

УДК 678.6+541.6

## Модифицирование полимеров нанодисперсными керамическими частицами

В. А. ПОЛУБОЯРОВ<sup>1</sup>, З. А. КОРОТАЕВА<sup>1</sup>, И. А. ПАУЛИ<sup>2</sup>, А. А. ЖДАНОВ<sup>1</sup>, Г. Е. СЕЛЮТИН<sup>3</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: sanych@solid.nsc.ru

<sup>2</sup>Сибирский государственный университет путей сообщения,  
ул. Дуси Ковальчук, 191, Новосибирск 630049 (Россия)<sup>3</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,  
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

### Аннотация

Приведены результаты исследования влияния нанодисперсных керамических порошков на свойства нанокompозитов, изготовленных на основе полиэтилена высокого давления. Показано, что добавление нанодисперсных модификаторов SiC, TiO<sub>2</sub> приводит к измельчению зерна полиэтилена до размеров менее 0.1 мкм. При этом наблюдается увеличение плотности и износостойкости полиэтилена, а также уменьшение газопроницаемости (в 1.5 раза) и паропроницаемости (в 1.7 раза).

**Ключевые слова:** полимерные нанокompозиты, нанодисперсные керамические порошки, модифицирование, упрочнение, приповерхностная фаза, рентгенофазовый анализ, кристалличность

### ВВЕДЕНИЕ

Для расширения спектра свойств пластических масс уже длительное время используется метод наполнения их неорганическими материалами [1]. Один из перспективных способов модифицирования полимеров – использование механически активированных керамических порошков.

Выделим основные факторы, обуславливающие структурирующую активность нанодисперсных порошков (НДП), для установления закономерностей направленного модифицирования материалов.

Присутствие дисперсной фазы в объеме полимера создает условия для его упрочнения, оказывая влияние на динамику дислокаций. В данном случае такой материал можно рассматривать как дисперсно-упрочненный композит. Рассмотрим механизм упрочнения композитов, армированных дисперсными частицами. Под действием приложенного напря-

жения источники дислокаций образуют дислокационные петли, окружающие частицы. Число петель дислокаций  $n$  зависит от расстояния между частицами:

$$n = l_p \sigma / G_m |b^{-\rightarrow}| \quad (1)$$

где  $l_p$  – расстояние между частицами;  $\sigma$  – приложенное напряжение;  $G_m$  – модуль сдвига материала матрицы;  $b^{-\rightarrow}$  – вектор Бюргерса дислокации. Напряжение сдвига, действующего на частицу, определяется как

$$t = l_p \sigma^2 / G_m |b^{-\rightarrow}| \quad (2)$$

а предел текучести материала, упрочненного частицами ( $\sigma_T$ ), как

$$\sigma_T = (G_p G_m |b^{-\rightarrow}| / l_p C)^{0.5} \quad (3)$$

где  $G_p$  – модуль сдвига материала частицы;  $C$  – постоянная, характеризующая тип материала [2].

Итак, при модифицировании дисперсными частицами может быть достигнуто упрочнение композита – повышение предела текучести. При этом модуль сдвига материала частицы  $G_p$  по величине должен превосхо-

дуть модуль сдвига материала матрицы  $G_m$ , иначе упрочнения не произойдет. Если частица не смочена материалом, то между материалом и частицей будет находиться пузырь с модулем сдвига, равным нулю. Согласно уравнению (3), в этом случае предел текучести равен нулю, и материал разупрочняется. Следовательно, для упрочнения материалов дисперсными частицами необходимо, чтобы частицы смачивались материалом [3]. В противном случае они будут выступать в качестве дефектов структуры, ухудшая свойства материала.

Известны две модели, определяющие эффективность смачивания НДП. Первая связана с понижением поверхностного натяжения на границе “зародыш – расплав” под действием кривизны (размера наночастиц) [4]. Вторая модель основана на понижении поверхностного натяжения на границе “зародыш – расплав” под действием электрического поля [5].

Причинами возникновения поля может быть так называемое электроконтактное взаимодействие, а также различные дефекты структуры механохимически обработанных порошков: заряды на поверхности частиц, сквозные нанопоры, которые служат повышенными каналами проводимости, ион-радикалы и т. д. За основу взята модель У. Тиллера, в которой анализируются особенности электрического поля, связанные со свойствами частиц. Он оценил электростатический вклад для параметра смачивания подложки расплавом. При тесном контакте двух сред возникает разность потенциалов, равная разности уровней Ферми. В результате формируются два слоя электрических зарядов противоположного знака, расположенных по разным сторонам фазовой границы. Таким образом, граница раздела оказывается помещенной в некоторый эффективный конденсатор. Удельная энергия данного конденсатора рассматривалась У. Тиллером как отрицательный вклад в поверхностное натяжение.

