

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 541.6:678.6

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МЕТАСИЛИКАТОВ
НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ**

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

Исследовано влияние высокодисперсных силикатных наполнителей (промышленно выпускаемых метасиликатов металлов и кремневой кислоты) на механические свойства полимеров (полиэтилен низкого давления и фенолоформальдегидная смола), а также процессы, происходящие в полимерах при нагревании. Показано, что введение высокодисперсных метасиликатов в полимерную матрицу позволяет управлять процессами, протекающими в полимерных композиционных материалах при их нагревании, и повышать такие важные параметры, как стойкость к термической и термоокислительной деструкции, а также теплостойкость и механическую прочность.

Ключевые слова: полимеры, наполнители, метасиликаты, полимерные композиционные материалы.

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 силикаты: диоксид кремния, силикагели, кварц, каолин, глины, слюда и многие другие [1, 2]. Особенный интерес представляют силикатные наполнители в высокодисперсном состоянии, так как наполнение такими порошками даже при их низком содержании позволяет получать композиционные материалы на основе различных полимеров с уникальными свойствами, достичь которых при наполнении порошками грубого размола практически невозможно [3-5]. Наиболее важными показателями полимерных композиционных материалов, кроме механической прочности, являются их теплостойкость, 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 высокодисперсных метасиликатов металлов на механическую прочность некоторых полимеров и процессы, происходящие в них 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 терморезактивный полимер – резольная фенолоформальдегидная смола (ФФС) марки СФ 342, широко применяемая при изготовлении полимерных композиционных материалов. В качестве силикатных наполнителей использовали промышленно выпускаемые метасиликаты: алюминия – $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$, бария – BaSiO_3 , железа – $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3$, кадмия – CdSiO_3 , магния – MgSiO_3 , марганца – MnSiO_3 , меди – CuSiO_3 , свинца – PbSiO_3 и цинка ZnSiO_3 , а также кремневую кислоту $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с содержанием H_2O 20-22 мас. %. Перед изготовлением образцов порошки метасиликатов подвергали дополнительному размолу и во всех экспериментах использовали фракцию с размером частиц не более 50 мкм.

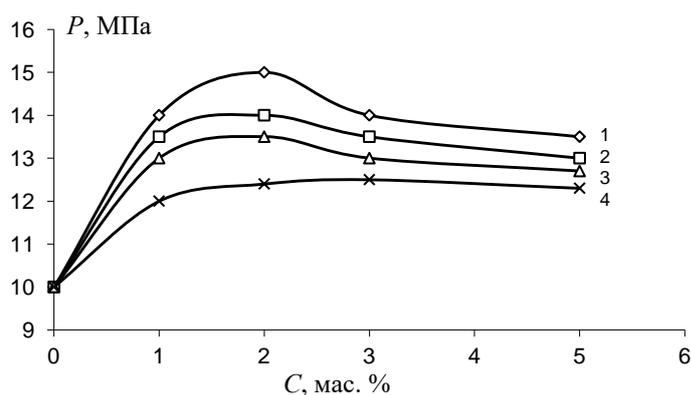
Образцы на основе ПЭНД в виде ленты получали методом экструзии на одношнековом экструзиографе «Reochord 90» фирмы «НААКЕ» (Германия) при температуре по зонам: I – 120 ± 5 °С, II – 140 ± 5 °С, III – 160 ± 5 °С, IV – 180 ± 5 °С. Композиции для изготовления ленты получали механическим смешением компонентов. Образцы на основе ФФС получали смешением в смесителе порошков смолы и силикатов. Из полученной смеси готовили цилиндрические образцы методом горячего прессования при температуре 180 ± 5 °С и давлении 50 ± 5 МПа. Время выдержки в пресс-форме – 1 мин на 1 мм толщины изделия.

Определение разрушающего напряжения при растяжении и сжатии проводили на комплексе «INSTRON» по стандартной методике. 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 рисунке 1 представлены результаты испытания механических свойств ПЭНД в зависимости от процентного содержания силикатов в полимере. Как следует из приведенных данных, максимум механической прочности полимерного композита достигается при содержании исследуемых наполнителей в пределах 1,5-2,0 мас. %.

