

PACS: 61.41.+e, 62.20.-x, 81.05.-t, 81.20.-n, 81.40.-z

В.Г. Гринев¹, О.И. Кудинова¹, Л.А. Новокшенова¹,
А.Н. Щеголихин²

ПЕРЕРАБОТКА И СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ,
СОДЕРЖАЩИХ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Россия, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
Россия, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4

Статья поступила в редакцию 29 июля 2003 года

Исследовано влияние условий переработки полимеризационно наполненных полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и дисперсного алюминия на их механические свойства при различных степенях наполнения. Определены режимы переработки композитов, обеспечивающие оптимальный уровень деформационно-прочностных характеристик материалов. Показано, что длительное хранение порошкообразного ПКМ СВМПЭ–Al не приводит к существенным изменениям деформационно-прочностных показателей образцов, полученных из этих материалов.

Создание высоконаполненных ПКМ, содержащих СВМПЭ, представляет значительный интерес, поскольку дает возможность не только экономить ценное органическое сырье, но и модифицировать свойства полимера, расширяя область его применения. СВМПЭ обладает уникальным комплексом свойств [1], но из-за особенностей структуры, определяемой его чрезвычайно большой ($> 10^6$) молекулярной массой, не имеет достаточной текучести для образования ПКМ с наполнителем, равномерно распределенным в объеме композита. Даже когда температура переработки превышает температуру плавления кристаллитов на десятки градусов, СВМПЭ переходит не в вязкотекучее состояние, а в высокоэластичное [2]. Переработка СВМПЭ на обычном для полиэтилена высокопроизводительном оборудовании чрезвычайно затруднена, а получение ПКМ сухим механическим смешением СВМПЭ с дисперсным наполнителем и последующим прессованием сопровождается значительным агрегированием частиц наполнителя, что резко снижает деформационные, диэлектрические и другие важные эксплуатационные характеристики ПКМ уже при невысоких степенях наполнения.

Метод полимеризационного наполнения полиолефинов позволяет создавать ПКМ, содержащие наполнители разнообразной природы, с различной формой частиц и разным дисперсным составом, практически с любым соотношением полимера и наполнителя в композиции [3–8]. Особенность этого метода состоит в том, что ПКМ получают не объединением уже готовых компонентов (полимера и наполнителя), а в результате полимеризации мономеров на активированной металлокомплексным катализатором поверхности наполнителя, т.е. непосредственно в процессе синтеза полимеров. При этом образующийся полимер формирует на поверхности частиц наполнителя покрытие регулируемой условиями синтеза толщины. В отличие от традиционных технологий смешения данный метод позволяет получать высоко- и сверхвысоконаполненные композиты, содержащие СВМПЭ, максимально сохраняя ценные свойства последнего и обеспечивая повышенную равномерность распределения частиц наполнителя в объеме ПКМ при различных степенях наполнения.

Полимеризационно наполненные ПКМ, разработанные на основе дисперсного алюминия и СВМПЭ (ПКМ СВМПЭ–Al) сочетают хорошие теплопроводящие и диэлектрические свойства в широком диапазоне концентраций наполнителя [9].

В данной статье исследовано влияние условий переработки полимеризационно наполненных ПКМ СВМПЭ–Al на их механические свойства при различном содержании наполнителя.

