

УДК 541.6:678.6

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИМЕРАХ

**И. И. ЗЛОТНИКОВ**

*Учреждение образования «Гомельский государственный  
технический университет имени П. О. Сухого»,  
Республика Беларусь*

**В. М. ШАПОВАЛОВ**

*Институт механики металлополимерных систем  
имени В. А. Белого НАН Беларуси, г. Гомель*

**Ключевые слова:** полимеры, силикаты, модифицирование, термостойкость, термоокислительная деструкция.

### Введение

Разработка новых полимерных композиционных материалов невозможна без использования высокодисперсных минеральных наполнителей, что является традиционным эффективным способом направленного управления свойствами полимеров. Введением этих наполнителей можно регулировать механические, теплофизические, электрические, магнитные, оптические свойства полимеров. Очень широко в качестве таких наполнителей используются различные синтетические и природные кремнеземы и силикаты: диоксид кремния, силикагели, кварц, каолин, слюда и др. [1], [2].

Ранее авторами был исследован процесс модифицирования диоксида кремния ионами металлов (железа, меди, алюминия) как на стадии образования кремнезоля из водных растворов силиката натрия, так и путем обработки свежесозданного диоксида кремния растворами солей указанных металлов [3]–[5]. Свойства полученных модифицированных кремнеземов значительно отличаются от свойств чистого диоксида кремния, что открывает перспективы их использования в качестве эффективных наполнителей полимеров и смазочных материалов с целью улучшения их триботехнических и механических показателей. Одним из важнейших показателей полимерных композиционных материалов является их термостойкость, определяемая в первую очередь температурой плавления полимера, а также стойкость к тепловому старению, связанная с устойчивостью макромолекул полимера к термической и термоокислительной деструкции.

В связи с этим целью данных исследований явилось изучение влияния высокодисперсного диоксида кремния, модифицированного примесными ионами переходных металлов на процессы, происходящие в некоторых полимерах при воздействии температуры, в первую очередь плавление, термоокисление и термодеструкция.

### Объекты и методы исследования

В качестве полимеров были выбраны полиэтилен низкого давления (ПЭНД), как один из самых распространенных термопластов, и терморезистивный полимер – резольная фенолоформальдегидная смола (ФФС) марки СФ 342, широко применяемая при изготовлении полимерных композиционных материалов.

Порошки модифицированных кремнеземов состава  $MeO \cdot nSiO_2$ , где  $n = 1-3$  были получены на стадии образования кремнезоля из водного раствора силиката натрия (золь-гель переход), в который вводили водные растворы хлоридов металлов

(Fe, Co, Cu, Al). В качестве исходного реагента использовали метасиликат натрия девятиводный ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ).

Процесс включал следующие операции:

- 1) приготовление водного раствора силиката натрия с концентрацией 5 мас. %;
- 2) гидролиз раствора минеральной кислотой с получением водного золя кремниевой кислоты;
- 3) введение модификатора – соли металла;
- 4) нейтрализация золя до  $\text{pH} = 6,0\text{--}6,5$  дополнительным введением кислоты;
- 5) выдержка модифицированного гидрогеля для созревания;
- 6) выделение геля фильтрованием;
- 7) сушка полученных гелей и термообработка при температуре  $250\text{--}260\text{ }^\circ\text{C}$ .

В результате были получены продукты в виде агломерированных легко рассыпающихся порошков. Типичный вид такого агломерата и отдельной частицы модифицированного кремнезема приведен на рис. 1.