В то же время интенсивность возрастания прочности для исследуемых композитов не одинакова. В таблице 1 приведены значения разрушающего напряжения при растяжении для всех исследуемых метасиликатов при установленной оптимальной концентрации наполнителя в композите – 2 мас. %. Данные таблицы свидетельствуют, что наименьшее влияние на механическую прочность ПЭНД оказывает чистый диоксид кремния (кремневая кислота), улучшая этот показатель на 22,7 %, в сравнении с ненаполненным полимером. Введение в полимер других силикатов способствует более интенсивному возрастанию прочности композитов – на 27,8-48,5 %. При этом для композитов с CuSiO_3 этот показатель достигает максимального значения – 15,0 МПа. Это указывает, по-видимому, на проявление частицами метасиликатов металлов большей химической активности в композиционной системе по сравнению с чистым диоксидом кремния.



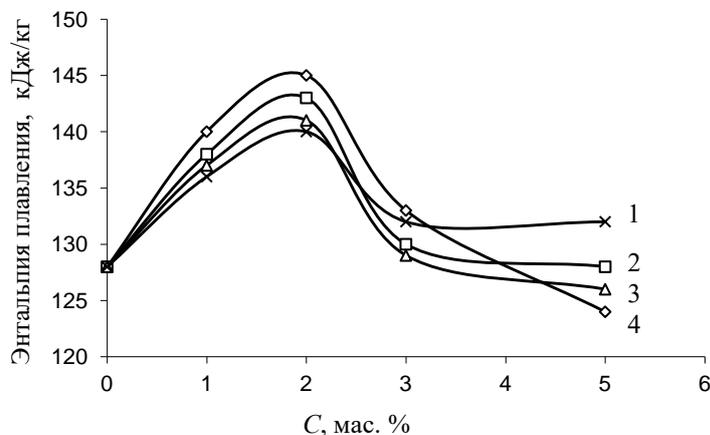
1 – CuSiO_3 ; 2 – $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3$;
3 – $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$; 4 – $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Рисунок 1. – Зависимость разрушающего напряжения при растяжении ПЭНД от концентрации силикатов в полимере

Таблица 1. – Разрушающее напряжение при растяжении композитов на основе ПЭНД

Наполнитель, 2 мас. %	P , МПа
$\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$	13,5
BaSiO_3	13,0
$\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3$	14,0
CdSiO_3	13,2
MgSiO_3	13,4
MnSiO_3	13,8
CuSiO_3	15,0
PbSiO_3	13,6
ZnSiO_3	14,2
$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	12,4
без наполнителя	10,1

На рисунке 2 приведены зависимости энтальпии плавления ПЭНД от процентного содержания кремнеземов. Экстремальная зависимость энтальпии плавления ПЭНД с увеличением содержания силикатов 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 на полимерную матрицу при более значительном их содержании.



1 – CuSiO_3 ; 2 – $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3$; 3 – $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$; 4 – $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Рисунок 2. – Зависимость энтальпии плавления ПЭНД от содержания силикатов

Как и в случае с механической прочностью, для вводимых в полимер различных метасиликатов характерно отсутствие принципиального различия их влияния на теплоту плавления полимерной матрицы. Более экстремальное значение этого показателя при использовании в композиции

чистого диоксида кремния можно объяснить более высокой дисперсностью и развитой поверхностью частиц диоксида кремния по сравнению с частицами метасиликатов металлов, что приводит к необходимости дополнительного смачивания поверхности частиц. В результате этого он сильнее аморфизирует полимер. Описанное влияние высокодисперсных метасиликатов на протекание физико-химических процессов в полимерных композиционных материалах следует учитывать при их разработке, так как степень кристалличности полимеров оказывает существенное влияние на их физико-механические свойства.

Для термореактивного полимера ФФС изучено влияние высокодисперсных метасиликатов на энтальпию отверждения смолы (таблица 2). Установлено, что природа метасиликатов слабо влияет на изменение энтальпии отверждения смолы. При этом в области малых концентраций наполнителя в полимерной матрице изменение энтальпии отверждения более заметно. Показано, что существенное снижение энтальпии отверждения наблюдается только при введении в ФФС чистого диоксида кремния.