Экспериментальная часть

Степень наполнения полимеризационно наполненных композиций и интервал температур переработки ПКМ СВМПЭ–Al (который при традиционных методах обычно ограничен температурами плавления T_m и начала окисления T_{ox} полимерных составляющих ПКМ) оценивали соответственно методами термогравиметрии и дифференциального термического анализа на дериватографе Q-1500 D. Характеристики T_m и T_{ox} были определены также на дифференциальном сканирующем калориметре Perkin-Elmer DSC 7 при скорости нагревания образцов в воздушной среде $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Значения T_m устанавливали по положению на термограммах эндопиков, связанных с изменением энергии при плавлении. За T_{ox} принимали начало отклонения от базовой линии кривой, описывающей на термограмме изменение энергии при окислении. Деформационно-прочностные свойства ПКМ СВМПЭ–Al оценивали в режиме одноосного растяжения образцов на испытательной машине «JJ Instruments T5K» при комнатной температуре (295 K) и скорости деформации 1 min^{-1} . Образцы для такой оценки получали из пластин толщиной 0.7–1.0 mm, приготовленных прессованием в пресс-форме закрытого типа в режиме, соответствующем плану выполнения исследовательской работы. Из полученных пластин с помощью специального ножа нарезали плоские образцы, имеющие форму двусторонней лопатки (тип 7, ГОСТ 11262–80). За результат испытания принимали среднее арифметическое значение результатов 5–8 параллельных определений. Статистическую обработку результатов ис-

пытаний проводили по ГОСТ 14359–69.

Результаты и их обсуждение

Эксперимент показал, что присутствие в исследуемых композициях дисперсного Al и увеличение его объемной доли φ в диапазоне концентраций 0.04–0.57 снижает T_m и повышает T_{ox} ПКМ СВМПЭ–Al относительно указанных характеристик СВМПЭ, не содержащего наполнитель. Как следует из данных, приведенных на рис. 1, присутствие в ПКМ СВМПЭ–Al всего лишь 0.04 об. доли дисперсного Al повышает T_{ox} композита на 28 К по сравнению с T_{ox} СВМПЭ. Возрастание степени наполнения сопровождается весьма значительным смещением T_{ox} ПКМ в

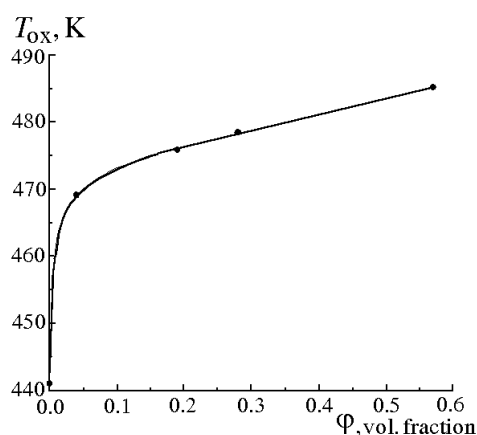


Рис. 1. Зависимость температуры окисления T_{ox} ПКМ СВМПЭ–Al от объемной доли φ Al

область более высоких температур: при $\varphi = 0.57$ $T_{ox} = 485.3$ К, в то время как для СВМПЭ $T_{ox} = 441.1$ К. Снижение T_m при увеличении концентрации дисперсного Al в ПКМ в указанном выше диапазоне хотя и не столь велико, но явно выражено: при $\varphi = 0.04$ снижение T_m ПКМ относительно T_m СВМПЭ (ΔT) составляет 1.2 К, при $\varphi = 0.57$ $\Delta T = 3.7$ К. Полученные зависимости можно рассматривать как свидетельство образования при синтезе полимеризационно наполненных

ПКМ СВМПЭ–Al полимера, обладающего менее совершенной упаковкой макромолекул по сравнению с возникающей при синтезе СВМПЭ в отсутствие наполнителя. Это согласуется с результатами определения степени кристалличности данных объектов методом рентгеноструктурного анализа [10]. При росте макромолекул полимера на поверхности наполнителя, активированной катализатором, полимерные цепи взаимодействуют между собой и с поверхностью частиц, например, за счет переплетения цепей, образования полимера на активных центрах полимеризации в порах, заклинивания макромолекул в порах и микротрещинах наполнителя. Это обеспечивает высокую степень покрытия частиц наполнителя (по данным рентгенофотозлектронной спектроскопии [11]) и улучшает контакт полимера с поверхностью наполнителя, особенно после акта плавления кристаллической части полимерной составляющей ПКМ [12]. В результате в местах контакта металла с полимерными цепями осуществляется перенос локализованной на макромолекулах энергии [13], а ее безызлучательная диссипация способствует повышению термостойкости полимера в присутствии высокодисперсного металла [14,15]. Таким образом, использование дисперсного Al в качестве наполнителя полимеризационно наполненных ПКМ СВМПЭ–Al дает возможность расширить температурные границы процесса относительно установленных для СВМПЭ, причем в