Для смачиваемости вводимых в материал частиц можно также покрыть их поверхность веществами, совместимыми с самим материалом.

Из изложенного выше следует, что ультрадисперсные частицы, вводимые в материал с целью его модификации, должны быть либо очень малы, либо заряжены, либо их

поверхность должна быть покрыта веществами, совместимыми с самим материалом.

Авторы работы [6] определяли минимальный размер частиц ультрадисперсных порошков (УДП), обеспечивающий возможность их смачивания любым материалом. Ими установлено, что в случае, когда поверхностная энергия частицы равна ее теплоте плавления, минимальный размер частицы составляет 1 нм. Но частицы таких размеров в изолированном состоянии не могут быть твердыми и при попадании на любой материал смачиваются им, а энергия этого взаимодействия превышает энергию химических связей. Таким образом, данный механизм может быть реализован при условии, что размер частиц УДП находится в пределах 1–3 нм.

Средний размер частиц, например карборунда (SiC), после механохимической обработки составляет порядка 50 нм, но результат модификации при этом не хуже. Это связано с тем, что при механохимической обработке карборунда происходит разрыв химических связей, и в объеме его частиц накапливается заряд. Эти заряженные частицы, согласно теории У. Тиллера, хорошо смачиваются полимерами, образуя новую приповерхностную фазу поляризованного полимера.

В случае, когда механохимическая обработка не позволяет стабилизировать заряды в объеме частиц (например, при обработке карбоната кальция), их поверхность необходимо покрывать веществом, совместимым с материалом, в который они вводятся. Так, при совместной механохимической обработке карбоната кальция с полимером удастся полностью плакировать поверхность частиц карбоната кальция. Далее эти плакированные полимером частицы можно использовать для модифицирования полимера.

Для сплавов с малым размером частиц расчет по формуле (3) становится неверным. В этом случае напряжение сдвига, действующее на дисперсные частицы сферической формы размером  $d$ , определяется соотношением  $\tau = 2nG_m|b^{-1}|/d$ , а предел текучести сплава обратно пропорционален размеру частиц:  $\sigma_T = 2G_m|b^{-1}|/d$  (4) Здесь частицы препятствуют движению дислокаций, т. е. дислокационная петля велика по сравнению с расстоянием между частицами.

Таким образом, предел текучести дисперсно-упрочненных сплавов, содержащих крупные частицы (размеры частиц более 0.1 мкм), зависит от прочности как матрицы, так и вещества частиц. А при малых размерах частиц прочность сплава прямо пропорциональна модулю сдвига матрицы и обратно пропорциональна размеру частиц (размеры частиц 0.001–0.03 мкм) и не зависит от материала частиц.

Впервые полимерные нанокомпозиты (ПНК) на основе слоистого силиката монтмориллонита и нейлона-6 получили в начале 1990-х годов исследователи из Японии [7, 8]. Модуль упругости и прочность разработанных ПНК в 1.7 и 1.4 раза соответственно превышали аналогичные характеристики исходного нейлона-6. Столь существенное улучшение механических свойств сопровождалось уменьшением коэффициента теплового расширения в 1.5 раза и повышением температуры размягчения с 65 до 152 °С. При этом содержание монтмориллонита составляло всего 4.7 мас. %. Полученный материал значительно легче по сравнению с традиционно используемыми композитами с аналогичным комплексом механических и теплофизических характеристик, в которых содержание неорганической компоненты обычно находится на уровне 20–30 мас. %. Эти же авторы обнаружили, что введение глинистых минералов в полимер приводит к значительному уменьшению коэффициента диффузии различных газов в полимерной матрице [9].

Модуль сдвига полимера всегда меньше модуля сдвига керамики, что обеспечивает повышение предела текучести при модифицировании полимеров частицами керамики. Однако из формулы (3) следует, что предел текучести можно повысить за счет уменьшения расстояния между частицами керамики. Это достигается увеличением количества керамических частиц (т. е. количества керамики) или уменьшением размеров частиц при той же массе керамики. Так как количество частиц из одного и того же объема возрастает в 1000 раз, то при уменьшении размера частиц в 10 раз расстояние между частицами также уменьшится в 1000 раз. В настоящее время используются “мастербатчи” с размером керамических частиц порядка 1 мкм, переход в нанобласть (размеры частиц меньше 0.1 мкм) дол-

жен привести к повышению предела текучести композита при существенно меньшей концентрации керамических частиц.