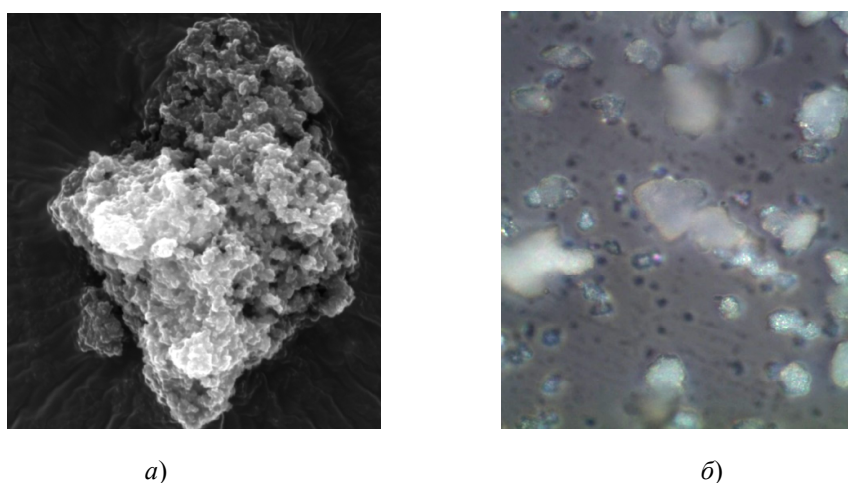


Рис. 1. Типичный вид агломерата частиц модифицированного кремнезема,  $\times 200$  (а) и отдельных частиц,  $\times 1200$  (б)

Методами химического и рентгеноструктурного анализов установлено, что полученные кремнеземные продукты представляют собой структурированный композит, включающий частицы мета- и ортосиликата металла и аморфный диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ). Не исключено присутствие силикатов соответствующего металла более сложного строения. Свойства полученных порошков приведены в табл. 1. При получении данных кремнеземов исходные компоненты (силикат натрия и хлорид металла) брали в эквивалентных количествах. Для сравнения некоторые эксперименты проводили также с немодифицированным чистым кремнеземом, полученным по той же технологии, но без введения соли-модификатора.

Таблица 1

#### Свойства модифицированных кремнеземов

Состав	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>		Пористость, %
	насыпная	истинная	
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	0,40	2,12	28,3
$\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	0,47	2,18	24,3
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	0,53	2,16	21,8
$\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2$	0,46	2,19	24,7
Кремнезем чистый	0,36	2,15	29,8

Насыпную плотность порошка определяли как отношение массы свободно засыпанного порошка к объему этого порошка. Определение истинной плотности порошков осуществляли с помощью пикнометра. Пористость порошков определяли по формуле

$$P = \frac{(1 - \rho_{\text{насыпная}})}{\rho_{\text{истинная}}} 100 \%$$

Образцы на основе ПЭНД в виде ленты получали методом экструзии на одношнековом экструзиографе «Reochord 90» фирмы «НААКЕ» (Германия); композиции для изготовления ленты получали механическим смешением компонентов. Исследование процессов в ФФС проводили на образцах, полученных смешением порошков смолы и кремнеземов.

Термические явления в полимерах при нагревании исследовали методами дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализов на дериватографе Q-1500D, а также методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на микрокалориметре ДСМ-2М. Величину энергии активации процесса термоокислительной деструкции полимеров определяли по тангенсу угла наклона линейных участков зависимости величины двойного логарифма потерь массы образца от обратной температуры при динамическом термогравиметрическом анализе в воздушной среде [6].

#### Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 2 приведены зависимости энтальпии плавления ПЭНД от процентного содержания кремнеземов. Экстремальная зависимость энтальпии плавления ПЭНД с увеличением содержания модифицированных кремнеземов свидетельствует и об экстремальной зависимости степени кристалличности полимера, что обусловлено структурирующим действием мелкодисперсных частиц наполнителя, выступающих в роли центров кристаллизации в области низких концентраций (до 2 мас. %) и, наоборот, оказывающих аморфизирующее действие при более значительном их содержании.

