ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 4 (2004) С. 786-791

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 4 (2004) P. 786-791

УДК 678. 046

ISSN 1729-4428

О.О. Сап'яненко, П.П. Горбик, Л.С. Дзюбенко, Є.М. Пахлов , О.О. Чуйко

Композиції на основі поліетилену. Вплив природи поверхні пірогенного кремнезему на процеси плавлення та кристалізації

Інститут хімії поверхні Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, м. Київ, 1703164, Україна, E-mail: sap_miha@ua.fm

Показано, що модифікування поверхні частинок поліетилену надвисокої молекулярної маси гідроксильними та карбоксильними групами призводить до зміни параметрів процесів плавлення та кристалізації у граничних шарах за умови формування композиту спіканням. Присутність гідроксильованого пірогенного кремнезему в композиції викликає зростання температури початку плавлення на 3˚С та плавлення – на 2˚С в порівнянні з ненаповненим поліетиленом надвисокої молекулярної маси. Разом з тим, наявність гідроксильованого кремнезему не впливає на температуру початку кристалізації, але призводить до зростання інтенсивності піку, що відповідає кристалізації полімеру в граничних шарах композиту. Це пов'язано із зростанням частки макромолекул, що кристалізуються в граничних шарах композиту. Модифікування кремнезему прищепленням до його поверхні октильних груп викликає пониження температури початку кристалізації поліетилену надвисокої молекулярної маси на 4˚С та кристалізації – на 2–9˚С в композитах на його основі. Цей ефект пояснюється послабленням взаємодії між полярними групами та пластифікувальним впливом прищепленого октильного ланцюжка на формування кристалічної структури в граничних шарах композиту.

Ключові слова: поліетилен, композиції, кремнезем, поверхня, модифікування, плавлення, кристалізація.

Стаття поступила до редакції 19.09.2004; прийнята до друку 10.11.2004.

Одним з методів регулювання структури та властивостей матеріалів на основі полімерів, що кристалізуються, є введення в них твердих високодисперсних добавок [1, 2]. Їхній вплив визначається здатністю частинок твердої добавки за низьких концентрацій до зародкоутворення за умови кристалізації системи з розтопу та формування в полімерній композиції власної просторової сітки за високого вмісту твердої добавки. Серед факторів, що визначають властивості композиційних матеріалів, важливого значення надається природі взаємодії макромолекул з поверхнею твердих частинок. Зусилля дослідників в останні десятиріччя спрямовані, в основному, на модифікування і спеціальну обробку поверхні відомих наповнювачів з метою підвищення адгезії до них полімерних речовин та більш рівномірного розподілу наповнювача в полімерній матриці. Для підвищення міцності полімерних композитів при введенні полярних наповнювачів застосовують також модифікування полімерної матриці прищепленням функціональних груп [3].

Поліетилен надвисокої молекулярної маси (ПЕНВМ), молекулярна маса $0{,}6\text{-}7{,}0\cdot10^6$, є унікальним матеріалом в порівнянні зі звичайними типами поліетилену. Він вирізняється стійкістю до стирання та ударних навантажень, високою хімічною стійкістю. Проте процеси плавлення та кристалізації і особливості сформованої структури ПЕНВМ та композитів на його основі недостатньо вивчені.

Мета даної роботи – вивчення впливу природи поверхні високодисперсного кремнезему на процеси плавлення та кристалізації композицій на основі ПЕНВМ з модифікованою полярними групами поверхнею частинок.

Для дослідження використовували ПЕНВМ фірми Aldrich у вигляді порошку з розміром частинок 45 мкм. Поверхня частинок полімеру модифікована карбоксильними та гідроксильними групами. Для порівняння використовували поліетилен високої густини (ПЕВГ).

Як тверду високодисперсну добавку вводили пірогенний кремнезем ДК-100 з питомою поверхнею 10^9 м^2/г виробництва Калуського експериментального заводу ІХП НАН України та модифікований прищепленням октильних груп кремнезем. Модифікований кремнезем одержували шляхом парофазної обробки ДК-100 октилтриетоксисиланом (ОТЕС) фірми Aldrich. Вміст модифікатора в реакційній суміші складав 7 мас.%. Композиції полімеру з дисперсними добавками одержували суміщенням компонентів через етиловий спирт за умови перемішування суспензії протягом 20 хв з наступним висушуванням останньої на повітрі за

температури 80°С протягом 90 хв.

