

УДК 541.183.2.678

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОГО СМЕШЕНИЯ

Злотников И.И. (УО «Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого», г. Гомель, Беларусь), Шаповалов В.М. (ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси», г. Гомель, Беларусь), Тартаковский З.Л. (Институт инженерии материалов Западно-Померанского технологического университета, г. Щецин, Польша)

В статье рассмотрены технологические особенности получения композиционных металлополимерных материалов на основе полиамида 6 и ультрадисперсных металлов (медь, никель) с использованием метода реакционного смешения. Исследован механизм превращений, происходящих при термоллизе формиатов в полимерном расплаве в присутствии оксидов металлов. Особое внимание уделено методам получения металлополимеров с высоким содержанием металла – до 50 мас. %. Проведены лабораторные испытания полученных металлополимеров и определены их физико-механические, триботехнические и электрофизические свойства.

Введение

Процессы получения композиционных материалов, при которых химические реакции протекают в ходе смешения компонентов, получили название «реакционное смешение» и «реакционная экструзия». При реакционном смешении расширяются возможности регулирования параметров фазовой структуры и свойств многокомпонентных гетерогенных полимерных композиционных материалов [1, 2]. В общем случае смешение полимеров представляет собой сложный физико-химический процесс, происходящий под действием механических и температурных воздействий. Наиболее широко для проведения реакционной экструзии применяются реакторы-смесители и экструдеры-реакторы непрерывного действия. При этом протекающие в оборудовании процессы определяются характером смешения компонентов, сдвиговыми деформациями, температурными градиентами, диффузией реагентов и образующихся продуктов.

Металлополимеры – это агрегативно устойчивые композиционные материалы, состоящие из высокодисперсных металлических частиц, распределенных в полимерной матрице. Главное условие их получения – формирование высокодисперсных частиц металлов должно проходить в присутствии полимеров и сопровождаться возникновением хемосорбционной связи между макромолекулами полимера и поверхностью частиц металлов [3-6]. В полимерных композитах, модифицированных добавками ультрадисперсных металлов и полученных методом реакционного смешения, реально присутствуют три фазы: металлическая, полимерная и металлополимерная. Соотношение между этими фазами и степень их физико-химического взаимодействия определяют свойства полученного материала. Металлополимеры обладают более высокой механической прочностью термо- и атмосферостойкостью, чем базовые полимеры.

В настоящее время известны различные способы получения металлополимеров: электролитический, термический, механохимический [3-8]. Наиболее широко применяемым является термический метод получения металлополимеров. Согласно этому способу органические или неорганические соединения металлов, которые достаточно легко разлагаются под действием температуры до летучих веществ и чистых металлов

(формиаты, оксалаты, карбонильные соединения, ферроцианиды и некоторые другие), подвергаются термолузу в вакууме, в инертной или восстановительной атмосфере. Если в качестве среды для проведения термолуза использовать полимеры (олигомеры, мономеры) в виде порошков, растворов, суспензий, а еще лучше – расплавов, то можно получить в конечном итоге металлополимерные композиты, характеризующиеся высокой дисперсностью коллоидных частиц металлов и равномерным распределением частиц металла в объеме полимерной матрицы.

Наиболее технологически разработанным является способ получения металлополимеров путем смешения расплавленных полимеров и формиатов металлов с последующей выдержкой при температуре разложения формиатов [5-7, 9]. Данный способ позволяет получать металлополимеры, обладающие высокой механической прочностью, износостойкостью, стойкостью к термоокислительной деструкции и другими полезными свойствами. Главными недостатками данной технологии получения металлополимеров является следующее. Используемые формиаты металлов являются соединениями со сравнительно малым удельным содержанием чистого металла. Так, например, формиат меди – $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ – содержит 41 % металлической меди, а формиат железа – $\text{Fe}(\text{HCOO})_3$ – только 29 % железа. Это приводит к тому, что при приготовлении исходных смесей часто приходится брать формиат металла по объему, иногда превосходящему объем полимера, потому что именно металлополимеры с высоким содержанием металла обладают уникальными электро- и радиофизическими свойствами. Получить однородную смесь такого большого количества порошка формиата технологически очень трудно, а при разложении выделяется очень большое количество газообразных продуктов, поэтому процесс разложения формиата приходится проводить медленно, а соответственно – затрачивать более длительное время, что снижает свойства готового металлополимера. Следует отметить, что формиаты металлов являются, как правило, дорогостоящими препаратами, что также ограничивает широкое применение металлополимерных композитов.