причем в сторону как пониженных, так и повышенных температур. Выбор режима получения изделия из исходного материала – это поиск условий, позволяющих реализовать в изделии данного типа наилучший уровень определяющего свойства или комплекса свойств при высокой экономической эффективности процесса.

Исследование влияния температуры прессования $T_{\text{пр}}$, удельного давления прессования $P_{\text{пр}}$ и толщины полимерного покрытия частиц наполнителя на ряд механических характеристик образцов полимеризационно наполненных ПКМ СВМПЭ–Al выполняли, используя композиции, содержащие 0.21 об. доли наполнителя (44 mass.%) – ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.21$) и 0.36 об. доли наполнителя (62 mass.%) – ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.36$).

На рис. 2 представлены данные, характеризующие влияние $T_{\text{пр}}$ при одинаковом $P_{\text{пр}} = 10$ МПа на модуль упругости E_t , разрушающее напряжение σ_t и относительное удлинение ε_t при разрыве образцов ПКМ СВМПЭ–Al разной степени наполнения. Как показано на рис. 2,а, значения E_t образцов, полученных прессованием ПКМ указанных составов при температуре 403 К (т.е. при температуре ниже T_m ПКМ), намного превосходят значения E_t образцов тех же ПКМ, переработанных при более высоких температурах. Во всем исследованном диапазоне $T_{\text{пр}}$ у ПКМ с более высокой концентрацией наполнителя E_t выше. Для образцов СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.36$) увеличение $T_{\text{пр}}$ в интервале 418–463 К сопровождается повышением E_t на $\sim 20\%$, в то время как для образцов СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.21$) подобная зависимость практически отсутствует.

Величины σ_t полученных прессованием в рассмотренном диапазоне $T_{\text{пр}}$ образцов ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.36$) заметно уступают величинам σ_t образцов ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.21$), полученных в аналогичных условиях (рис. 2,б). Как следует из рис. 2,б, для обоих составов ПКМ СВМПЭ–Al σ_t образцов, спрессованных при 403 К, несколько меньше, чем для образцов тех же составов, полученных прессованием в интервале температур 418–463 К. Внутри этого температурного диапазона для образцов ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.21$) определенной зависимости σ_t от $T_{\text{пр}}$ не выявлено, тогда как для образцов ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.36$) характерна тенденция к уменьшению σ_t с возрастанием температуры переработки.

Приведенные на рис. 2,в данные показывают резкое падение способности к деформированию при растяжении исследованных образцов при переходе от режима прессования образцов в температурной области выше T_m композита к режиму прессования при температуре ниже T_m . В интервале температур 418–463 К влияние $T_{\text{пр}}$ на ε_t образцов ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.21$) незначительно, у образцов ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.36$) ε_t постепенно уменьшается (\sim на 17%) с увеличением $T_{\text{пр}}$. При этом у образцов композитов с более высоким содержанием наполнителя ε_t ниже во всем исследованном диапазоне $T_{\text{пр}}$.