Таблица 2. – Влияние наполнителей на теплоту отверждения ФФС

Наполнитель	Теплота отверждения ФФС, кДж/кг, при различном содержании метасиликатов	
	1 мас. %	5 мас. %
$Al_2(SiO_3)_3$	346	345
$BaSiO_3$	345	341
$Fe_2(SiO_3)_3$	344	340
$CdSiO_3$	345	344
$MgSiO_3$	345	342
$MnSiO_3$	344	340
$CuSiO_3$	342	340
$PbSiO_3$	343	340
$ZnSiO_3$	344	340
$SiO_2 \cdot nH_2O$	310	306
без наполнителя	348	

Наблюдаемые эффекты можно объяснить следующим образом. Известно, что все силикаты обладают развитой поверхностью, покрытой силанольными ОН-группами [2, 7]. При введении метасиликатов в ФФС происходит хеомадсорбционное 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 диоксиде кремния содержание гидроксильных групп превышает их содержание в метасиликатах, 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 метасиликатами.

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

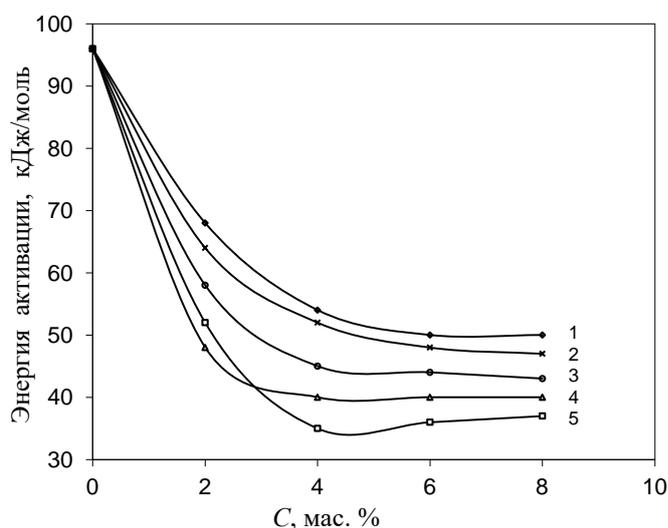
Повышение термостойкости ПЭНД можно объяснить адсорбционной составляющей силикатных частиц, имеющих пористую структуру и разветвленную поверхность на продуктах термоокислительной деструкции. Известно [8, 9], что полимеры окисляются по механизму цепных реакций, при этом образующиеся продукты термоокисления 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].

Таблица 3. – Влияние наполнителей на термостойкость полимеров

Наполнитель, 5 мас. %	Температура начала потери массы полимера, К	
	ПЭНД	ФФС
$Al_2(SiO_3)_3$	538	623
$BaSiO_3$	528	618
$Fe_2(SiO_3)_3$	533	615
$CdSiO_3$	526	620
$MgSiO_3$	532	623
$MnSiO_3$	528	625
$CuSiO_3$	523	615
$PbSiO_3$	513	518
$ZnSiO_3$	518	523
$SiO_2 \cdot nH_2O$	528	520
без наполнителя	503	593

Повышение термостойкости ФФС обусловлено хемоадсорбционным взаимодействием фенольных и метилольных ОН-групп ФФС с силанольными ОН-группами на поверхности силикатных наполнителей. В пользу этого факта говорят изменения в ИК спектрах ФФС при ее наполнении метасиликатами и особенно кремневой кислотой. Так после введения в ФФС 5 мас. % кремневой кислоты с последующей термообработкой при 433 К в ИК спектрах смолы обнаружено появление двойной полосы поглощения с максимумами в области около 990 и 1100 см^{-1} , характерными для связи Si – O – C полиорганосилоксанов, и исчезновение полосы поглощения ОН-групп фенола (1370 см^{-1}) [10, 11].