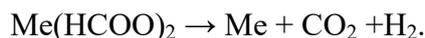
Целью данного исследования является оптимизация реакционной технологии получения металлополимерных композитов с различным содержанием металлической фазы и с улучшенными физико-механическими и технико-экономическими свойствами.

Экспериментальная часть

В настоящей работе образцы полимерных композиционных материалов для исследования получали методом реакционного смешения в Западно-Померанском технологическом университете (Польша) на технологическом оборудовании в виде компьютеризированного реактора-смесителя, а также на компьютеризированном одношнековом экструзиографе «Reochord 90» фирмы «НААКЕ» (Германия). Применение данного оборудования позволяет в широких пределах изменять такие параметры переработки как температура по зонам и скорость деформации с одновременным измерением крутящего момента, что позволяет оптимизировать температурно-силовые параметры переработки материала.

В качестве объектов исследования были выбраны: формиаты меди и никеля, которые вводили в термопластичный полимер – полиамид 6 (ПА6), а также вспомогательные вещества – оксиды меди и глицерин.

Сущность оптимизированной технологии реакционной экструзии металлополимерных композитов заключается в следующем. При воздействии высокой температуры на смесь расплава полимера и формиата металла начинается разложение формиата с выделением коллоидных частиц металла и газообразных продуктов, например, по схеме:



Если в смесь были предварительно введены оксиды меди Cu_2O или CuO , то выделяющийся водород восстанавливает оксиды до металлической меди:



Таким образом, на 1 атом металла, выделяющегося при разложении формиата, дополнительно восстанавливается 1-2 атома меди, что значительно повышает выход чистого металла, чем в случае разложения только одного формиата, и позволяет экономить более дорогостоящие формиаты. Кроме того, молекулы оксидов меди содержат значительно больше чистого металла (Cu_2O – 89 %, CuO – 80 %), чем молекулы формиатов, поэтому объем вводимых порошков окислов значительно меньше, чем объем формиатов, что облегчает процесс гомогенизации экструдированной смеси.

Использование оксидов других металлов, например железа вместо меди, малоэффективно, так как для их активного восстановления выделяющимся водородом требуется воздействие значительно более высоких температур, чем температура разложения формиатов, что приводит к термодеструкции полимеров.

Введение значительных количеств оксидов меди (до 100 % от массы формиата металла) может приводить к тому, что в готовом металлополимере будет содержаться некоторое количество невосстановленных оксидов меди. Иногда (в зависимости от природы полимера и назначения получаемого композита) наличие оксидов меди не только не ухудшает, но и может повышать конкретные свойства готового материала (термостойкость, износостойкость, механическую прочность). В то же время, такие показатели металлополимера как электропроводность и коэффициент отражения или поглощения электромагнитных волн ухудшаются, если не все оксиды будут восстановлены до чистого металла. Поэтому данный вопрос должен решаться в каждом конкретном случае в зависимости от назначения получаемого композиционного материала.

Для снижения содержания остатков оксидов меди в готовом металлополимере в исходную смесь дополнительно вводили глицерин в количестве 2-10 % от массы оксида меди. Под действием температуры глицерин окисляется до альдегидов и кетонов, которые являются активными восстановителями окислов.

Для приготовления экспериментальных образцов металлополимеров порошки ПА6, формиатов меди (никеля) и оксидов меди дисперсностью не более 50 мкм тщательно перемешивали в дисковой мельнице. Образцы в виде ленты шириной 10 мм и толщиной 1 мм получали методом экструзии на экструзиографе «Reochord 90». Образцы изготавливали при следующих значениях температуры по зонам материального цилиндра: 1 зона – 210-220 °С; 2 зона – 240-250 °С; 3 зона – 260-270 °С; 4 зона (головка) – 260-270 °С; скорость вращения шнека составляла 50 об/мин. Из ленты вырезали стандартные образцы для физико-механических испытаний.