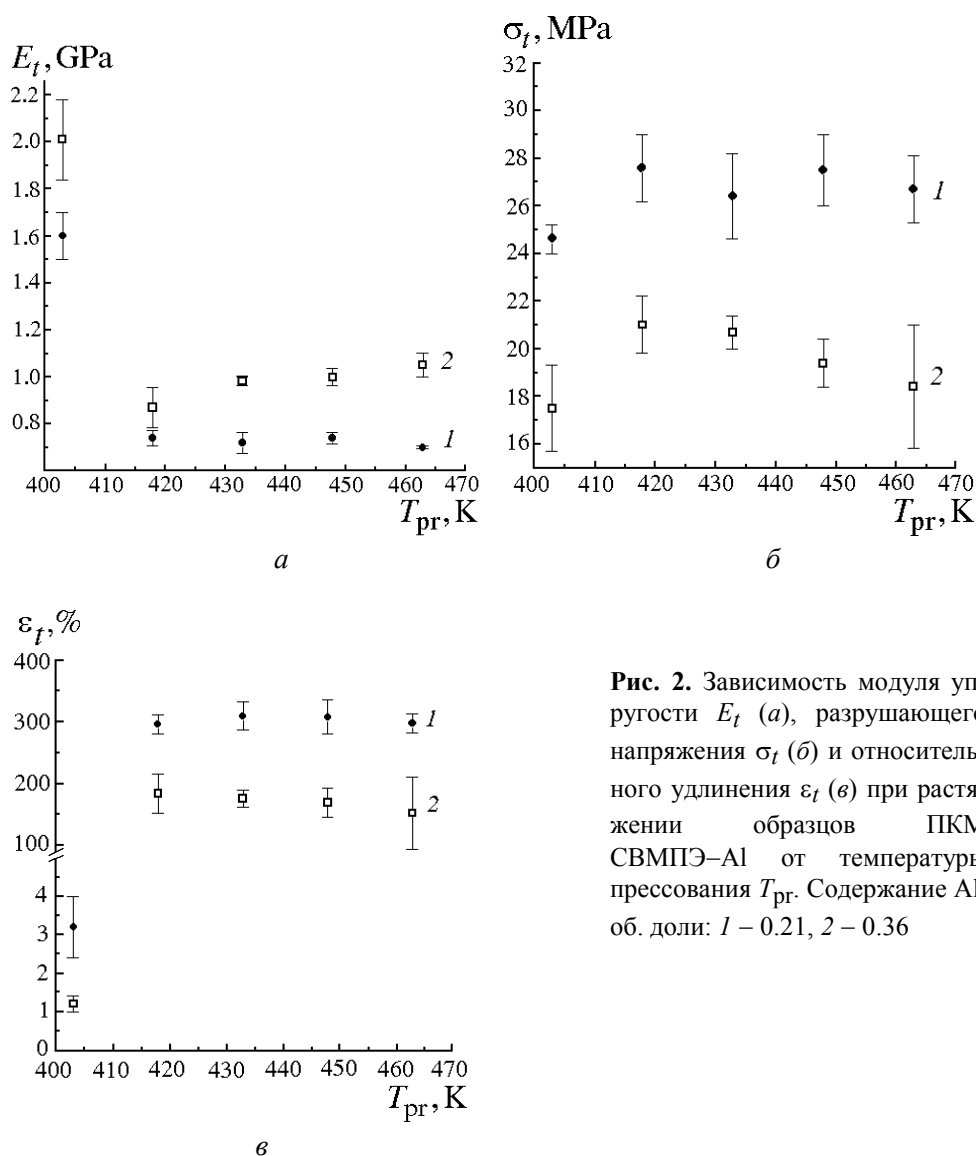


Рис. 2. Зависимость модуля упругости E_t (а), разрушающего напряжения σ_t (б) и относительного удлинения ε_t (в) при растяжении образцов ПКМ СВМПЭ–Al от температуры прессования $T_{пр}$. Содержание Al, об. доли: 1 – 0.21, 2 – 0.36

Рассматривая в совокупности данные по влиянию $T_{пр}$ образцов ПКМ СВМПЭ–Al (при одинаковом $P_{пр} = 10$ МПа) на показатели их деформационно-прочностных свойств (рис. 2), отметим не только значительно (более чем в 2 раза) возросшие E_t композитов обоих составов, спрессованных при температуре 403 К (более низкой, чем T_m ПКМ), но также весьма малую способность (при относительно удовлетворительной прочности) таких образцов к деформированию. Вероятно, это и определит возможность использования полученного в указанных выше условиях материала в изделиях.

