ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 2 (2006) С. 367-370

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 2 (2006) P. 367-370

УДК 678. 046

ISSN 1729-4428

О.О. Сап'яненко, П.П. Горбик

Вплив природи поверхні кремнезему на фізико-механічні властивості композитів на основі поліетилену

Інститут хімії поверхні Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова 17, м. Київ, Україна, 03164, e-mail: sap_miha@.ua.fm

Показано, що присутність кремнезему як із гідроксильованою, так і з октильованою поверхнею в композитах на основі поліетилену надвисокої молекулярної маси (ПЕНВМ) підвищує мікротвердість поверхневого шару матеріалу. Концентраційна залежність мікротвердості нелінійна. За низького вмісту наповнювачів (до 1 мас.%) мікротвердість різко зростає. В області середніх та високих концентрацій вона повільно підвищується для композитів з гідроксильованим кремнеземом. Для композитів з октильованим кремнеземом за середнього вмісту (1-1,5 мас.%) спостерігається максимум і спадання в області високих концентрацій. Композити з октильованим кремнеземом мають вищі питому густину та термостійкість порівняно з аналогічними з гідроксильованим кремнеземом. Відмінності в фізико-механічних властивостях композитів пояснено з урахуванням структури граничних шарів композитів.

Ключові слова: поліетилен, композит, кремнезем, поверхня, мікротвердість, граничний шар.

Стаття поступила до редакції 07.07.2005; прийнята до друку 15.12.2005

Введення високодисперсних добавок в полімери, що кристалізуються, суттєво впливає на структуру та властивості полімерних матеріалів і є одним з методів модифікування останніх з метою одержання композитів із заданими характеристиками [1-3]. В формуванні структури полімерного композиту важливого значення надається природі взаємодії макромолекул на границі поділу полімер – наповнювач. Модифікування поверхні твердих частинок, а також полімерної матриці щепленням функціональних груп різної хімічної природи використовують для зміни рівня взаємодії на границі поділу, для надання поверхні частинок наповнювача полімерофільності, що сприяє рівномірному розподілу їх в композиті, а також пониженню внутрішніх напруг в процесі формування структури композиту [4].

Поліетилен надвисокої молекулярної маси (0,6-7,0·10^6) – (ПЕНВМ) є унікальним матеріалом порівняно зі звичайними типами поліетилену. Він вирізняється високою стійкістю до стирання та ударних навантажень. Проте вплив твердих добавок на структуру та властивості композитів на його основі недостатньо вивчений.

Мета даної роботи – вивчення впливу природи поверхні високодисперсного кремнезему на фізико-механічні властивості композитів на основі ПЕНВМ з модифікованою полярними групами поверхнею полімерних частинок.

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

Як тверду високодисперсну добавку вводили пірогенний кремнезем ДК-100 з питомою поверхнею 109 $м^2$/г виробництва Калуського експериментального заводу ІХП НАН України та ДК-100, модифікований щепленням октильних груп. Останній одержували шляхом парофазної обробки ДК-100 октилтриетоксисиланом (ОТЕС) фірми Aldrich. Вміст модифікатора в реакційній суміші складав 7 мас.%. Композиції полімеру з дисперсними добавками отримували 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.

Питому густину зразків визначали методом гідростатичного зважування.

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. Дериватограми записували за швидкості нагрівання 10˚С/хв в інтервалі температур

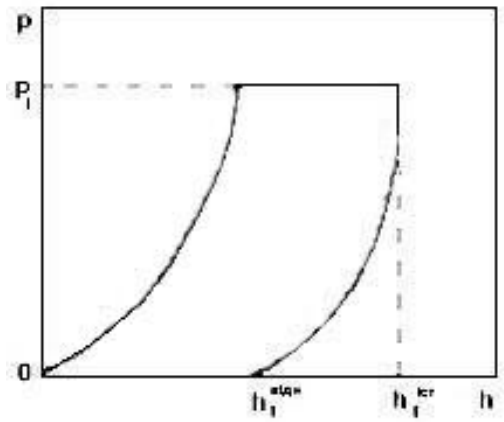

Рис. 1. Діаграма статичного деформування поверхневого шару матеріалу: P – величина навантаження; D – діаметр кульки; $h_{іст}$ – істинна глибина вдавлювання під дією навантаження; $h_{відн}$ – глибина вдавлювання після зняття навантаження.