Механохимический способ получения “мастербатчей” наиболее пригоден для этих целей, так как позволяет одновременно получать нанодисперсные керамические порошки, плакировать их для увеличения смачиваемости и в результате диспергирования увеличивать смачиваемость частиц за счет появления зарядов на частицах [10].

Цель настоящей работы – исследование влияния нанодисперсных керамических порошков на свойства нанокомпозитов, изготовленных на основе полиэтилена высокого давления.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применялись следующие материалы: 1) полиэтилены высокого давления марок ПЭВД 15803-020 и LLDPE 6101 RQ (ПЭВД и РЕ соответственно); 2) карборунд SiC с удельной поверхностью 6–7 м<sup>2</sup>/г и размером частиц 2000–100 нм, полученный механохимической обработкой (МО) в центробежно-планетарных мельницах (образец М2–SiC: время обработки в АГО-3 1 мин; образец М3–SiC: время обработки в АГО-3 5 мин); 3) оксид титана марки R-FC5 для пластмасс с размером частиц 0.18 мкм,  $S_{уд} = 6.84 \text{ м}^2/\text{г}$ ; 4) SiO<sub>2</sub> марки Росил-175, ТУ 2168-038-00204872-2001,  $S_{уд} = 155 \text{ м}^2/\text{г}$ ; 5) CaCO<sub>3</sub> марки РМ-1Т,  $S_{уд} = 441 \text{ м}^2/\text{г}$ ; 6) Na-монтмориллонит (бентонит), ГОСТ 28177-89, марки П1Т1,  $S_{уд} = 17.36 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Порошки полимеров смешивали с порошками модификаторов, затем из этой массы методом горячего прессования и экструзии изготавливали образцы модифицированного полиэтилена.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные по влиянию добавок на показатель истирания композиций ПЭВД (ГОСТ 11012-69). Видно, что увеличение количества введенного модификатора приводит к монотонному увеличению износостойкости.

Как следует из данных электронно-микроскопического исследования образцов исход-

ТАБЛИЦА 1

Влияние модификаторов на показатель истирания композиций ПЭВД

Образцы	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Показатель истирания, мм <sup>3</sup> /м
ПЭВД (исх.)	0.9164	1.12
ПЭВД + 1 % М2	0.926	0.85
ПЭВД + 4 % М2	0.939	0.84
ПЭВД + 7 % М2	0.964	0.78
ПЭВД + 10 % М2	0.985	0.72
ПЭВД + 15 % М2	1.017	0.55
ПЭВД + 20 % М2	1.064	0.45
ПЭВД + 1 % М3	0.924	1.37
ПЭВД + 4 % М3	0.935	1.18
ПЭВД + 7 % М3	0.966	0.98
ПЭВД + 10 % М3	0.987	0.80
ПЭВД + 15 % М3	1.019	0.62
ПЭВД + 20 % М3	1.065	0.59