Выбор $T_{пр}$ в диапазоне 418–463 К для реализации в материале оптимального комплекса свойств следует проводить, учитывая величину не только показателей свойств, но и вероятного отклонения искомого показателя от

полученного среднего значения (рис. 2). Исходя из изложенного, для ПКМ СВМПЭ–А1 ($\varphi = 0.36$) можно выделить как наиболее соответствующую выдвинутым критериям $T_{\text{рг}} = 433$ К, а для ПКМ СВМПЭ–А1 ($\varphi = 0.21$) – $T_{\text{рг}} = 418–433$ К.

Было исследовано влияние $P_{\text{рг}}$ в диапазоне 10–60 МПа на деформационно-прочностные характеристики при растяжении образцов композитов обоих составов, спрессованных при температурах 403; 418 и 433 К. Повышение $P_{\text{рг}}$ в рассмотренном диапазоне не вызвало значительного увеличения показателей E_t , σ_t и ε_t исследованных образцов ПКМ СВМПЭ–А1, и потому, очевидно, получать изделия подобного типа при $P_{\text{рг}} > 10$ МПа нецелесообразно.

Наряду с горячим прессованием для переработки высоковязких ПКМ, содержащих СВМПЭ, использовали метод плунжерной экструзии порошковой заготовки [16]. Этот вариант твердофазной экструзии позволяет не только увеличить жесткость и прочность образцов ПКМ по сравнению с образцами, полученными термопрессованием, но и сделать процесс переработки ПКМ экономически более эффективным. Снижение энергозатрат и повышение производительности оборудования достигнуты за счет совмещения в одном процессе переработки операций монолитизации и ориентационной вытяжки полимера, минуя обычную для метода твердофазной экструзии стадию расплавления порошка. Интенсификации рассматриваемого процесса переработки и улучшению его динамики способствует также разделение операций компактирования, нагрева и экструзии [17]. Для образцов ПКМ СВМПЭ–А1 ($\varphi = 0.28$), переработанных при температуре 393 К плунжерной экструзией порошковой заготовки [18], зависимости модуля упругости при сжатии E_c и разрушающего напряжения при сжатии σ_c от экструзионной степени вытяжки λ проходят через максимум при $\lambda = 5$. Оба показателя E_c и σ_c возрастают по сравнению со значениями, полученными для образцов, переработанных термопрессованием ($\lambda = 1$, $T_{\text{рг}} = 433$ К, $P_{\text{рг}} = 100$ МПа), примерно в 1.6 раза. Относительная деформация при сжатии ε_c для тех же сравниваемых образцов уменьшается более чем в 1.5 раза.

Полимеризационно наполненные композиции, содержащие СВМПЭ и, подобно СВМПЭ, находящиеся после завершения процесса синтеза в порошкообразном состоянии, сохраняют достаточную стабильность свойств после длительного (в течение нескольких лет) хранения в сухом помещении при комнатной температуре. Длительное хранение порошков ПКМ СВМПЭ–Al,

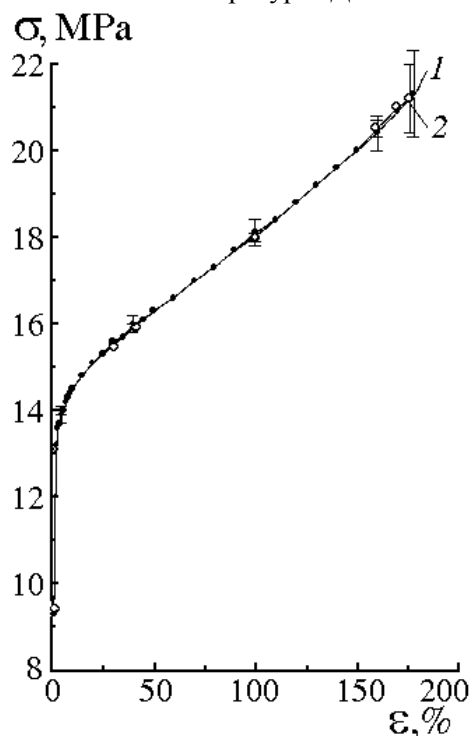


Рис. 3. Диаграммы растяжения в координатах напряжение–деформация (σ – ϵ) образцов ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.36$): 1 (●) – без старения, 2 (○) – после старения