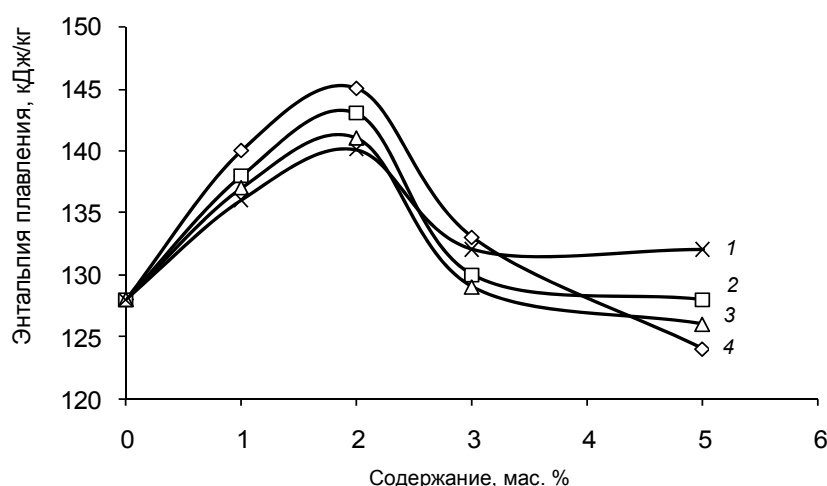


Рис. 2. Зависимость энтальпии плавления ПЭНД от содержания модифицированных кремнеземов: 1 –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ; 2 –  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ; 3 –  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ; 4 –  $\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2$

Описанное влияние высокодисперсных модифицированных кремнеземов следует учитывать при разработке полимерных композиционных материалов, так как степень кристалличности полимеров существенно влияет на их физико-механические свойства, снижая одни и повышая другие.

Для терморективного полимера – ФФС – было изучено влияние рассматриваемых кремнеземов на энтальпию отверждения. Было установлено, что природа кремнезема слабо влияет на изменение энтальпии отверждения смолы, при этом в области малых концентраций наполнителей изменение энтальпии отверждения более заметно. Существенное снижение энтальпии отверждения наблюдается только при введении в ФФС немодифицированного кремнезема (табл. 2).

Таблица 2

## Влияние наполнителей на теплоту отверждения ФФС

Наполнитель	Теплота отверждения ФФС, кДж/кг, при различном содержании кремнеземов	
	1 мас. %	5 мас. %
$Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	346	345
$Co_2O_3 \cdot 3SiO_2$	345	342
$Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$	346	344
$CuO \cdot SiO_2$	343	342
Кремнезем чистый	360	446
Без наполнителя	348	

Наблюдаемые эффекты можно объяснить следующим образом. Все силикаты обладают развитой поверхностью, покрытой силанольными ОН-группами [2], [7]. При их введении в ФФС происходит хемоадсорбционное взаимодействие между силанольными группами на поверхности силикатов и ОН-группами смолы, при этом часть ОН-групп смолы оказывается блокированными, что несколько снижает теплоту отверждения. В чистом кремнеземе содержание гидроксильных групп превышает их содержание в модифицированных и при его совмещении с ФФС происходит более активное взаимодействие между ОН-группами смолы и наполнителя. В результате теплота отверждения получаемого продукта оказывается более низкой, чем исходной смолы и смолы, наполненной модифицированными кремнеземами.

Результаты ДТА и ТГА показали, что введение исследуемых кремнеземов приводит к повышению температуры начала термоокислительной деструкции обоих полимеров (табл. 3), причем у ФФС этот эффект выражен более значительно, чем у ПЭНД.

Таблица 3

## Влияние наполнителей на термостойкость полимеров

Наполнитель, 5 мас. %	Температура начала потери массы полимера, К	
	ПЭНД	ФФС
$Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	538	623
$Co_2O_3 \cdot 3SiO_2$	528	618
$Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$	533	615
$CuO \cdot SiO_2$	526	620
Кремнезем чистый	528	520
Без наполнителя	503	593

Повышение термостойкости ПЭНД можно объяснить адсорбирующим влиянием частиц кремнеземов, имеющих пористую структуру и разветвленную поверхность на продукты термоокислительной деструкции. Известно [8], [9], что полимеры окисляются по механизму цепных реакций, при этом образующиеся продукты термоокисления способствуют ускорению термоокислительной деструкции. Поэтому связывание

этих продуктов частицами наполнителя на начальной стадии термоокисления приводит к повышению температуры начала термодеструкции термопластов. Кроме того, ионы переходных металлов, взаимодействуя с продуктами термоокисления полимеров, могут образовывать стабильные комплексы, снижающие скорость реакции [8].