Зразки пресували за температури 200°С та тиску 30 МПа протягом 5 хв з наступним охолодженням на повітрі зі швидкістю 9°С/хв. Товщина зразків складала 1 мм, діаметр – 80 мм.

Криві ДТА, ТГ та ДТГ реєстрували на дериватографі Q-1500 D фірми МОМ, Будапешт. Використовували платинові тиглі, як еталон брали Al_2O_3. Зразки подрібнювали, досліджувана проба складала 200 мг. Термограми процесу плавлення реєстрували за швидкості нагрівання 5˚С /хв в інтервалі температур від кімнатної до 185°С, а потім записували криві кристалізації за швидкості охолодження 1,5 град/хв. З термограм визначали температури початку плавлення, плавлення, а також температури початку кристалізації, кристалізації, як це наведено в [4]. Точність визначення температур плавлення та кристалізації складала 2°С.

За відомою методикою [5] визначали ентальпію плавлення. Для її розрахунку проводили калібрування площі піків за бензойною кислотою, ентальпія плавлення якої складає 33,9 кал/г [6].

Ступінь кристалічності (α, %) розраховували, виходячи з ентальпії плавлення повністю закристалізованого полімеру за рівнянням:

$$\alpha=\Delta H/\Delta H_{кр}\cdot 100,$$

де $\Delta H_{кр}$ – теплота плавлення повністю кристалічного полімеру, яка складає для ПЕ 68,5 кал/г; ΔН – теплота плавлення даного зразка.

Для визначення можливої взаємодії між функціональними групами в ненаповненому полімері та в композиціях з гідроксильованою або модифікованою поверхнею пірогенного кремнезему використовували метод ІЧ спектроскопії. Реєстрацію ІЧ спектрів поглинання здійснювали за допомогою спектрофотометра "Спекорд М-80".

На рис. 1 наведено термограми процесів плавлення та кристалізації досліджуваних систем. Для порівняння наведено також відповідні термограми для зразків ПЕВГ, одержаних за аналогічних умов. Як видно, для останнього пік кристалізації близький до симетричного, а температура кристалізації складає 112˚С. В той же час для ПЕНВМ пік кристалізації асиметричний:

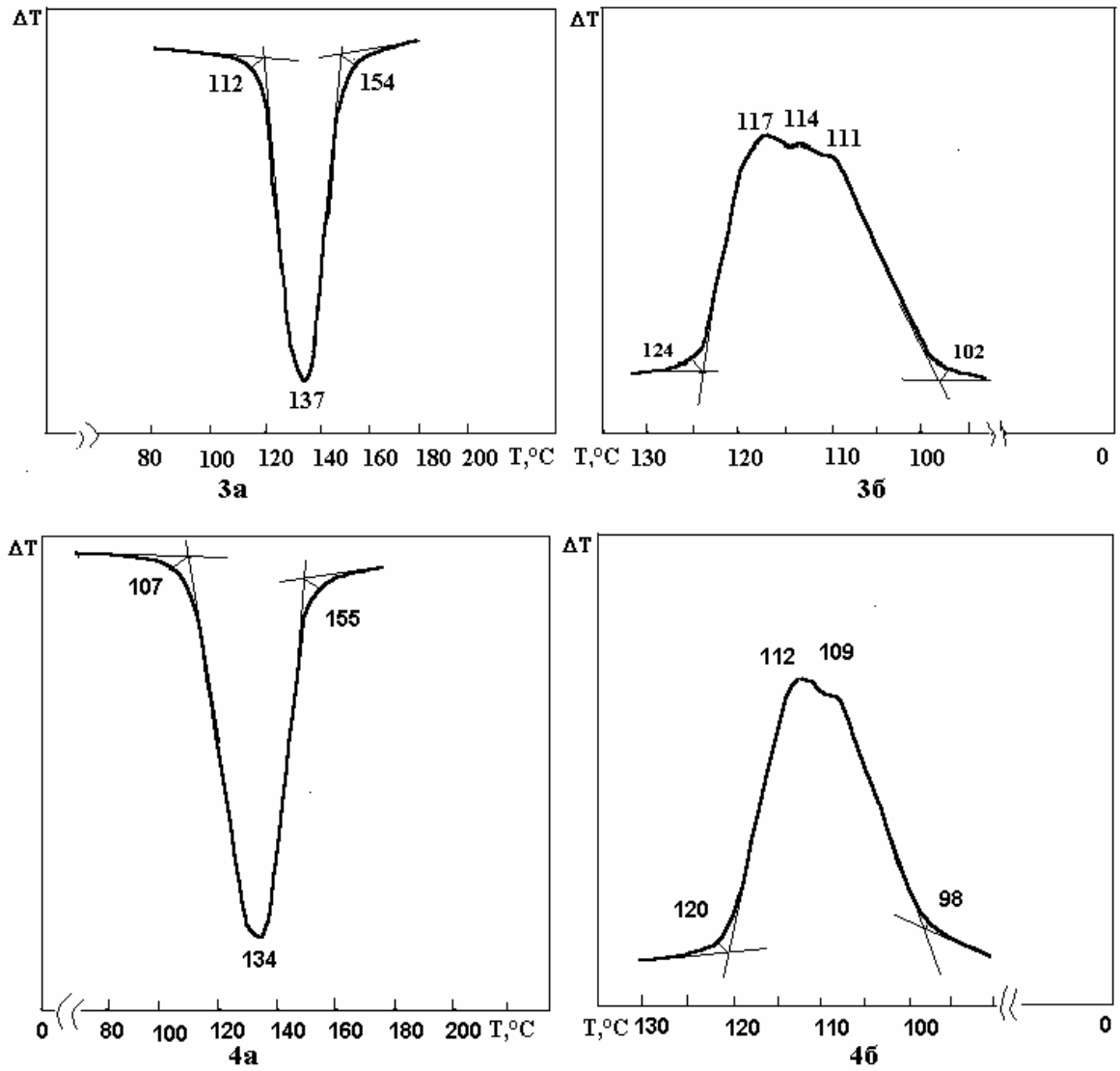
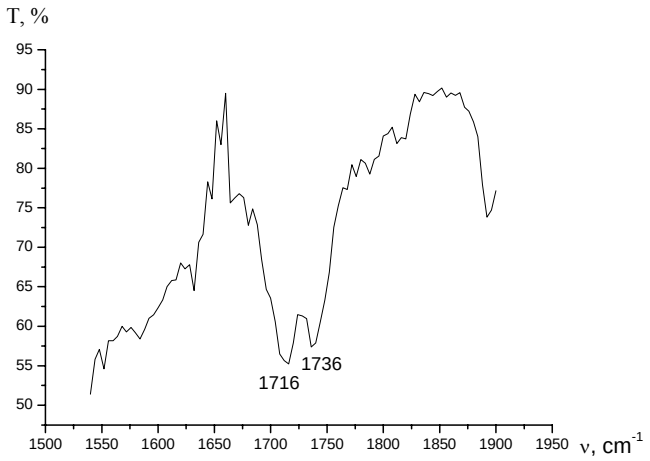
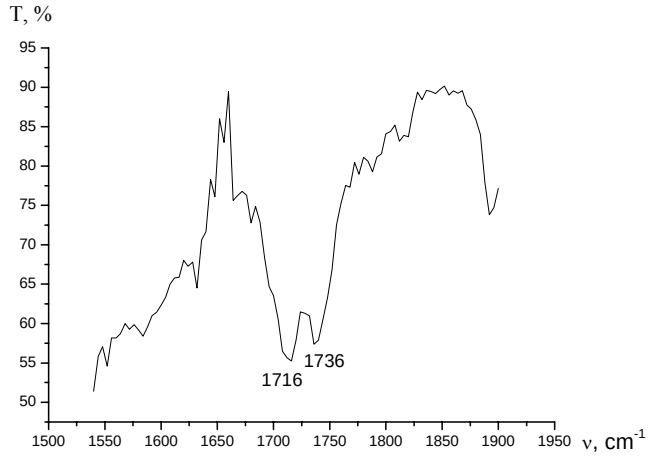


Рис. 1. Криві ДТА для ПЕНВМ та композицій на його основі: а – плавлення, б – кристалізації: 1 – ПЕВГ; 2 – ПЕНВМ; 3 – ПЕНВМ +1 мас. % ДК-100; 4 – ПЕНВМ + 1 мас. % ДК-100 (ОТЕС).

