

УДК 678.742.046:541.14

В.П.Гордиенко, О.Н.Мустьяца, Г.Н.Ковалева

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ СИСТЕМ ЛИНЕЙНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН—НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАРБИДЫ *

Проведено исследование структуры и свойств линейного полиэтилена под воздействием наноразмерных карбидов кремния, титана и молибдена. Установлены оптимальные концентрации указанных карбидов для повышения твёрдости и теплостойкости кристаллизующихся нанокompозитов. Полученные результаты объясняются с позиций модифицирования молекулярной и кристаллической структуры полимера наноразмерными карбидами.

ВВЕДЕНИЕ. Ранее [1—3] нами было показано, что введение наноразмерных добавок сульфидов и оксидов в термопластичные материалы приводит к существенному изменению молекулярной и надмолекулярной структуры этих материалов, а также к повышению их физико-механических характеристик. При этом основным фактором, улучшающим свойства термопластичных материалов, является химическое взаимодействие между органическими макромолекулами и поверхностью наноразмерных добавок неорганической природы, происходящее при термомеханическом воздействии и УФ-облучении указанных композиций. Представляет интерес использование в качестве добавок, модифицирующих структуру и свойства термопластичных материалов, наноразмерных карбидов, в связи с их большим сродством к полимерным углеводородам. В то же время исследование таких систем, как термопластичные материалы — наноразмерные карбиды, практически не проводилось.

Настоящая работа посвящена исследованию действия наноразмерных карбидов на структуру термопластичного материала на различных уровнях ее организации и свойства полученных нанокompозитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Термопластичным материалом служил крупнотоннажный полимер — линейный полиэтилен (ПЭ) со средневязкостной молекулярной массой $9.5 \cdot 10^4$ и степенью кристалличности 54 %. В качестве нанодисперсных добавок использовали карбиды кремния, титана и молибдена (SiC, TiC, MoC).

Характеристики исследуемых наноразмерных карбидов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Характеристики наноразмерных карбидов

Параметры частиц*	SiC	TiC	MoC
Размер, нм	20–40	50–70	30–50
Удельная поверхность, м ² /г	60–80	10–30	45–65
Плотность, г/см ³	3.22	4.92	8.40

* Форма — кубическая.

Добавки наноразмерных карбидов в ПЭ вводили в количестве 0.2—7.0 % (об.). Из композиций, полученных гомогенизацией расплава полимера с добавками наноразмерных карбидов в пластографе Бребендера (40 мин при 453 К), методом горячего прессования (давление 35 МПа при температуре 443 К в течение 20 мин) изготавливали образцы толщиной 1 ± 0.05 и 30.1 мм. Аналогично обрабатывался полимер, не содержащий добавок наноразмерных карбидов. Содержание гель-фракции (сшитых макромолекул) и количества привитого полимера на частицах наноразмерных карбидов устанавливали путем экстракции несвязанных макромолекул ПЭ и свободных наноразмерных частиц карбидов кипящим толуолом до постоянного веса остатка.

Рентгенографическое исследование кристаллической структуры образцов ПЭ (степень кри-

* Работа выполнена согласно договору о творческом сотрудничестве между Национальным транспортным университетом МОН Украины (Киев) и Институтом природно-технических систем РАН (Сочи).

талличности и высота складки кристаллитов) осуществляли на дифрактометре ДРОН-3.

Физико-механические свойства композиций ПЭ с наноразмерными карбидами — твердость по Бринеллю (ГОСТ 4870-91) и теплостойкость по Вика — определяли при нагрузке 1 кг на индентор площадью 1 мм² и скорости нагревания 2 К/мин [4]. Для расчета физико-механических характеристик композиций ПЭ использовали значения 7 параллельных образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Характер взаимодействия макромолекул ПЭ с поверхностью наноразмерных карбидов достаточно полно выражается количеством привитого полимера и содержанием гель-фракции в образцах термопластичного материала в зависимости от концентрации в нем наноразмерных добавок (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Влияние концентрации наноразмерных карбидов (φ, %) на количество привитого полимера (P, %) и содержание гель-фракции (G, %) в композициях

φ	P			G		
	SiC	TiC	MoC	SiC	TiC	MoC
0.2	7	5	3	5	3	2
0.5	11	9	7	8	6	5
1.0	16	13	12	13	10	9
3.0	21	19	16	17	15	13
5.0	27	24	20	21	18	16
7.0	31	28	25	25	22	20

После сжигания гель-фракции при температуре 873 К установлено, что количество привитого полимера растет с повышением концентрации наноразмерных карбидов, достигая 25—31 % в зависимости от их природы, при 7 % содержании добавок. Подобная тенденция наблюдается для содержания гель-фракции ПЭ в этих композициях. Причем содержание гель-фракции ПЭ во всех случаях ниже, чем количество привитого полимера на наноразмерных частицах карбидов, а эффективность этих процессов падает в ряду SiC>TiC>MoC.

