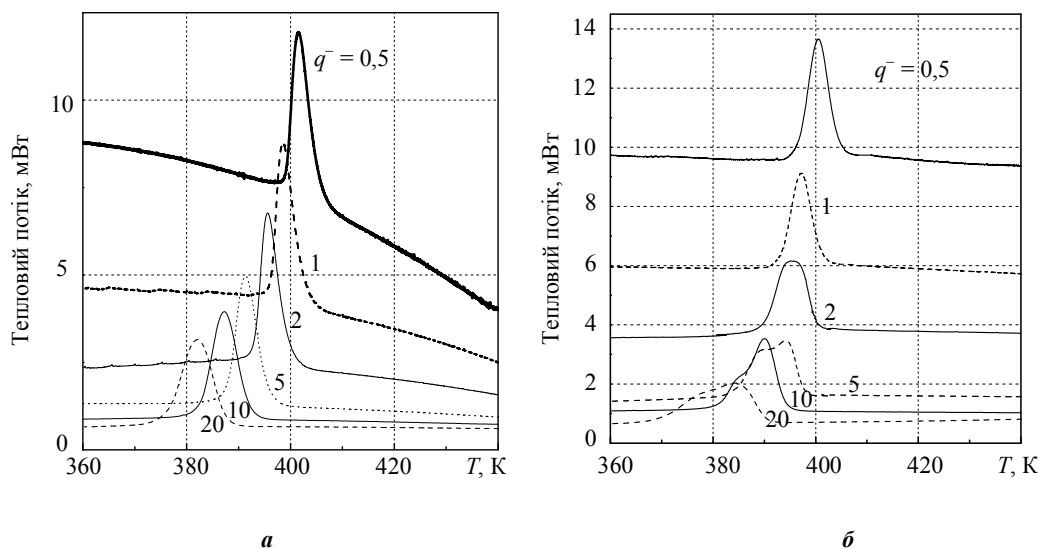


Рис. 1. Екзотерми кристалізації для ПП-0 (а) і ПП-4,68 (б); числа біля кривих ДСК указують відповідні швидкості охолодження (К/хв); екзотерми розведені вздовж осі ординат для уникнення накладання

(табл. 1). Більшість розрахункових значень нецілочислового параметра форми n коливалася у відносно вузькому інтервалі між 4 і 5, що відповідає припущенню про ідентичний механізм кристалотворення

і росту кристалів у всьому діапазоні значень q^- . Фактично, судячи з відповідного значення χ^2 , якість збігу даних помітно не погіршилася, коли нецілочисловий параметр n був змінений на ціле значення $n = 5$.

Таблиця 1. Параметри МНК рівнянь (1), (1а) і (1б)

q^-/K^0 , $хв^{-1}$	Рівняння (1)			Рівняння (1а)					Рівняння (1б)					
	n	$10^5 K_n/K^{-n}$	$10^5 \chi^2$	f	$10^5 K'_n/K^{-5}$	n''	$10^5 K''_n/K^{-n''}$	$10^5 \chi^2$	f	$10^5 K'_n/K^{-5}$	n''	$10^5 K''_n/K^{-n''}$	θ''/K^0	$10^5 \chi^2$
ПП-0														
0,5	4,56	0,84	19											
1	4,91	3	17											
2	4,66	6	12											
5	3,97	30	5											
10	3,90	17	5											
20	5,29	1	10											
ПП-4,68														
0,5	3,92	34	3	-0,09	46	3,55	8	0,7	0,36	0,7	2,12	2895	2,0	6
1	4,49	5	3	0,81	3	2,88	208	0,8	0,87	0,3	1,62	5597	2,0	2
2	2,76	419	2	0,06	69	2,90	297	0,6	0,29	3	1,57	8968	2,0	2
5	2,19	997	12	0,36	0,6	2,39	129	0,4	0,25	0,7	1,62	5822	1,2	1
10	3,01	102	41	0,35	5	3,50	21	0,3	0,60	4	1,94	5162	8,0	0,2
20	2,73	72	81	-0,45	0,5	2,96	47	22	0,55	0,1	1,87	1600	1,0	7