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



1 – $Fe_2(SiO_3)_3$; 2 – $Al_2(SiO_3)_3$; 3 – $CuSiO_3$;
4 – $ZnSiO_3$; 5 – $SiO_2 \cdot nH_2O$

Рисунок 3. – Зависимость энергии активации термоокислительной деструкции ПЭНД от содержания метасиликатов

Таблица 4. – Влияние наполнителей на энергию активации термоокислительной деструкции ФФС

Наполнитель, 5 мас. %	Энергия активации, кДж/моль
$Al_2(SiO_3)_3$	122
$BaSiO_3$	115
$Fe_2(SiO_3)_3$	116
$CdSiO_3$	128
$MgSiO_3$	115
$MnSiO_3$	120
$CuSiO_3$	125
$PbSiO_3$	160
$ZnSiO_3$	112
$SiO_2 \cdot nH_2O$	155
без наполнителя	103

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 силикатов, 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 метасиликатов оказывает двойственное влияние на его стойкость к термоокислительной деструкции: с одной стороны температура начала деструкции возрастает, но с другой стороны понижается энергия активации термоокислительной деструкции. В результате этого наполнение ПЭНД метасиликатами увеличивает его стойкость к кратковременному возрастанию температуры в случае, когда силикаты играют роль ингибиторов, связывая продукты термоокисления. Однако при длительном воздействии температуры термодеструкционные процессы в наполненном полимере приводят к более глубоким и необратимым изменениям.

Как следует из таблицы 4, эффективная энергия активации термоокислительной деструкции ФФС после введения в нее метасиликатов в количестве 5 мас. % имеет тенденцию к повышению этого показателя. Такое положение обусловлено способностью метасиликатов 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 силанольными группами силикатных модификаторов. Поэтому в отвержденной модифицированной смоле увеличивается количество связей фениленового и дифенилоксидного типов, отличающихся более высокой термостойкостью.

Заключение

Таким образом, введение частиц высокодисперсных метасиликатов в полимерную матрицу (ПЭНД, ФФС) позволяет изменять физико-химические процессы, протекающие в полимерных композиционных материалах при их нагревании, и обеспечивает регулирование их механической прочности, стойкости к термической и термоокислительной деструкции, а также теплостойкости композита. Результаты проведенного исследования могут быть использованы при анализе процессов структурообразования в наполненных полимерных системах и создании новых полимерных композиционных материалов различного функционального назначения.

Список использованных источников

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. **Гаришин, О.К.** Исследование упругопластических свойств полимер-силикатных нанокомпозитов с учетом изменения их объема при деформировании / О.К. Гаришин, В.А. Герасин, М.А. Гусева // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2011. – Т. 53, № 12. – С. 2106-2118.
4. Полимер-силикатные нанокомпозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией *in situ* / С.Н. Чвалун [и др.] // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52, № 5. – С. 52-57.

5. **Кириллина, Ю.В.** Влияние способа смешения компонентов на свойства полимер-силикатного композиционного материала / Ю.В. Кириллина, С.А. Слепцова, Д. Хо-Чо // Арктика XXI век. Технические науки. – 2013. – № 1. – С. 13-26.
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. **Чукин, Г.Д.** Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема / Г.Д. Чукин. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 172 с.
8. **Смирнова, А.И.** Функциональные материалы в производстве пластмасс: Антиоксиданты: учебное пособие / А.И. Смирнова, И.И. Осовская. – СПб.: СПбГТУРП, 2015. – 31 с.
9. **Тагер, А.А.** Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
10. **Тарасевич, Б.Н.** ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 54 с.
11. **Купцов, А.Х.** Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров: справочник / А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. – М.: Физматлит, 2001. – 656 с.

Shapovalov V.M., Timoshenko V.V., Zlotnikov I.I., Tartakovskiy Z.L., Pantukhov O.E., Taletskiy V.V.

Effect of highly dispersed metasilicates on the properties of polymers

The effect of highly dispersed silicate fillers (industrial metasilicates of metals and silicic acid) on the mechanical properties of polymers (low-pressure polyethylene and phenol-formaldehyde resin) as well as processes occurring in polymers under the heating are studied. It is proved that the introduction of highly dispersed metasilicates in the polymer matrix allows to control the processes occurring in polymer composite materials during the heating and to improve such important parameters as resistance to thermal and thermal-oxidative degradation, as well as heat resistance and mechanical strength.

Keywords: polymers, fillers, metasilicates, polymeric composite materials.

Поступила в редакцию 25.07.2017 г.