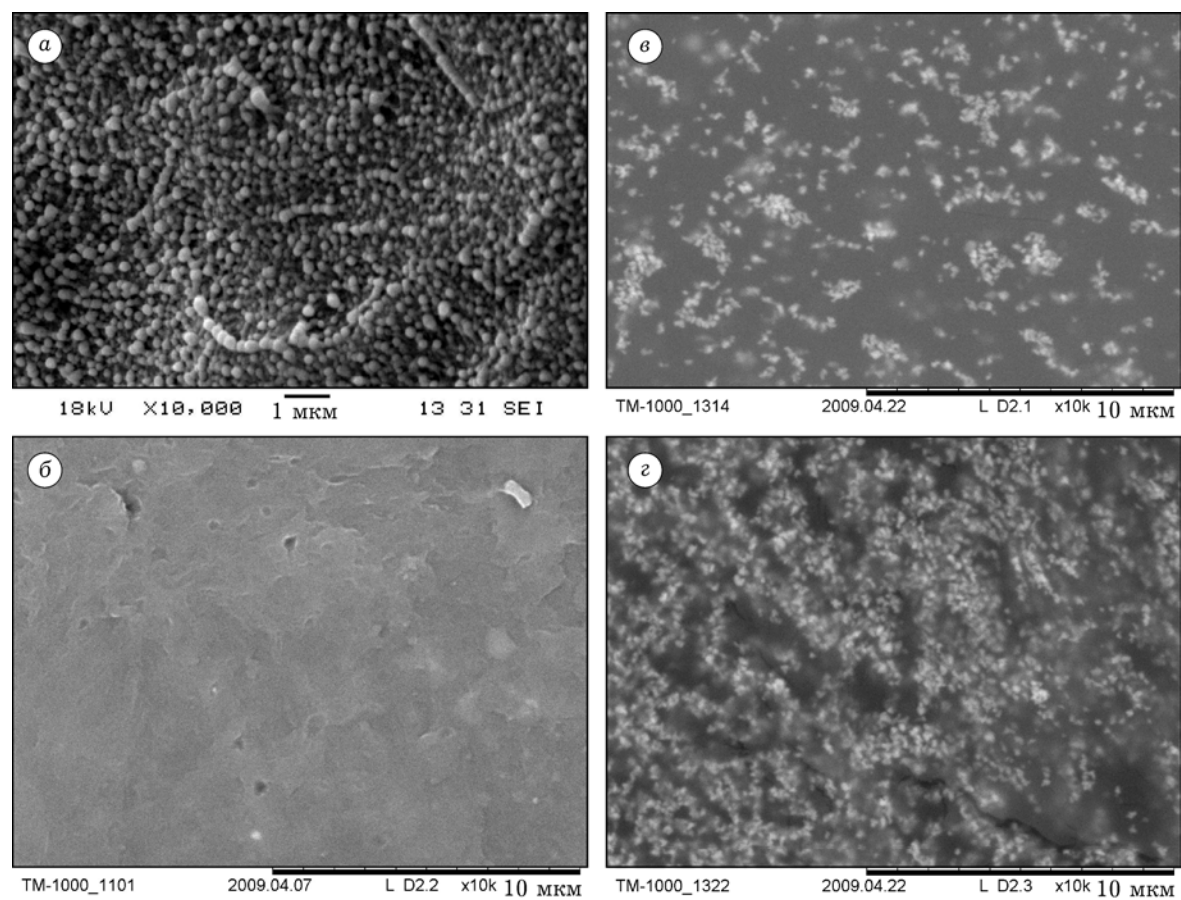


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки образцов полиэтилена марки РЕ: а – исходный (немодифицированный), полученный экструзией; б–г – полученный термическим прессованием: б – исходный, в, г – после модифицирования керамическими нанопорошками 5 и 50 %  $\text{TiO}_2$  соответственно.

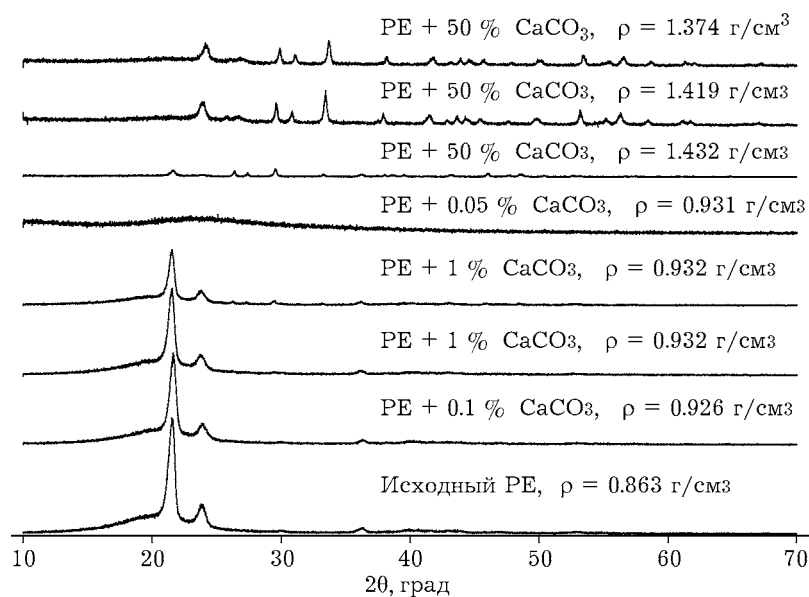


Рис. 2. Рентгенограммы исходного и модифицированных образцов полиэтилена PE.