Удельное электрическое сопротивление металлополимеров определяли с помощью универсального моста Е7-4 на образцах в виде цилиндров диаметром 10 мм и высотой 12 мм. Стойкость материалов к термоокислительной деструкции определяли по данным термогравиметрии на дериватографе Q-1500D. За количественную характеристику принимали температуру, при которой начиналась интенсивная потеря массы образца. Теплостойкость по Вика определяли по ГОСТ 15065-89. Фрикционные испытания проводили на машине трения СМТ-1 по схеме «вал–вкладыш» при нагрузке 2 МПа и скорости скольжения 1 м/с. Вкладыш изготавливали из исследуемого материала. В качестве вала использовали ролик диаметром 40 мм и шириной 10 мм из стали 45, закаленной до твердости 42-46 HRC с исходной шероховатостью поверхности $R_a \leq 0,32$ мкм. Коэффициент отражения электромагнитных волн при нормальном падении определяли

рефлектометрическим методом на длине волны 2,5 см с помощью панорамного измерителя коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН). Прямоугольные образцы толщиной 8 мм размещали в волноводе в контакте с металлической подложкой. Коэффициент отражения рассчитывали по формуле $R = \text{КСВН} - 1 / (\text{КСВН} + 1)$. Низкий коэффициент отражения свидетельствует о высокой радиопоглощающей способности материала.

Результаты исследований

На рисунке 1 приведена зависимость разрушающего напряжения при растяжении полиамида 6 от содержания в нем ультрадисперсного металла, полученного при разложении формиата меди или никеля в расплаве полимера при реакционной экструзии. Как следует из полученных данных, максимальное значение механической прочности достигается при содержании металла около 5-7 мас. %, при этом использование медного наполнителя позволяет получать композиты с большей прочностью, чем при использовании никеля, что вероятно связано с большей хемоадсорбционной активностью меди по сравнению с никелем.

Из литературных источников известно, что металлсодержащие органические соединения, в том числе и металлополимерные, могут замедлять термоокислительные

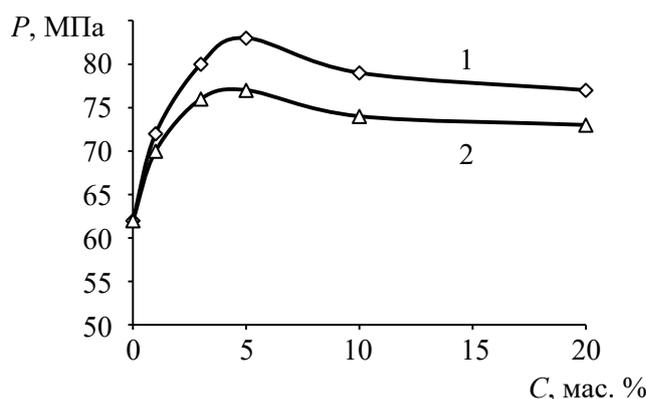


Рисунок 1 – Зависимость разрушающего напряжения при растяжении ПА6 от содержания в нем металлического наполнителя: меди (1) и никеля (2).

процессы, происходящие в полимерах [9, 10]. Следовательно, полимерные композиты, наполненные коллоидными частицами металла, должны проявлять повышенную стойкость к термоокислительной деструкции, по сравнению с чистыми полимерами.

Для изучения механизма термоокислительной деструкции макромолекул были проведены эксперименты по искусственному термическому окислению полиамида, которое проводили на образцах в виде пленок в термошкафу в атмосфере

воздуха при температуре 170 ± 5 °С. Известно, что длительная термическая обработка, особенно в присутствии кислородсодержащей атмосферы, приводит к изменению структуры композиционного материала, в том числе и металлополимерного, а при определенных условиях – к его полной трансформации [6, 9]. Частицы коллоидного металла превращаются в металлсодержащие соединения типа солей жирных кислот.