На відміну від ПП-0, екзотерми кристалізації для ПП-4,68 (див. рис. 1,б) виявилися не тільки значно більш широкими, але також і бімодальними (особливо при високих швидкостях охолодження). Крім того, значення параметра n зменшилися, їхній розкид збільшився і відповідність даних рівняння (1) стала гіршою (тобто параметр χ^2 різко збільшився) з ростом q^- . Ці результати розглядали як доказ прийнятого співіснування двох принципово різних поверхонь кристалотворення в переохолодженому розплаві ПП нанокompозита. Тому експериментальні дані для ПП-4,68 розглядали з припущенням, що сумарний ступінь перетворення полімеру є суперпозицією двох внесків, кожен з яких описується окремим рівнянням (1) із власною ефективною постійною швидкістю і параметром форми, тобто

$$\alpha(\tau) = f[1 - \exp(-K'_n \tau^{n'})] + (1-f)[1 - \exp(-K''_n \tau^{n''})], \quad (1a)$$

де f і $(1-f)$ – внески першого і другого механізмів (відповідно символи з одним і двома штрихами); значення параметрів методу найменших квадратів (МНК) показані в табл. 1 (у розрахунках взято $n' = 5$ для всіх швидкостей охолодження).

Як і очікувалося, відповідність даних з рівняння (1а) стала значно кращою. Очевидно, походження цієї невідповідності закладене в рівняння (1а) через одночасний початок обох типів кристалотворення, тоді як вигляд екзотерм кристалізації для ПП-4,68 (зокрема, поява другого піка при великих швидкостях охолодження q^- на рис. 1,б) показує, що початок другого механізму трохи відстає за часом. Для пояснення цього запізнення рівняння (1а) було переписано зі зміною параметра τ'' :

$$\alpha(\tau) = f[1 - \exp(-K'_n \tau^{n'})] + (1-f)[1 - \exp(-K''_n (\tau - \tau'')^{n''})]. \quad (1б)$$

Як можна помітити (див. табл. 1), експериментальні дані для ПП-4,68 для всіх швидкостей охолодження зонайкраще задовольняють рівняння (1б), де значенням параметрів МНК можна надати фізичну інтерпретацію. Фактично низькі значення n'' , що коливаються близько 2, є наслідком утворення поверхневої кристалічної структури для другого механізму кристалотворення. За рахунок великої питомої поверхневої енергії наночастинок виникають натягнуті ПП ланцюги, закріплені кінцями на двох суміжних наночастинках.

Для всіх швидкостей охолодження початок другого механізму зрушений на $\tau'' = (1 \dots 2)K^0$ в бік низьких температур.

Кутовий розподіл відбиття рентгенівських променів на широких кутах (ШКРР) для чистого ПП-0 та полімерних наноккомпозитів (ПНК) ідентичний типовому ізотактичному ПП (рис. 2) [4]. Ступінь кристалічності, розрахований з ШКРР $X_{\text{ШКРР}}$ як і ефективний розмір ламелей ПП $\langle l_{\text{ШКРР}} \rangle$ (розрахований з рефлексу d_{110} при $2\theta \approx 14^\circ$ за формулою Шеррера), дещо збільшується зі збільшенням швидкості охолодження q як для ПП-0, так і для ПНК; обидва параметри є композиційно-інваріантними (табл. 2). Такі ж висновки можна зробити і з аналізу ступеня кристалічності, що отриманий з ДСК ($X_{\text{ДСК}} = \Delta H_m / \Delta H_m^0 = 0,68 \pm \pm 0,03$, де ΔH_m та $\Delta H_m^0 = 165,2$ Дж/г [1] – відповідно ентальпії плавлення частково-кристалічного зразка та повністю кристалізованого ізотактичного ПП).

Таким чином, морфологія ламелей ПП залишається незмінною незалежно від швидкості охолодження з розплаву чи вмісту аеросилу, це підтверджує думку про те, що природа другого механізму пов'язана з ламелярною будовою поліпропілену.

Таблиця 2. Структурні параметри, отримані за даними ШКРР

Зразок	$q/K^0, \text{хв}^{-1}$							
	0,5		2		4		16	
	$X_{\text{ШКРР}}$	$\langle l_{\text{ШКРР}} \rangle_{\text{НМ}}$	$X_{\text{ШКРР}}$	$\langle l_{\text{ШКРР}} \rangle_{\text{НМ}}$	$X_{\text{ШКРР}}$	$\langle l_{\text{ШКРР}} \rangle_{\text{НМ}}$	$X_{\text{ШКРР}}$	$\langle l_{\text{ШКРР}} \rangle_{\text{НМ}}$
ПП-0	0,68	7,4	0,67	7,7	0,67	7,3	0,66	7,5
ПП-0,39	0,69	7,5	0,68	7,5	0,67	7,4	0,66	7,6
ПП-0,65	0,68	7,4	0,68	7,6	0,67	7,5	0,66	7,5
ПП-1,96	0,67	7,3	0,68	7,4	0,67	7,5	0,66	7,3
ПП-4,68	0,67	7,1	0,67	7,0	0,67	7,2	0,65	6,8