ного (немодифицированного) полиэтилена PE, полученного экструзией (рис. 1, а), размер зерна составляет порядка 0.3 мкм. Термическое прессование исходного (немодифицированного) полиэтилена (см. рис. 1, б) приводит к увеличению размера зерна почти на порядок. Термическое прессование после модифицирования керамическими нанопорошками 5 и 50 %  $\text{TiO}_2$  (см. рис. 1, в, г) сопровождается измельчением зерна PE до размера на уровне 0.1 мкм.

Измельчением зерна полимера можно объяснить повышение его износостойкости.

При этом кислородопроницаемость полиэтилена снижается в 1.5 раза, а паропроницаемость – в 1.7 раза. С измельчением зерна, по-видимому, связано и увеличение плотности полимера при введении в него добавок керамических наночастиц даже в сотых долях процента (табл. 2).

Из данных рентгенофазового анализа (РФА) следует (рис. 2), что введение керамических нанопорошков в полимер PE приводит к уменьшению его кристалличности. Если же гомогенно перемешать нанопорошок с полимером, то даже сотых долей процента нанопорошка дос-

ТАБЛИЦА 2

Плотность модифицированных образцов полиэтилена PE (плотность исходного образца 0.863 г/см<sup>3</sup>)

Модификатор	Количество, %	Время обработки в АГО-3, с	Плотность, г/см <sup>3</sup>
$\text{TiO}_2$	25	20	1.05
$\text{TiO}_2$	5	20	0.966
$\text{TiO}_2$	1	20	0.937
$\text{TiO}_2$	0.01	20	0.927
$\text{SiO}_2$	10	20	0.980
$\text{SiO}_2$	5	20	0.952
$\text{SiO}_2$	1	20	0.956
$\text{SiO}_2$	0.01	20	0.929
$\text{CaCO}_3$	5	20	0.957
Na-монтмориллонит (бентонит)	5	20	0.950

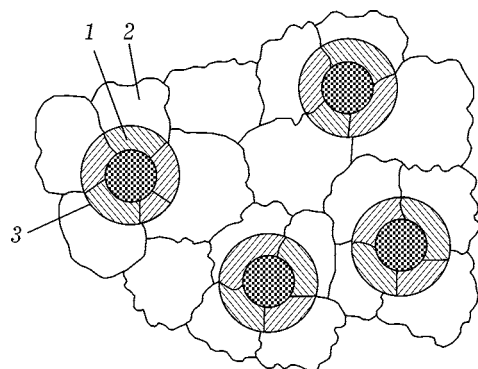


Рис. 3. Схема формирования структуры полимера при его наполнении модифицирующими керамическими частицами: 1 – частица модификатора; 2 – частица полимера; 3 – поверхностный слой полимера на границе с модифицирующей частицей.

таточно для того, чтобы продукт утратил кристаллическую структуру.

Изменение кристалличности полимера при введении в него керамических частиц связа-

но с появлением приповерхностной фазы вокруг частиц (рис. 3). О появлении новой фазы убедительно свидетельствуют данные ДТА для полиэтилена ПЭВД (рис. 4). Видно, что для исходного образца ПЭВД наблюдается тепловой эффект при температуре 140 °С (см. рис. 4, а). Разложение ПЭВД начинается при 460 °С. После введения в ПЭВД ультрадисперсных порошков неорганических модификаторов (7 % SiC) наблюдаются дополнительный тепловой эффект в районе 400 °С (см. рис. 4, б), что и доказывает появление новой аморфной фазы с повышенной термической устойчивостью.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, модифицирование полиэтилена наночастицами приводит к измельчению зерна полимера, как и в случае моди-