Степень термического окисления пленок полиамида 6, модифицированного 0,5 мас. % меди, оценивали по ИК-спектрам. При большем содержании меди резко возрастает поглощающая способность материала, что затрудняет получение качественных ИК-спектров. Было обнаружено, что после термоокисления в ИК-спектрах полиамида 6 наблюдается появление новой полосы поглощения с максимумом около 1720 см^{-1} , характерной для колебаний ионизированных карбоксильных групп в солях жирных кислот – стеаратах, пальмитатах и др. [11, 12]. В связи с этим в качестве характеристики степени окисления модифицированного полиамида 6 использовали оптическую плотность D полосы поглощения 1720 см^{-1} , которую определяли по методу базовой линии.

ИК-спектры получали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием фирмы Intertech Trading Corporation (США).

На рисунке 2 показано влияние добавки коллоидной меди на изменение оптической плотности полосы 1720 см^{-1} в полиамиде 6 в процессе термоокисления в течение 10 часов. Таким образом, при окислении металлополимерных композитов, содержащих коллоидную медь, происходит замедление термоокислительных процессов, по сравнению с чистым полимером.

Дальнейшие исследования металлополимеров на основе полиамида, модифицированного ультрадисперсной медью и никелем, проводили на высоконаполненных композитах. Целью таких исследований являлось обнаружение новых уникальных свойств этих материалов. Технология получения металлополимерного композита с высоким содержанием металлической фазы путем разложения терморазлагающихся солей металлов в объеме термопласта была оптимизирована и осуществлена специалистами Института инженерии материалов Западно-Померанского технологического университета (Польша) на имеющемся в их распоряжении технологическом оборудовании (компьютеризированном реакторе-смесителе).

Для приготовления образцов таких металлополимеров были взяты исходные смеси, составы которых приведены в таблице 1. Во всех приведенных примерах получали металлополимеры с расчетным содержанием чистого металла – 50 мас. %.

Таблица 1 – Составы смесей для приготовления металлополимеров, мас. ч.

Компонент	Номер образца				
	1	2	3	4	5
Полиамид 6	100	100	100	100	100
Формиат меди	204	112,4	67,6	67,6	-
Формиат никеля	-	-	-	-	80
Оксид меди (CuO)	20,4	67,4	-	-	-
Оксид меди (Cu ₂ O)	-	-	81,2	81,2	76,8
Глицерин	-	-	-	8,0	18

Свойства полученных металлополимеров приведены в таблице 2.

Из приведенных в таблице 2 данных следует, что полученные металлополимеры обладают комплексом интересных и полезных свойств. Из примеров 1, 2, 3 и 4 следует, что, вводя в исходный полимер вместо части формиата меди оксиды меди, можно добиваться значительной экономии формиата меди, заменяя его на более дешевые оксиды меди. При этом свойства получаемых металлополимеров, как правило, только улучшаются: температура начала термоокислительной деструкции и теплостойкость по Вика повышаются. Интенсивность изнашивания и коэффициент трения снижаются.

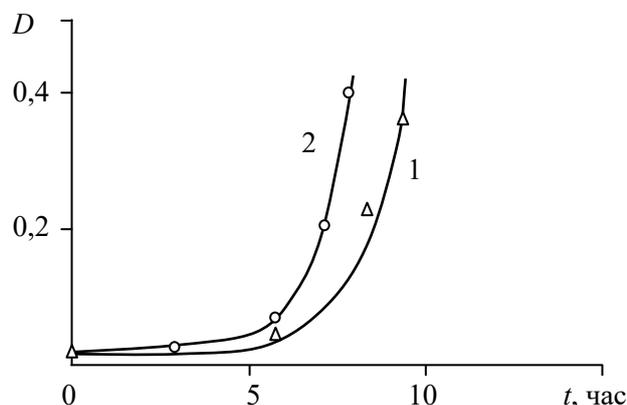


Рисунок 2 – Изменение оптической плотности полосы 1720 см^{-1} в полиамиде исходном (2) и содержащем 0,5 мас. % меди (1) от времени термоокисления

Таблица 2 – Свойства металлополимеров

Показатель	Номер металлополимера				
	1	2	3	4	5
Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	350	420	410	320	270
Температура начала термоокислительной деструкции, °С	370	375	380	370	360
Теплостойкость по Вика, °С	220	226	232	222	205
Коэффициент трения	0,26	0,26	0,24	0,18	0,20
Интенсивность изнашивания, 10^{-8}	2,5	1,7	2,2	1,5	2,0
Коэффициент отражения электромагнитных волн	0,75	0,67	0,62	0,72	0,24