Термопружна поведінка композиції ПП/АЕ в області зворотних деформацій

В інтервалі малих деформацій (нижче ϵ^*) питома механічна робота W/m і питома теплота Q/m , які отримані для всіх досліджуваних зразків, можуть бути кількісно описані (пунктирні лінії на рис. 3) класичними рівняннями

$$\begin{aligned} W/m &= E\epsilon^2/2\rho; \\ Q/m &= E\alpha_L T\epsilon/\rho, \end{aligned}$$

де E – модуль Юнга; α_L – коефіцієнт лінійного теплового розширення; ρ – густина.

Найбільш точні значення E і α_L , розраховані за цими рівняннями, зібрані в табл. 3.

Тенденція, що спостерігається, для збільшення E і для зменшення α_L з наповненням ϕ – очевидний наслідок набагато більшого модуля Юнга і набагато меншого коефіцієнта лінійного розширення аеросилу: $E_2 = 73$ ГПа ($\alpha_{L,2} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [1]) – у порівнянні з тими ж характеристиками для чистої полімерної матриці. Композиційна залежність E і α_L наноккомпозитів

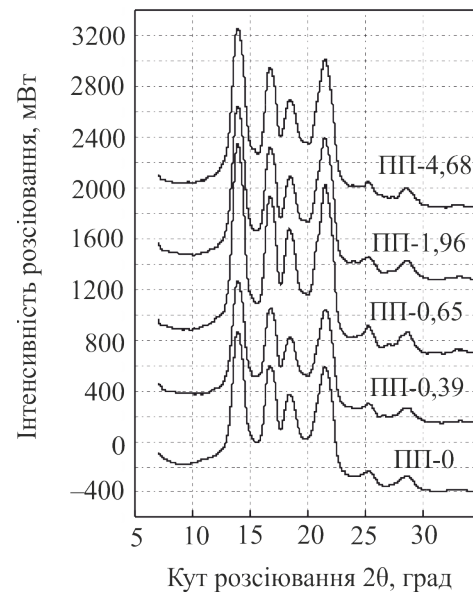


Рис. 2. Профілі ШКРР для вихідного ПП-0 та зразків ПП-0,39, ПП-0,65, ПП-1,96, ПП-4,68, виготовлених з розплаву при швидкості охолодження 16 К/хв (інтенсивності розсіювання розведені вздовж осі ординат для уникнення накладання

тів (рис. 3) кількісно проаналізована в рамках рівнянь

$$\frac{E}{E_1} = \frac{1 + AB\phi}{1 - BC\phi}$$

та Вонга і Квея [10]

$$\alpha_L = \alpha_{L,1} - \phi(\alpha_{L,1} - \alpha_{L,2})\vartheta.$$

Вони найкраще описують експериментальні дані для полімерних композицій.

Тут

$$A = (7 - 5\nu_1)/(8 - 10\nu_1); \quad B = (E_2 - E_1)/(E_2 + AE_1);$$

$$C = 1 + [(1 - \phi)/\phi_{\text{max}}^2]\phi;$$

$$\vartheta = (3E_2/E_1)\phi / \{ (E_2/E_1)[2\phi(1 - 2\nu_1) + (1 + \nu_1)] + 2(1 - \phi)(1 - 2\nu_2) \},$$

де ν_i – коефіцієнти Пуассона; ϕ – об'ємний вміст наповнювача; ϕ_{max} – максимум упакування частинок наповнювача; нижні індекси 1 і 2 відносяться до полімерної матриці і наповнювача відповідно.

З рис. 4 видно, що теоретичні залежності не можуть описати композиційну залежність модуля Юнга і коефіцієнт лінійного теплового розширення нанокомпозитів. Ці величезні розбіжності варто віднести на рахунок порушення основних теоретичних припущень про ідентичні структури [9] (тобто про ідентич-

ні значення термопружних параметрів E_1 і $\alpha_{L,1}$ чистого полімеру і полімерної матриці в нанокомпозитах). Ураховуючи, що кристалічність $X_{\text{шкРР}}$ майже композиційно-інваріантна (див. табл. 2), можна зробити висновки, що характерні структурні зміни відбуваються в міжламелярному просторі полімерної матриці.