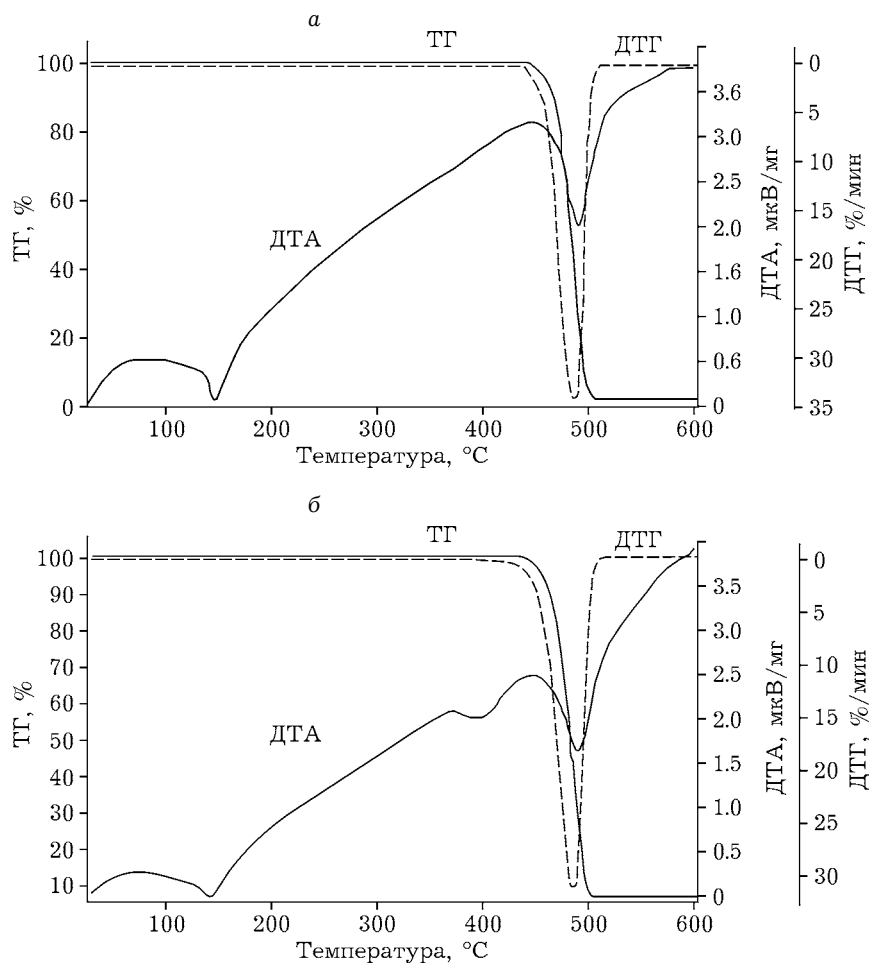


Рис. 4. ДТА образцов полиэтилена ПЭВД: а – исходный, б – модифицированный (7 % SiC).

фицирования металлов наночастицами. Обнаружено, что при модифицировании полиэтилена наночастицами образуется новая приповерхностная фаза полимера и разрушается его кристаллическая структура. При модифицировании полиэтилена карбидом кремния (время обработки в АГО-3 3 мин) в количестве 1–20 % износостойкость полиэтилена увеличивается в 1.3–2.5 раза, а при модифицировании карбидом кремния в количестве 7–20 % (время обработки в АГО-3 5 мин) износостойкость повышается в 1.14–1.9 раза. Кислородопроницаемость уменьшается в 1.5 раза, паропроницаемость в 1.7 раза для полиэтилена с добавкой  $TiO_2$  в количестве 5–50 %. Улучшение барьерных свойств полимеров (газопроницаемости) особенно важно применительно к упаковочным материалам.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ениколопов Н. С. // Журн. Всесоюз. хим. об-ва. 1978. Т. 23. С. 243–245.
- 2 Миркин Л. И. Физические основы прочности и пластичности. Введение в теорию дислокаций. М.: Изд-во МГУ, 1968. 538 с.
- 3 Сабуров В. П., Черепанов А. Н., Жуков М. Ф., Галевский Г. В., Крушенко Г. Г., Борисов В. Т. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов. Новосибирск: Наука, 1995. 384 с.
- 4 Калинина А. П., Черепанов А. Н., Полубояров В. А., Коротаева З. А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75, № 2. С. 275–281.
- 5 Tiller W. A., Takahashi T. R. // Acta Metallurgica. 1969. Vol. 17, No. 4. P. 483–496.
- 6 Бацанов С. С., Бокарев В. П. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1980. Т. 16, № 9. С. 1650–1652.
- 7 Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. // J. Polym. Sci., Part A. 1993. Vol. 31. P. 983–986.
- 8 Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. // J. Polym. Sci., Part A. 1993. Vol. 31. P. 1755–1758.
- 9 Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. // J. Polym. Sci., Part A. 1993. Vol. 31. P. 2493–2498.
- 10 Андриюшкова О. В., Полубояров В. А., Паули И. А., Коротаева З. А. Механохимия создания материалов с заданными свойствами. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2007. 361 с.