Максимальные значения привитого полимера и гель-фракции (P=31 %, G=25 %) наблюдаются для ПЭ, содержащего 7 % SiC. Такие значения привитого полимера и содержания гель-фракции достигаются только при введении в

ПЭ наноразмерного диоксида кремния в количестве 7 % и УФ-облучении композиции в течение 120 ч [2].

На основании данных табл. 1 и работ [2, 3] можно заключить, что часть макромолекул ПЭ после термомеханического воздействия в расплаве полимера с наноразмерными частицами карбидов химически прививается на поверхности этих частиц. Наноразмерные частицы карбидов, очевидно, также связаны с пространственной сеткой полимера. Различие в эффективности влияния исследованных добавок наноразмерных карбидов на молекулярную структуру ПЭ, вероятно, связано с параметрами частиц этих карбидов (табл. 1).

В одной из ранних работ [5] было сделано предположение, что кристаллизация линейного ПЭ может начаться с макромолекул, химически связанных с поверхностью твердых дисперсных частиц, в частности диоксида титана. В работах [2, 3] это предположение доказано при кристаллизации линейного ПЭ с наноразмерными частицами диоксидов кремния и титана. В данной статье влияние наноразмерных карбидов на параметры кристаллической структуры ПЭ показано в табл. 3. Видно, что при кристаллизации ПЭ в присутствии добавок наноразмерных карбидов кремния, титана и молибдена происходит одновременное повышение степени кристалличности полимера и высоты складки его кристаллитов. Наиболее эффективное увеличение параметров кристаллической структуры ПЭ наблюдается при содержании 0.5 % добавок карбидов в полимере. С повышением содержания наноразмерных карбидов снижается эффективность воздействия этих частиц на кристаллическую структуру ПЭ в такой последовательности: SiC>TiC>MoC, что коррелирует со степенью прививки макромолекул ПЭ на поверхности частиц добавок и с содержанием гель-фракции полимера (табл. 2, 3).

Так, максимальное увеличение степени кристалличности (на 11 %) и высоты складки кристаллитов (на 4 нм) происходит в образцах ПЭ, содержащих 0.5 % наноразмерного SiC. По-видимому, действие частиц наноразмерных карбидов в качестве инициаторов кристаллизации ПЭ реализуется только в случае химической прививки макромолекул на поверхности частиц добавок. Инициаторы кристаллизации способствуют образованию более термодинамически рав-

Т а б л и ц а 3

Влияние концентрации наноразмерных карбидов (ϕ) на параметры кристаллической структуры ПЭ

Параметры структуры	Добавка	ϕ , %						
		0	0.2	0.5	1.0	3.0	5.0	7.0
K , %	SiC	54	58	65	64	63	62	61
	TiC	54	57	63	62	61	60	59
	MoC	54	56	61	60	59	59	58
L_{002} , нм	SiC	20.0	23.5	24.0	23.0	23.0	22.5	22.0
	TiC	20.0	22.0	23.0	23.0	22.0	22.0	21.0
	MoC	20.0	22.0	23.0	22.5	22.0	21.5	21.0

П р и м е ч а н и е. K — степень кристалличности, L_{002} — высота складки кристаллитов.

новесной и совершенной кристаллической структуры полимера. Следует также учесть, что наноразмерные частицы SiC соизмеримы с высотой складки кристаллитов ПЭ. Это в значительной мере должно влиять на кинетику и термодинамику кристаллизации полимера и его надмолекулярную структуру. Повышение в полимере содержания гель-фракции — сшитых макромолекул, локализуемых в аморфных областях ПЭ, должно затруднять кристаллизацию термопластичного материала, что и наблюдается при увеличении концентрации наноразмерных карбидов в полимере (табл. 2, 3).

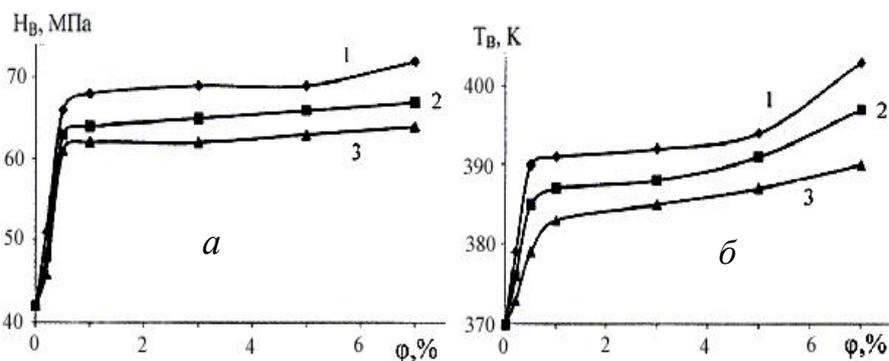
Изменения молекулярной и кристаллической структуры ПЭ, которые произошли при термомеханическом воздействии в присутствии наноразмерных карбидов, нашли свое отражение в изменении твердости и теплостойкости термо-