Как следует из тех же примеров, корреляции между рассмотренными способами получения металлополимеров и их удельным электрическим сопротивлением не обнаруживается. Пример 5 показывает, что рассматриваемая технология позволяет получать металлополимеры с использованием не только формиатов меди, но и формиатов других металлов, в частности, никеля. Полученный металлополимер, содержащий в своем составе смесь меди и никеля, обладает комплексом ценных электрофизических свойств: более низким электрическим сопротивлением и высокой радиопоглощающей способностью (низким коэффициентом отражения) в СВЧ диапазоне электромагнитных волн.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Т14МС-019).

Заключение

Таким образом, для получения металлополимерных композиционных материалов различного назначения с высоким содержанием металлической фазы наиболее технологичным способом является метод реакционной экструзии, сочетающий процесс формирования материала с протеканием химических реакций и удалением продуктов этих реакций. Для повышения содержания чистого металла в материале и снижения его стоимости процесс термолиза формиатов меди в полимерном расплаве целесообразно проводить в присутствии оксидов меди (Cu_2O или CuO). При этом оксиды меди восстанавливаются выделяющимся при разложении формиата меди водородом. Оксиды меди можно вводить в количестве до 100 % от массы формиата. Для активизации процесса восстановления оксида меди в исходную смесь может быть введен глицерин в количестве 2-20 % от массы оксида меди.

Список использованных источников

1. **Ермаков, С.Н.** Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии / С.Н. Ермаков, М.Л. Кербер, Т.П. Кравченко // Пластические массы. – 2007. – № 10. – С. 32-40.
2. Влияние химических реакций на структуру и свойства смесей при реакционном смешении полимеров / О.А. Баранов [и др.] // Успехи химии. – 1997. – Т. 66, № 10. – С. 973-984.

3. Натансон, Э.М. Коллоидные металлы и металлополимеры / Э.М. Натансон, З.Р. Ульберг. – Киев: Наукова думка, 1971. – 348 с.
4. Натансон, Э.М. Металлополимеры / Э.М. Натансон, М.Т. Брык // Успехи химии. – 1972. – Т. 41, № 8. – С. 1465-1493.
5. Помогайло, А.Д. Полимер-иммобилизованные наноразмерные и кластерные частицы металлов / А.Д. Помогайло // Успехи химии. – 1997. – Т. 66, № 8. – С. 750-791.
6. Помогайло, А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
7. Помогайло, А.Д. Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокомпозитов / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, Г.И. Джардималиева // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 3. – С. 272-307.
8. Сергеев, Г.Б. Нанохимия металлов / Г.Б. Сергеев // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 10. – С. 915-933.
9. Металлополимерные нанокомпозиты: особенности структуры, технология, применение / А.А. Рыскулов [и др.]; под ред.: В.А. Струка, В.А. Лиопо. – Гродно: ГрГАУ, 2010. – 334 с.
10. Шляпников, Ю.А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю.А. Шляпников, С.Г. Кирюшкин, А.П. Марьин. – М.: Химия, 1986. – 256 с.
11. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ / Под ред. В.М. Чулановского. – Л.: Химия, 1969. – 356 с.
12. Купцов, А.Х. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров: справочник / А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. – М.: Физматлит, 2001. – 656 с.

Zlotnikov I.I., Shapovalov V.M., Tartakovsky Z.L.

An investigation of properties of metallopolymers obtained by the reaction method

The article discusses the technological features of production of composite metal-polymer materials based on polyamide 6 and ultrafine metal (copper, nickel) using the reaction method. The mechanism of transformations occurring by thermolysis of formates in the polymer melt in the presence of metal oxides has been analyzed. Particular attention has been paid to the methods of obtaining of metallopolymers with high metal content – up to 50 wt. %. Laboratory tests of the metallopolymers have been run and their physical and mechanical, tribological and electrical properties have been determined.

Поступила в редакцию 04.03.2016 г.