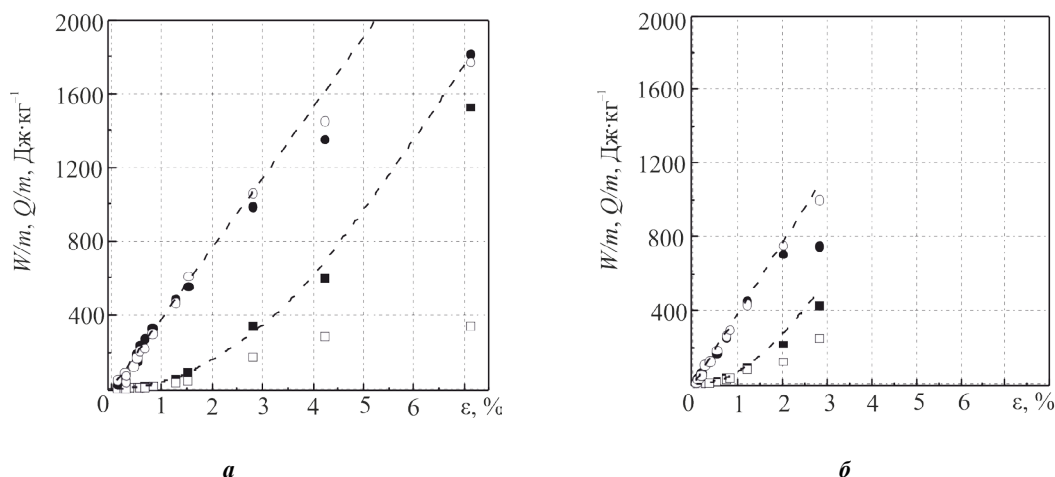


Рис. 3. Залежність питомої механічної роботи (квадрати) і питомої теплоти (кола) від деформації у циклах розтягування (заповнені символи) / скорочення (незаповнені символи) для зразків ПП-0 (а) і ПП-4,68 (б)

Таблиця 3. Термопружні параметри

Зразок	E , ГПа	$10^4 \alpha_L$, K^{-1}	ε^*	ε_b
			%	
ПП-0	0,65	1,83	2,5	11,0
ПП-0,39	0,91	1,38	1,7	4,7
ПП-0,65	0,81	1,57	1,9	9,6
ПП-1,96	0,78	1,58	1,9	9,0
ПП-4,68	1,22	1,02	1,6	4,5

З експериментальних даних випливає, що значення E_1 збільшуються, у той час як значення $\alpha_{L,1}$ різко зменшуються (і в кінцевому підсумку змінюють знак на протилежний) при збільшенні ступеня орієнтації зразка. Таким чином, дуже високі значення модуля Юнга, а також дуже малі значення коефіцієнта лінійного теплового розширення нанокомпозитів (див. рис. 4) можуть бути розцінені як експериментальний доказ напруженого стану прохідних ланцюгів у міжламелярному просторі матриці ПП.

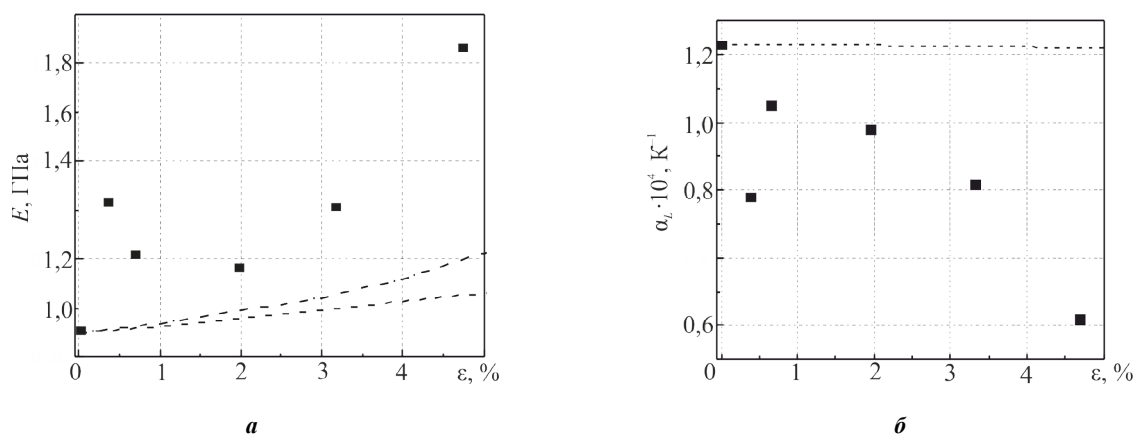


Рис. 4. Композиційна залежність модуля Юнга (а) і коефіцієнта лінійного теплового розширення (б) у порівнянні з теоретичними розрахунками, отримана з припущенням $\nu_1 = 0,4$, $\nu_2 = 0,3$ і $\phi_{\text{max}} = 0,6$ (штрихова лінія) чи $0,15$ (штрихпунктирна лінія)