Повышение термостойкости ФФС было объяснено хемоадсорбционным взаимодействием фенольных и метилольных ОН-групп ФФС с силанольными ОН-группами, на поверхности кремнеземов. Кроме того, можно предположить, что при введении в полимер полученные наполнители способны к химическому взаимодействию с органической матрицей с образованием химических связей типа  $(\equiv \text{Si}-\text{O})_2-\text{Me}-\text{O}-\text{C}$ . В пользу этого факта говорят значительные изменения в ИК спектрах ФФС при ее наполнении исследуемыми кремнеземами. Так, после введения в ФФС 5 мас. % кремнезема, модифицированного ионами меди с последующей термообработкой при температуре 433 К, в ИК спектрах смолы обнаружено появление двух полос поглощения с максимумами в области  $990$  и  $1100 \text{ см}^{-1}$ , характерных для связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  полиорганосилоксанов и почти полное исчезновение полосы поглощения ОН-групп фенола ( $1370 \text{ см}^{-1}$ ). Аналогичные изменения в ИК спектрах обнаружены и при введении других модифицированных кремнеземов.

Энергия активации термоокислительной деструкции для двух исследованных полимеров ведет себя противоположным образом после введения кремнеземов: для ПЭНД она уменьшается (рис. 3), а для ФФС увеличивается (табл. 4).

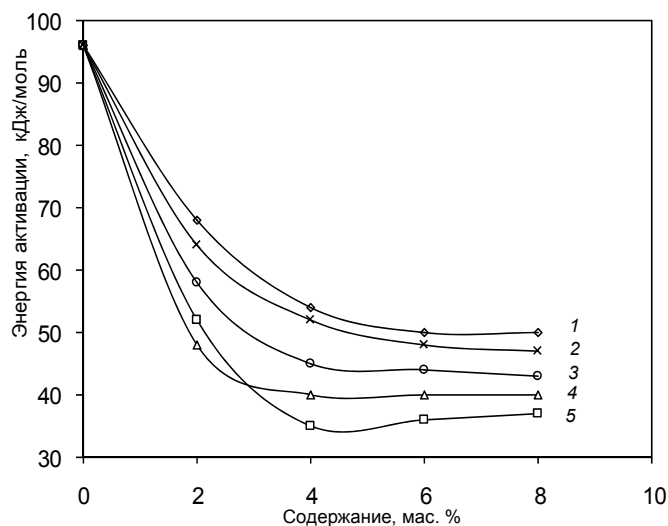


Рис. 3. Зависимость энергии активации термоокислительной деструкции ПЭНД от содержания кремнезема: 1 –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ; 2 –  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ; 3 –  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ; 4 –  $\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2$ ; 5 – чистый кремнезем

Уменьшение энергии активации термоокислительной деструкции ПЭНД можно объяснить следующим образом. Термоокисление – это реакция между твердым, частично кристаллическим полимером и газом. Для ее протекания необходима непрерывная диффузия кислорода в полимер. Введение в ПЭНД высокодисперсных кремнеземов, обладающих большой удельной поверхностью и пористостью, приводит к снижению степени кристалличности и разрыхлению полимера, что значительно ускоряет диффузию кислорода в объем материала и облегчает его термоокисление.