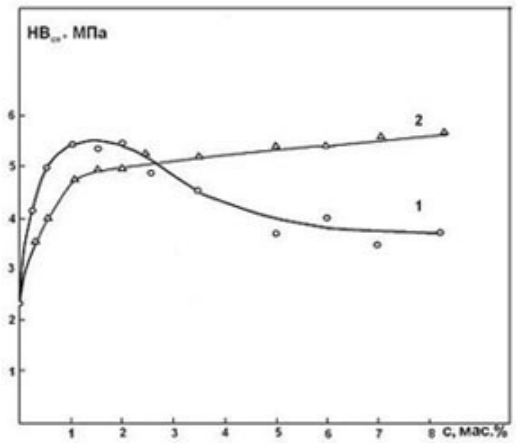

Рис. 2. Залежність мікротвердості поверхневого шару від вмісту кремнезему: 1 – гідроксильованого; 2 – модифікованого щепленням октильних груп.

від кімнатної до 800°С.

Мікромеханічні випробування здійснювали методом безперервного вдавлювання в поверхневий шар зразка індентора з одночасною реєстрацією навантаження на індентор P і глибини проникнення індентора h [5]. В результаті таких випробувань одержували залежність P = f(h) у вигляді двокоординатної діаграми, що має ряд характерних ділянок: навантаження, експонування під постійним навантаженням, розвантаження (рис. 1).

Використовували індентор у формі кульки діаметром 3 мм (метод Бринеля). Діапазон навантаження на індентор складав 0-0,196 Н. Величину істинної мікротвердості розраховували за формулою:

$$HB_h=(P/\pi Dh_{іст})\times 10,$$

де P – величина навантаження; D – діаметр кульки; $h_{іст}$ – істинна глибина вдавлювання під дією навантаження, яку визначали так, як показано на рис. 1, $h_{відн}$ – глибина вдавлювання після зняття навантаження.

З діаграм навантаження – глибина вдавлювання індентора розраховували мікротвердість за Бринелем. На рис. 2 наведено залежність мікротвердості ПЕНВМ та композитів на його основі.

Як видно з рисунка, в області малих і середніх концентрацій кремнезему мікротвердість композитів на основі ПЕНВМ з обома видами кремнезему вища, ніж для ненаповненого полімеру. За високих концентрацій ця характеристика для композитів з кремнеземом з гідроксильованою поверхнею спадає, в той час як для композитів з октильованим кремнеземом повільно зростає.

Термограми в інтервалі 20-800˚С наведено на рис. 3.

З рисунка видно, що залежності для систем ПЕВГ, ПЕНВМ, ПЕНВМ +1 мас.% ДК-100 та ПЕНВМ +1 мас.% ДК-100(ОТЕС) мають, в цілому, схожий вигляд. Різниця полягає в тому, що в інтервалі до температури 450˚С, коли починаається інтенсивний розклад полімеру, для ПЕНВМ, порівняно з ПЕВГ, з'являється новий слабоінтенсивний екзотермічний пік за 325˚С, який можна пов'язати з термоокисненням в граничних шарах, де в процесі формування зразка за температури, вищої за температуру плавлення, має місце взаємодія між полярними групами модифікатора полімерних частинок. Цей пік фіксується за 340˚С для композитів ПЕНВМ +1 мас.% ДК-100 і за 345ºС – для композиту ПЕНВМ +1 мас.% ДК-100(ОТЕС), причому для першого з цих композитів згаданий пік інтенсивніший. В таблиці подано також температуру втрати 5% маси полімеру в композиті. За температурою втрати 5 або 10% маси часто оцінюють термостійкість полімерних матеріалів. Як видно з наведених даних, температура втрати 5% маси полімеру також залежить від присутності в композиті наповнювачів та природи

Таблиця 1

Температурні характеристики процесу окиснювальної термодеструкції

Система	Температура екзотермічних піків, ºС	Температура втрати 5% маси полімеру, ºС
ПЕВГ	250; 395	410
ПЕНВМ	250; 325; 390; 400	415
ПЕНВМ +1мас.% ДК-100	250; 340; 390; 400	410
ПЕНВМ +1мас.%ДК-100(ОТЕС)	250; 345; 400	420