ВИСНОВКИ

1. Аналіз параметрів кристалоутворення, отриманих із залежностей швидкості охолодження зразків від площ під екзотермами кристалізації, показує систематичне збільшення бар'єра кристалоутворення ламелярної кристалізації ПП в ПНК, що відповідає сильному обмеженню транспорту сегментів ПП через поверхню розділу «розплав/ламель».

2. Дані щодо кристалізації для ПНК відповідають припущенню про суперпозицію внесків початкового (безперешкодного) і вторинного (обмеженого) механізмів кристалоутворення відповідно.

3. Прохідні ланцюги в міжламелярному просторі ПП можуть бути в напруженому стані. Їх напружений стан відповідальний за різке збільшення моду-

ля Юнга, зниження коефіцієнта лінійного теплового розширення, обмеження пружних і граничних деформацій наноккомпозитів у твердому стані у порівнянні з чистим полімером.

4. Морфологія ПП та наноккомпозитів залишається незмінною незалежно від швидкості охолодження з розплаву чи вмісту аеросилу, це підтверджує думку про те, що природа другого механізму пов'язана з ламелярною будовою поліпропілену.

5. Результати роботи підтверджують співіснування в переохолодженому розплаві ПП двох механізмів кристалоутворення в ПНК, один з яких характерний для чистого ПП-0, а інший є областю кристалоутворення – натягнутими ПП ланцюгами, закріпленими кінцями на двох суміжних наночастинках.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] **Вундерлих, Б.** Физика макромолекул. Плавление кристаллов [Текст] / Б. Вундерлих. – М. : Мир, 1984. – Т. 3. – 489 с.
- [2] **Годовский, Ю. К.** Автоматическая микрокалориметрическая установка для исследования тепловых процессов при механической деформации полимеров [Текст] / Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, В. Ф. Алексеев // ВМС. Сер. А. – 1969. – Т. 11, № 5. – С. 1181–1186.
- [3] **Годовский, Ю. К.** Теплофизические методы исследования полимеров [Текст] / Ю. К. Годовский. – М. : Химия, 1976. – 216 с.
- [4] **Привалко, В. П.** Основы теплофизики и реофизики полимерных материалов [Текст] / В. П. Привалко, В. В. Новиков, Ю. Г. Яновский. – К. : Наукова думка, 1991. – 232 с.
- [5] **Alexandre, M.** Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials [Text] / M. Alexandre, Ph. Dubois // Mater. Sci. Eng. – 2000. – R28. – P. 1–63.
- [6] **Giannelis, E. P.** Polymer-layered silicates nanocomposites [Text] / E. P. Giannelis // Adv. Mater. – 1996. – Vol. 8. – P. 29–35.
- [7] Non-isothermal crystallization kinetic studies on $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ glass [Text] / A. Goel, E. R. Shaaban, F. C. L. Melo, M. J. Ribeiro, J. M. F. Ferreira // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2007. – Vol. 353. – P. 2383–2391.
- [8] **Pinnavaia, T. J.** Polymer-Clay Nanocomposites [Text] / T. J. Pinnavaia, G. W. Beall. – John Wiley & Sons, 2000. – 459 p.
- [9] **Privalko, V. P.** The Science of Heterogeneous Polymers [Text] / V. P. Privalko, V. V. Novikov. – Chichester : John Wiley & Sons, 1995. – 236 p.
- [10] Structure and thermoelasticity of polyamide 6/organoclay nanocomposites [Text] / V. P. Privalko, V. M. Karaman, E. G. Privalko, B. Lehmann, K. Friedrich // J. Macromol Sci. Phys. – 2003. – B42. – P. 975–987.

© Р. В. Дінжос, Н. М. Фіалко, М. А. Рехтета, Е. Г. Привалко

Надійшла до редколегії 03.04.13

Статтю рекомендує до друку член редколегії ЗНП НУК
д-р техн. наук, проф. О. О. Мочалов