Таким образом, введение в ПЭНД дисперсных кремнеземов оказывает двойственное влияние на его стойкость к термоокислительной деструкции: с одной стороны, температура начала деструкции возрастает, но с другой – понижается энергия

активации термоокислительной деструкции. Это приводит к тому, что наполнение ПЭНД модифицированными кремнеземами увеличивает его стойкость к кратковременным повышениям температуры, когда силикаты играют роль ингибиторов, связывая продукты термоокисления, но при длительном воздействии температуры термодеструкционные процессы в наполненном полимере приводят к более глубоким необратимым изменениям.

Таблица 4

**Влияние наполнителей на энергию активации  
термоокислительной деструкции ФФС**

Наполнитель, 5 мас. %	Энергия активации, кДж/моль
$Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	122
$Co_2O_3 \cdot 3SiO_2$	115
$Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$	116
$CuO \cdot SiO_2$	128
Кремнезем чистый	115
Без наполнителя	103

Как следует из табл. 4, эффективная энергия активации термоокислительной деструкции ФФС после введения в нее модифицированных кремнеземов в количестве 5 мас. % имеет тенденцию к повышению. Как уже отмечалось выше, модифицированные кремнеземы способны к химическому взаимодействию с ФФС, в результате которого в отвержденной смоле значительно уменьшается количество диметилэфирных связей, поскольку часть метилольных групп смолы взаимодействуют при отверждении не друг с другом, а с гидроскислыми группами силикатных модификаторов. Поэтому в отвержденной модифицированной смоле более представлены связи фениленового и дифенилоксидного типов, отличающиеся более высокой термостойкостью.

### **Заключение**

Таким образом, модифицирование кремнезема в процессе его получения золь-гель методом ионами переходных металлов дает возможность регулировать поверхностные и физико-химические свойства получаемых высокодисперсных порошков, которые могут успешно использоваться в качестве наполнителей полимерных композиционных материалов. Полученные модифицированные кремнеземы обладают более высокой химической активностью по отношению к полимерам (особенно терморезистивным), чем чистый кремнезем (диоксид кремния).

Введение высокодисперсных модифицированных кремнеземов в полимерную матрицу позволяет управлять процессами, протекающими в полимерных материалах при их нагревании и повышать такие важные параметры, как стойкость к термической и термоокислительной деструкции, а также теплостойкость. Результаты проведенного исследования могут быть использованы при рассмотрении вопросов структурообразования в наполненных полимерных системах и создании новых полимерных композиционных материалов различного функционального назначения.

### **Литература**

1. Физика композиционных материалов : в 2 т. / Н. Н. Трофимов [и др.]. – М. : Мир, 2005. – 456 с.

2. Наполнители для полимерных композиционных материалов / под ред. Г. С. Каца и Д. В. Милевски. – М. : Химия, 1981. – 736 с.
3. Шаповалов, В. М. Модифицированные кремнеземы и их влияние на свойства триботехнических материалов / В. М. Шаповалов, И. И. Злотников, В. В. Тимошенко // Трение и износ. – 2011. – Т. 32, № 1. – С. 49–53.
4. Шаповалов, В. М. Применение силикаторганических наполнителей в качестве присадок к смазочным маслам для тяжело нагруженных узлов трения / В. М. Шаповалов, И. И. Злотников, Л. В. Ахмадиева // Горная механика и машиностроение. – 2011. – № 1. – С. 95–100.
5. Шаповалов, В. М. Триботехнические и механические свойства полиамида 6, модифицированного наноструктурными металлоэпоксисиликатами / В. М. Шаповалов, И. И. Злотников, В. В. Тимошенко // Трение и износ. – 2009. – Т. 30, № 5. – С. 506–510.
6. Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов: СТБ 1333.0–2002. – Минск : Минстройархитектуры, 2002. – 11 с.
7. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / под ред. Г. В. Лисичкина. – М. : Химия, 1986. – 248 с.
8. Цвайфель, Х. Добавки к полимерам : справочник / Х. Цвайфель, Р. Д. Маер, М. Шиллер. – СПб. : Профессия, 2010. – 1144 с.
9. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – М. : Науч. мир, 2007. – 573 с.

*Получено 23.02.2017 г.*