пластичных материалов (рисунок). Видно, что твердость термопластичных материалов при содержании карбидов до 0.5 % резко возрастает, в особенности для SiC — на 24 МПа, что обусловлено более высокими параметрами кристаллической структуры ПЭ. Дальнейшее увеличение содержания карбидов в полимере до 7 % повышает значение твердости термопластичных материалов незначительно — на 3–6 МПа, несмотря на некоторое понижение параметров кристаллической структуры ПЭ (табл. 3). Такой эффект, вероятнее всего, связан с тем, что при повышении содержания карбидов в полимере в увеличении твердости композиционных материалов сказывается наличие сшитых макромолекул, химически привитых на поверхности наноразмерных частиц, которые концентрируются в аморфных участках кристаллизующегося термопласта. Этот вклад в повышение твердости термопластичных материалов оказывается более значимым, чем некоторое снижение параметров кристаллической структуры ПЭ, так как обусловлен с армирующим влиянием аморфных областей кристаллизующихся полимеров.

Изменение теплостойкости термопластичных материалов в зависимости от содержания наноразмерных карбидов имеет характер, похожий на изменение твердости этих материалов (рисунок). Наиболее эффективно на температуру размягчения ПЭ влияет наноразмерный карбид кремния: введение 0.5 % SiC повышает теплостойкость на 20 К, а в диапазоне 0.5–7.0 % — только на 13 К. Одну и ту же температуру размягчения

390 К можно достичь, введя в ПЭ 0.5 % SiC или 7.0 % MoC. Повышение теплостойкости линейного полиэтилена при введении исследованных наноразмерных карбидов в основном коррелирует с изменением молекулярной и кристаллической структуры полимера.

ВЫВОДЫ. Из приведенных выше данных следует, что введение наноразмерных карбидов кремния, титана и молибдена позволяет изменить



Зависимость твердости по Бринеллю H_B (а) и теплостойкости по Вика T_B (б) от содержания (ϕ) наноразмерных карбидов SiC (1), TiC (2), MoC (3).

молекулярную и кристаллическую структуру типичного термопластичного полимера (линейного полиэтилена) в направлении, необходимом для повышения твердости и теплостойкости композиционных материалов. Максимальное повышение твердости на 30 МПа и теплостойкости на 33 К наблюдается при введении в полимер 7 % SiC. Первичным фактором, определяющим увеличение твердости и теплостойкости термопластичных нанокмозитов, является образование химических связей между компонентами системы: макромолекулы полимера — наноразмерные карбиды. Такие связи возникают под влиянием термомеханического воздействия при введении нанодобавок в расплав полимера. В связи с этим кристаллизация химически привитых макромолекул инициируется при более высокой температуре, чем в исходном ПЭ, и завершается формированием более совершенной кристаллической структуры полимера. При этом образуются также межмолекулярные сшивки и пространственная сетка в полиэтилене. Такие превращения в структуре кристаллизующегося термопласта сопровождаются повышением твердости и теплостойкости композиционных материалов.

Результаты данной работы целесообразно использовать при получении полимерных нанокмозитов на основе кристаллизующихся термопластов для повышения их твердости и теплостойкости.

Национальный транспортный университет
МОН Украины, Киев
Институт природно-технических систем РАН, Сочи

РЕЗЮМЕ. Проведено дослідження структури і властивостей лінійного поліетилену під впливом нанорозмірних карбідів силіцію, титану і молібдену. Встановлено оптимальні концентрації вказаних карбідів для підвищення твердості і теплостійкості нанокмозитів, що кристалізуються. Отримані результати пояснюються з позицій модифікування молекулярної і кристалічної структури полімеру нанорозмірними карбідами.

SUMMARY. It has been conducted the study of structure and properties of linear polyethylene under the influence of nanosized silicon carbide, titanium carbide and molybdenum carbide. The research has determined the optimal concentrations of these carbides for increase of hardness and heat resistance of crystallizing nanocomposites. The results are explained from the point of modifying the molecular and crystalline structure of the polymer by nanosized carbides.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиенко В.П., Сальников В.Г., Ковалева Г.Н. // Энциклопедия инженера-химика. -М.: Наука и технология. -2011. -№ 11. -С. 2—12.
2. Гордиенко В.П., Мустяца О.Н., Ковалева Т.Н., Сальников В.Г. // Там же. -М.: Наука и технология. -2013. -№ 1. -С. 2—10.
3. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. // Там же. -М.: Наука и технология. -2014. -№ 2. -С. 2—10.
4. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. -М.: Химия, 1978.
5. Акутин М.С., Озеров Г.М., Каргин В.А. // Пласт. массы. -1966. -№ 12. -С. 32—33.

Поступила 15.09.2014