содержащих 0.04–0.36 об. доли наполнителя не привело к существенным изменениям деформационно-прочностных характеристик при испытаниях на растяжение образцов, полученных переработкой этих материалов горячим прессованием. В качестве иллюстрации на рис. 3 представлены диаграммы растяжения образцов ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.36$), полученных термопрессованием порошка СВМПЭ–Al, не подвергавшегося длительному хранению (кривая 1) и хранившегося 7 лет в указанных выше условиях (2). При сопоставлении диаграмм, отражающих усредненное поведение образцов сравниваемых выборок, рассматривали более 30 точек, использованных для построения диаграмм в координатах напряжение–деформация (σ – ϵ).

Анализ двух дисперсий по критерию Фишера F и сравнение двух средних арифметических значений по критерию Стьюдента t [19] при уровне значимости 0.05 показали,

что для точек, характеризующих кривую, при одинаковых деформациях ϵ_i средние величины напряжений σ'_i и σ''_i являются выборками из одной генеральной совокупности, а выборочные дисперсии s'^2 и s''^2 – оценками одной и той же генеральной дисперсии (индексы «'» и «''» указывают на принадлежность к соответствующему материалу из упомянутых выше).

В качестве примера рассмотрим данные (рис. 3) для предельных характеристик σ_t и ϵ_t сравниваемых кривых деформирования образцов ПКМ СВМПЭ–Al ($\varphi = 0.36$): $\sigma'_t = 21.3 \pm 1.0$ МПа; $\sigma''_t = 21.2 \pm 0.8$ МПа; $F_{\text{exp}} = 1.11 < F_{0.05(5.7)} = 3.97$; $t_{\text{exp}} = 0.18 < t_{0.05(12)} = 2.18$; $s'_t = 178 \pm 16\%$; $s''_t = 176 \pm 14\%$; $F_{\text{exp}} = 1.24 < F_{0.05(7.5)} = 4.88$; $t_{\text{exp}} = 0.21 < t_{0.05(12)} = 2.18$. Аналогичные результаты получены при сравнении других характерных точек на диаграммах растяжения. Поскольку между σ'_i и σ''_i , s'^2 и s''^2 для более 30 характерных точек сравниваемых кривых деформирования нет статистиче-

ского различия, можно считать достаточно обоснованным вывод о практически незначимом влиянии указанных сроков и условий хранения порошкообразных ПКМ СВМПЭ–Al исследованных составов на деформационно-прочностные показатели полученных из них горячим прессованием материалов.