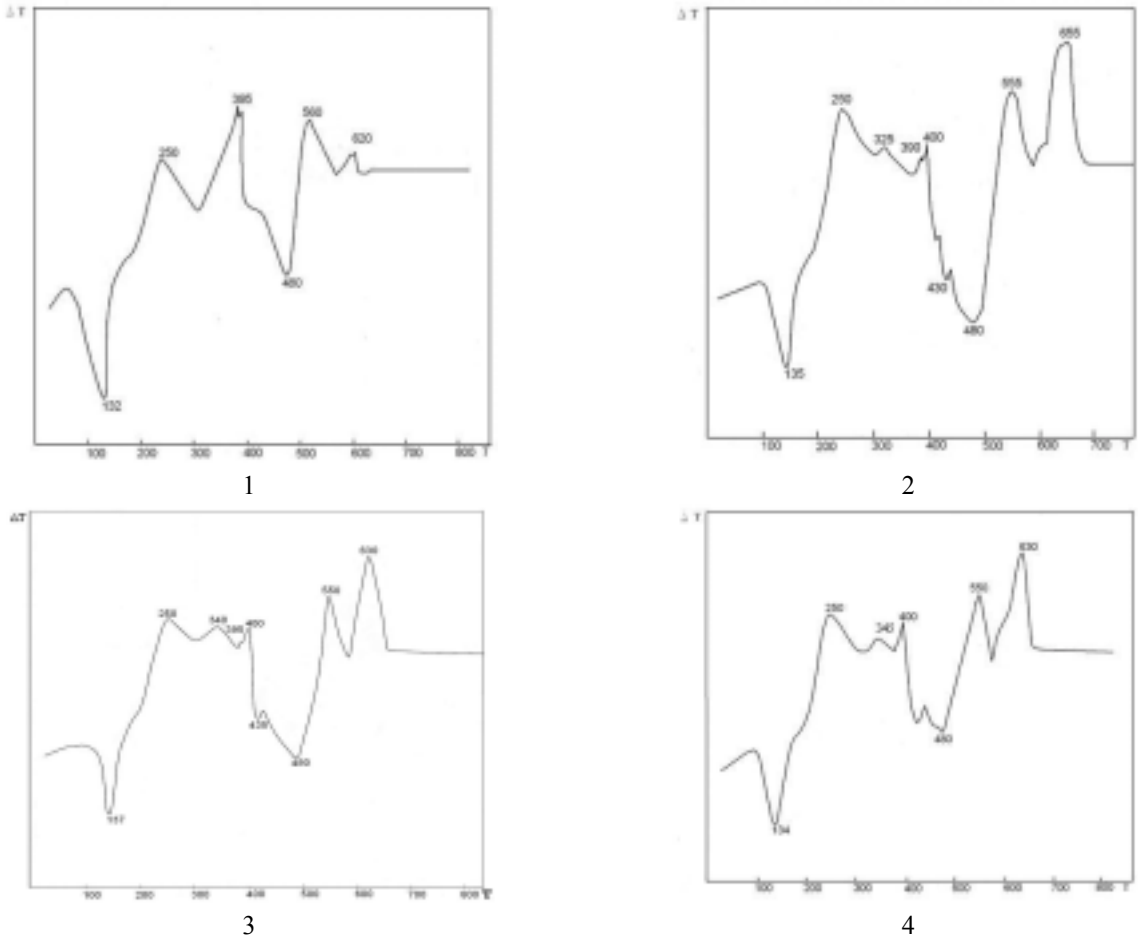

Рис. 3. Криві ДТА для поліетилену та композитів на його основі: 1– ПЕВГ; 2 – ПЕНВМ; 3 – ПЕНВМ+1мас.% ДК-100; 4 – ПЕНВМ+1мас.% ДК-100 (ОТЕС)

поверхні останніх. Згадана температура найвища для композиту з модифікованим октильними групами кремнеземом.

Для оцінки впливу модифікуючих добавок на структуру композитів визначали також їх питому густину (таблиця 2).

З таблиці видно, що для композитів, які містять модифікований кремнезем, питома густина дещо вища, ніж для аналогічних з гідроксильованим кремнеземом.

Як було показано нами в [6], високодисперсний кремнезем впливає, в основному, на формування структури граничних шарів. Слід зауважити, 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 під час 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 зразків для ПЕВГ. Вірогідно, що основну частку маси зразка будуть складати сферичні ядра немодифікованого ПЕНВМ, і незначну частку маси полімерних частинок – оболонки ядер – граничні шари, формування яких відбувалось в умовах взаємодії прищеплених до поверхні полярних груп (карбоксильних та

Таблиця 2

Питома густина ПЕНВМ та композитів на його основі

Вміст кремнезему в композиті, мас.%	Питома густина, г/см^3	
	ПЕНВМ+ДК-100	ПЕНВМ+ДК-100 (ОТЕС)
0	0,9687	0,9687
0,25	0,9613	0,9646
0,50	0,9587	0,9631
1,00	0,9625	0,9659
2,50	0,9711	0,9826
5,00	0,9814	0,9870
8,30	0,9963	0,9998