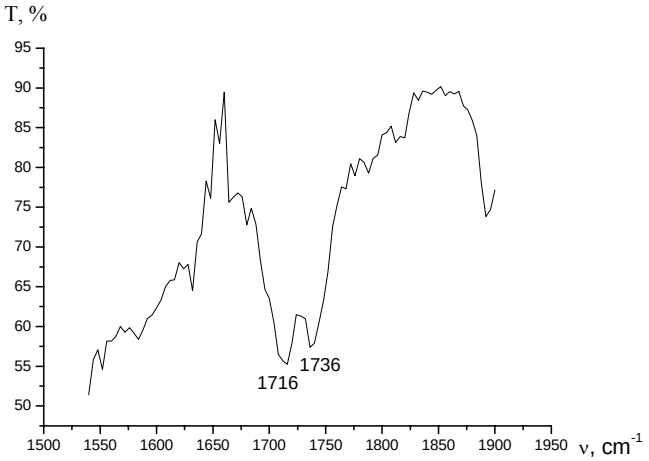


а)

б)



в)



г)

д)

Рис. 2. ІЧ – спектри зразків:
а – плівки ПЕНВМ;
б – таблетки кремнезему ДК-100;
в – таблетки модифікованого кремнезему ДК-100 (ОТЕС);
г – композитної плівки ПЕНВМ+1 мас.% ДК-100;
д – композитної плівки ПЕНВМ+1 мас.% ДК-100 (ОТЕС).

основний максимум припадає на 114˚С, а з боку високих температур спостерігається плече за більш високої температури – 118˚С. В бік високих температур (від 117˚С до 124˚С) зсувається також температура початку процесу кристалізації. Для ПЕНВМ, що містить 1 мас.% ДК-100, спостерігається вже три піки кристалізації: за 117˚С, 114˚С та 111˚С. Для композиції з 1 мас.% модифікованого аеросилу початок процесу кристалізації зсувається в бік низьких температур на 4˚С. На кривій кристалізації виділяється два максимуми: основний за 112˚С і дещо слабший - за 109˚С.

Піки плавлення ПЕВГ, ПЕНВМ та композитів на основі останнього з гідроксильованим та модифікованим пірогенним кремнеземом мають схожий вигляд. Відмінності полягають у зростанні

Таблиця

Ступінь кристалічності ПЕНВМ та композитів на його основі

№ п/п	Добавка	Концентрація добавки, мас.%	Ступінь кристалічності, α, %
1	не містить	0	41
2	ДК-100	0,75	41
3	ДК-100 (ОТЕС)	0,75	42
4	ДК-100	1,0	38
5	ДК-100 (ОТЕС)	1,0	39
6	ДК-100	2,5	40
7	ДК-100 (ОТЕС)	2,5	39
8	ДК-100	8,3	36
9	ДК-100 (ОТЕС)	8,3	37

температури початку плавлення та плавлення полімера за присутності кремнезему з гідроксильованою поверхнею та деякому пониженні останніх характеристик для композитів з модифікованим кремнеземом. Розрахований за термограмами процесу плавлення ступінь кристалічності ПЕНВМ (таблиця) від введення пірогенного кремнезему з різною природою поверхні змінюється несуттєво за невисокого вмісту дисперсних добавок і дещо понижується за високої концентрації останніх.

На рис. 2 наведено ІЧ спектри поглинання плівок ПЕНВМ, кремнезему ДК-100, кремнезему з прищепленими до поверхні октильними групами та відповідних полімерних композитних плівок.

Як видно з рисунків, в спектрі поглинання плівки ПЕНВМ (рис. 2, а) присутні смуги поглинання за 1716 та 1736 см$^{-1}$. Ці смуги поглинання слід віднести до валентних коливань зв'язку в карбонільній групі прищеплених фрагментів модифікатора поверхні частинок ПЕНВМ. Згідно з літературними даними [7], смуга поглинання за 1736 см$^{-1}$ відповідає валентним коливанням зв'язку вільної карбонільної групи, а смуга поглинання за 1716 см$^{-1}$ відноситься до карбонільної групи, яка приймає участь в утворенні водневого зв'язку. Отже у сформованій плівці ПЕНВМ карбонільні групи модифікатора знаходяться як у вільному, так і в зв'язаному стані.