1. *И.Н. Андреева, Е.В. Веселовская, Е.И. Наливайко, А.Д. Печенкин, В.И. Бухгалтер, А.В. Поляков*, Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности, Химия, Ленинград (1982).
2. *В.И. Бухгалтер, Р.И. Белова, Г.Б. Раскин, А.И. Бельшина, Р.С. Ефремова*, в сб.: Полиолефины, Изд-во ОНПО «Пластполимер», Ленинград (1980), с. 134.
3. *R.L. Adelman, E.G. Howard*, Pat. 4151126 USA (1979).
4. *Л.А. Костандов, Н.С. Ениколопов, Ф.С. Дьячковский, Л.А. Новокшионова, О.И. Кудинова, Т.А. Маклакова, Ю.А. Гаврилов, Л.А. Акопян, Х.-М.А. Брикенштейн*, А. с. 763379, Бюл. изобр. ¹ 34, 129 (1980).
5. *E.G. Howard, R.D. Lipscomb, R.N. MacDonald, B.L. Glazar, C.W. Tullock, J.W. Collette*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **20**, 421 (1981).
6. *E.G. Howard, B.L. Glazar, J.W. Collette*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **20**, 429 (1981).
7. *Л.А. Новокшионова, И.Н. Мешкова*, Высокомолек. соед. **36**, 629 (1994).
8. *F. Hindryckx, Ph. Dubois, R. Jerome, Ph. Teyssie, M. Garcia Marti*, J. Appl. Polym. Sci. **64**, 439 (1997).
9. *V.G. Grinev, O.I. Kudinova, L.A. Novokshonova, V.G. Shevchenko, I.A. Tchmutin*, Extended abstracts, International conference on filled polymers and fillers, Eurofillers 97, Manchester, UK (1997), p. 439.
10. *В.А. Белошенко, Г.В. Козлов, В.Г. Слободина, Э.В. Прут, В.Г. Гринева*, Высокомолек. соед. **Б37**, 1089 (1995).
11. *Л.А. Новокшионова, Н. Mori, К. Hasebe, М. Terano*, in: Surface Science of Crystalline Polymers, Kodansha scientific Ltd, Tokyo (1996), p. 17.
12. *В.Г. Гринева, А.И. Исаков, О.И. Кудинова, С.П. Кузнецов, И.В. Мешков, Л.А. Новокшионова, А.Д. Перекрестенко, Г.М. Тарасова, А.В. Шелагин, Д.А. Шелагин*, Краткие сообщения по физике **1–2**, 48, Изд-во ФИАН РАН, Москва (1996).
13. *В.М. Агранович, Ю.В. Конобеев, М.А. Мехтиев*, ФТТ **10**, 1754 (1968).
14. *Л.С. Богдан, А.А. Качан, Л.Л. Червяцова*, Синтез и физико-химия полимеров **13**, 127 (1974).
15. *А.А. Качан, Л.Л. Червяцова, М.Т. Брык, Л.А. Редько*, Синтез и физико-химия полимеров **13**, 131 (1974).
16. *В.А. Белошенко, В.Г. Слободина, В.Г. Гринева, Э.В. Прут*, А. с. 1839148, Бюл. изобр. № 48, 47 (1993).
17. *В.А. Белошенко, В.Г. Слободина, В.Г. Гринева, Э.В. Прут*, Высокомолек. соед. **Б36**, 1021 (1994).
18. *В.А. Белошенко, В.Г. Гринева, Э.Н. Кузнецов, Л.А. Новокшионова, В.Г. Слободина, О.И. Кудинова, В.М. Рудаков, Г.М. Тарасова*, ФТВД **4**, № 1, 91 (1994).
19. *Л. Закс*, Статистическое оценивание, Статистика, Москва (1976).

V.G. Grinev, O.I. Kudinova, L.A. Novokshonova, A.N. Shchegolikhin

PROCESSING AND PROPERTIES
OF POLYMERIZATION FILLED COMPOSITES BASED
ON ULTRAHIGH-MOLECULAR POLYETHYLENE

An effect of compression molding conditions of polymerization filled polymeric composite materials (PCM) based on ultrahigh-molecular polyethylene (UHMPE) and disperse aluminum on their mechanical properties was investigated at different Al contents. The conditions of compression molding providing the optimum of deformation-strength characteristics of studied materials were determined. It was shown that long-term storage of powdery PCM UHMPE–Al composites does not cause considerable changes of deformation-strength properties of the materials.

Fig. 1. Oxidation temperature T_{ox} of PCM UHMPE–Al vs the volume fraction of Al

Fig. 2. Dependence of modulus of elasticity E_t (a), tensile strength σ_t (b) and elongation ε_t (c) of PCM UHMPE–Al upon tension on compression molding temperature T_{pr} . The volume fraction of Al: 1 – 0.21, 2 – 0.36

Fig. 3. Tensile stress-strain curves (σ – ε) for PCM UHMPE–Al specimens ($\varphi = 0.36$): 1 (●) – no ageing, 2 (○) – after ageing