гідроксильних) контактуючих частинок полімеру. Як було показано методом ДТА, ступінь кристалічності – загальний показник системи, змінюється мало, бо основну частку маси складає немодифікований полімер. Різниця в структурі ненаповненого полімеру та його композитів з високодисперсним кремнеземом, гідроксильованим і октильованим, буде проявлятися в щільності граничних полімерних шарів та в їх товщині. Щільність укладання макромолекул в граничних шарах композитів пов'язана з конформаційним набором макромолекул в цих шарах. Вищі питома густина, а також термостійкість композитів ПЕНВМ з октильованим кремнеземом, порівняно з ПЕНВМ та ПЕНВМ з гідроксильованим кремнеземом, вказують на більш щільні граничні шари в композиті з модифікованим наповнювачем. Зростання цих показників може бути пов'язане з пластифікувальним впливом октильного ланцюжка під час формування структури граничних шарів.

Різке зростання мікротвердості в області малих концентрацій високодисперсного кремнезему (до 1 мас.%) пов'язане, в основному, із впливом частинок твердої добавки на зародкоутворення, що призводить до формування більш довершеної кристалічної структури. За середніх концентрацій твердої добавки (1-3 мас.%) можливе формування частинками кремнезему власної вторинної структури в граничних шарах, яка робить свій внесок в механічні властивості. Зростання вмісту наповнювача в композиті не сприяє рівномірному розподілу його частинок в граничному шарі, особливо, у випадку введення гідроксильованого кремнезему, для якого характерний більш високий рівень взаємодії в граничних шарах [6]. Деяке пониження мікротвердості композитів за високих концентрацій гідроксильованого кремнезему можна пов'язати саме з агрегуванням частинок останнього і пониженням, таким чином, регулярності структури композиту.

Отже, проведені дослідження показали, що присутність високодисперсного кремнезему з різною хімічною природою в композитах на основі поліетилену надвисокої молекулярної справляє вплив на їх фізико-механічні показники, що пов'язується зі структурою граничних полімерних шарів та рівномірністю розподілу частинок кремнезему в композиті.

Сап'яненко О.О. – аспірант Інституту хімії поверхні НАН України
Горбик П.П. – доктор фізико-математичних наук, зам. директора Інституту хімії поверхні НАН України.

[1] В.П. Соломко. *Наполненные кристаллизующиеся полимеры*. К., Наукова думка, 264 с. (1980).
[2] T. Liu, Z.-K. Chen, K.P. Pramoda, K. Ping Lim, W. Tjiu Chauhari. Preparation and characterization of nylon 11 /organoclay nanocomposites. // *Polymer*, **44**(12), pp. 3529-3535 (2003).
[3] V. Padareva, N. Touleshkov, N. Kirov. Modification of polyethylene with activated natural zeolite // *J. of Macromol. Sci. Pure and Applied Chem*., **A35** (7,8), pp. 1079-1091 (1998).
[4] А.А. Берлин, С.А. Вольфсон, В.Г. Ошмян, Н.С. Ениколопов. *Принципы создания полимерных композиционных материалов.* М., Химия, 240 с. (1990).
[5] В.В. Запорожець, Ю.О. Нікітін, І.М. Закаєв. Прилад для випробувань матеріалів на мікротвердість. // *А.с. №1793294. Відкриття і винаходи*, заявлено 19.04.90; опубл. 07.02.93, Бюл. №5.
[6] 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 // *Фізика та хімія твердого тіла*, **5**(4), сс. 786-791 (2004).

O.O. Sapyanenko, P.P. Gorbyk

Influence of Silica Surface Nature on Physico-mechanical Properties of Polyethylene-based Composites

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

It is shown that microhardness in material surface layer with presence of silica modified as hydroxylated as with octylated surface groups, in composites based on ultra – high – molecular – weight – polyethylene (UHMWPE), increase. There is non – linear concentration dependence of microhardness. The microhardness is strongly increasing at low filler content from 0 to 1 % wt., and at middle and high concentrations, one slowly increasing also. At middle content, from 1 to 1.5 % wt., in composites filled with octylated silica, the dependence goes through the maximum and falling down in region of high concentrations. The composites, filled with octylated silica, have higher specific density and thermal stability, as compared to analogical with hydroxylated silica ones. There are differences in physico – mechanical properties of composites given, explained by accounting for boundary layer structure.