З ІЧ спектру ДК-100 (рис. 2, б) випливає, що на поверхні частинок пірогенного кремнезему присутні вільні силанольні групи (вузька інтенсивна смуга поглинання за 3748 см$^{-1}$, що відповідає валентним коливанням О–Н зв'язку). Для модифікованого аеросилу (рис. 2, в) відсутня смуга поглинання за 3748 см$^{-1}$, натомість має місце група смуг поглинання в області 2850–2990 см$^{-1}$ (валентні коливання С–Н алкільного радикала), що може вказувати на те, що вільні силанольні групи поверхні пірогенного кремнезему, в основному, прореагували з модифікатором.

Для плівки, що містить 1 мас.% гідроксильованого кремнезему (рис. 2, г), суттєво змінився вигляд спектрів поглинання в області валентних коливань карбонільної групи в порівнянні з плівкою ПЕНВМ: смуга 1736 см$^{-1}$ (вільні карбонільні групи) проявляється лише у вигляді плеча. Для плівки, що містить 1 мас.% модифікованого кремнезему (рис. 2, д), остання проявляється більш чітко. Зіставлення співвідношень інтегральних інтенсивностей смуг поглинання вільних і зв'язаних водневим зв'язком карбонільних груп показало, що воно найменше для композитної плівки ПЕНВМ з гідроксильованим кремнеземом, вище для плівки з октильованим кремнеземом і найвище для ненаповненого ПЕНВМ. З цих даних випливає, що для композиту з модифікованим кремнеземом менша частка карбонільних груп модифікованої поверхні ПЕНВМ бере участь в утворенні водневого зв'язку. Отже, ймовірно, що в процесі формування композитної плівки додаткові водневі зв'язки за участю карбонільних груп модифікатора поверхні частинок полімеру утворюються також з силанольними групами поверхні твердої добавки.

Слід зазначити, що за даними фірми Aldrich, ПЕНВМ являє собою порошок з діаметром частинок, переважно, 45 мкм, поверхня яких модифікована карбоксильними та гідроксильними групами. Оскільки особливістю ПЕНВМ є те, що за нагрівання до температури, вищої за температуру плавлення, полімер не переходить у в'язко-текучий стан, то структура одержаних за даних умов зразків матиме відмінності від структури аналогічних для звичайного ПЕ. Вірогідно, що основну частку маси зразка будуть складати сферичні ядра немодифікованого ПЕНВМ, і незначну частку маси – оболонки ядер – граничні шари, формування яких відбувалось в умовах взаємодії прищеплених до поверхні полярних груп (карбоксильних та гідроксильних) контактуючих частинок полімеру. Зіставивши дані ДТА для ПЕВГ та ПЕНВМ та ІЧ спектроскопії, правомірно віднести основний пік кривої ДТА процесу кристалізації до кристалізації ядер частинок, а максимум у вигляді плеча зі сторони високих температур – до кристалізації полімеру в граничних шарах контактуючих частинок, де має місце взаємодія між полярними групами з утворенням водневих зв'язків, що й призводить до підвищення температури початку кристалізації в них у порівнянні з ПЕВГ.

В композитних плівках ПЕНВМ за присутності високодисперсного пірогенного кремнезему з гідроксильованою поверхнею, як випливає з даних ІЧ спектроскопії, ймовірна взаємодія між полярними

групами модифікатора поверхні полімерних частинок та гідроксильними групами поверхні частинок пірогенного кремнезему. Виходячи із співвідношення розмірів частинок полімеру та первинних частинок і агрегатів пірогенного кремнезему, можна вважати, що структура граничних шарів композиту відрізняється від структури ненаповненого ПЕНВМ: в умовах спікання граничні шари композитів можуть мати більшу товщину, і більша частка відрізків макромолекул поліетилену буде кристалізуватись в умовах взаємодії між полярними групами, на що і вказує зростання інтенсивності першого піка на кривій ДТА (рис. 1, б). Взаємодія між полярними групами в граничних шарах може призвести до обмежень конформаційних переходів макромолекул, тобто до підвищення жорсткості останніх, що й проявляється в підвищенні температури кристалізації ПЕНВМ. Оскільки процес кристалізації в граничних шарах композитів з гідроксильованим кремнеземом відбувається за більш високої температури, то слід очікувати формування більш досконалої кристалічної структури, на що вказує деяке зростання температури плавлення композитів [1]. Присутність високодисперсного кремнезему з прищепленими до поверхні октильними ланцюжками також не впливає на температуру головного піка кривої кристалізації, який відноситься до кристалізації основної, немодифікованої, частини полімеру (ядер частинок). В той же час модифікування поверхні кремнезему призводить до пониження температури початку кристалізації та кристалізації оболонки полімерних частинок – граничних шарів, на які поширюється дія прищепленого октильного ланцюжка. Як випливає з даних ІЧ спектроскопії, взаємодія між полярними групами в граничних шарах композиції послаблена внаслідок суттєвого зменшення кількості гідроксильних груп поверхні кремнезему в результаті її модифікування ОТЕС. Крім цього, вірогідний пластифікувальний вплив прищепленого октильного ланцюжка, що й проявляється в пониженні температури початку кристалізації та появі додаткового піка на кривій кристалізації у вигляді плеча з боку низьких температур. Оскільки граничні шари в полімерній композиції складають невелику частку, то на кристалізацію та плавлення ядра полімерної частинки цей вплив поширюється мало, і тому загалом, присутність кремнезему не справляє помітного впливу на сумарний показник – ступінь кристалічності полімеру. Вплив природи поверхні кремнезему виявляється у зміні параметрів процесів плавлення та кристалізації ПЕНВМ в граничних шарах, що ми пов'язуємо з особливостями формування їхньої структури в умовах взаємодії функціональних груп на границі поділу полімер – тверда добавка.

Отже, проведені дослідження показали, що хімічна природа поверхні поліетилену надвисокої молекулярної маси та високодисперсного кремнезему суттєво впливають на формування кристалічної структури граничних шарів полімерних композитів. Дані роботи можуть бути використані для створення перспективних композитів, які знайдуть застосування для виготовлення зносостійких покрить та деталей в машинобудуванні.

Дзюбенко Л.С. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Сап'яненко О.О. – аспірант;
Горбик П.П. – доктор фізико-математичних наук, заступник директора Інституту хімії поверхні НАН України;
Пахлов Є.М. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Чуйко О.О. – доктор хімічних наук, академік НАН України, директор Інституту хімії поверхні НАН України.

[1] Соломко В.П. *Наполненные кристаллизующиеся полимеры*. Наукова думка, К., 264 с. (1980).
[2] Padareva V., Touleshkov N., Kirov G. // *Journal of Macromolecular Science*, *Pure and Applied Chemistry*, **A35**(7,8), pp.1079-1091 (1998).
[3] Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. *Принципы создания полимерных композиционных материалов.* Химия, М. 240 с. (1990).
[4] Дзюбенко Л.С., Левицька С.І., Сап'яненко О.О., Брей В.В. // *Хімічна промисловість України*, **5**, сс.20-24 (2003).
[5] *Справочник по физической химии полимеров*. В 3-х т. Под ред. Липатова Ю.С. Т.2. В.П. Привалко. Свойства полимеров в блочном состоянии. Наукова думка, К. 330 с. (1984).
[6] Рабинович В.А., Хавин З.Я. *Краткий химический справочник*. Химия, Л. 302 с. (1978).
[7] Наканиси К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений.* Мир, М. 210 с. (1965).

O.O. Sapjanenko, P.P. Gorbyk, L.S. Dzyubenko, E.M. Pakhlov, O.O. Chuyko

Composition on the Basis of Polyethylene. Influence of Nature of Surface of Pirogenik Silica on Processes of Melting and Crystallization

Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine,
17, General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, E-mail: sap_miha@ua.fm

It is shown that surface modification of ultra – high – molecular – weight polyethylene particles (UHMWPE) by hydroxyl and carboxylic groups leads to changing in melting and crystallization parameters of interface layer at composite forming by sintering process. The presence of silica with hydroxyl groups in the composition cause the rising of melting beginning temperature by 3 ˚C and melting temperature by 2˚C, as compared to unfilled UHMWPE. At the same time, in the presence of silica with hydroxyl groups does not affected by melting beginning temperature, but it lead to rising of peak intensity respective for polymer crystallization in composite interface layer. The silica modification by grafting to its surface octyl groups cause the crystallization beginning temperature of UHMWPE and crystallization temperature in UHMWPE based composites to decrease by 4˚C and by 2–9˚C, respectively. The effect given is explained by weakening of interaction between polar groups and plastificizing influence of grafted octyl chain to crystal structure forming in interface layers of composite.