УДК 678.029:678.046.3

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПОЛИОЛЕФИНОВ

В. В. ТИМОШЕНКО, В. М. ШАПОВАЛОВ[+], И. И. ЗЛОТНИКОВ

ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАНБ», ул. Кирова 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

Рассмотрены новые технологические приемы получения силикаторганических нанокомпозитов на основе термопластов и аморфного диоксида кремния с гомогенным распределением микрочастиц наполнителя в полимерной матрице. Композиты получены путем диспергирования диоксида кремния в органическом растворителе и введения полученного органозоля в термопласты. Изучены свойства получаемых нанокомпозитов и пути их практического применения.

Ведение

Применение дисперсных минеральных наполнителей является традиционным высокоэффективным способом направленного регулирования свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ). Наиболее широко в качестве тонкодисперсных минеральных наполнителей используются различные природные и синтетические силикаты: кремнезем, кварц, синтетический диоксид кремния различных модификаций, каолин, слюда, тальк, асбест, стекло, нефелин и многие другие [1]. Введением таких наполнителей можно регулировать механические, теплофизические, электрические, оптические и другие свойства полимеров.

Однако возможности повышения свойств ПКМ путем введения указанных наполнителей практически исчерпаны. Разработка новых материалов требует вовлечения в их состав все более дорогостоящих компонентов, поэтому стоимость новых материалов имеет тенденцию к резкому повышению.

В связи с этим создание новых поколений ПКМ должно идти не по пути поиска и синтеза новых все более уникальных наполнителей и модификаторов, а по пути использования известных, но переведенных в такое состояние, которое позволит использовать их для достижения поставленных целей в весьма ограниченном количестве. Одним из самых перспективных путей в этом направлении является перевод вещества в ультрадисперсное состояние, когда размер частиц становится соизмеримым с радиусом действия сил межатомного взаимодействия и когда поверхностная энергия становится сравнимой с энергией когезии вещества. Именно поэтому в материаловедении особенно бурно развивается нанотехнологическое направление, позволяющее регулировать фазовый состав и структуру материала в пределах наноразмерных областей (0,1–100 нм).

Для обозначения материалов, состоящих из органической фазы (полимера) и наноразмерной минеральной фазы часто используют термины «гибридные нанокомпозиты», наногибриды. В этих композитах минеральные наночастицы как бы микрокапсулированы в полимерной оболочке. В основе классификации гибридных нанокомпозитов может лежать тип межфазных взаимодействий между компонентами. Известны нанокомпозиты, микроструктура которых определяется наличием ван-дер-ваальсовых, водородных связей или гидрофильно-гидрофобных взаимодействий. Это, например, нанокомпозиты, полученные из кремний-, титан-, алюмо- или цирконийсодержащих металлооксополимеров, формирующихся в среде растворимого органического полимера [3].

Основной трудностью при получении наногибридных композитов, в том числе и с использованием ультрадисперсного диоксида кремния, является сложность достижения равномерного распределения частиц SiO_2 в полимерной матрице, что приводит к неоднородности свойств материала и снижению его показателей.

В настоящее время известен ряд методов по-

+ Автор, с которым следует вести переписку.

лучения SiO_2-содержащих полимерных нанокомпозитов с равномерным распределением ноночастиц наполнителя. Например, при кислотном гидролизе с одновременной конденсацией полиэфирсульфонов и тетраэтоксисилана (ТЭОС) между неорганическими и полимерными составляющими происходит глубокое химическое взаимодействие: полиэфирсульфоновые цепи сшиты звеньями $-SiO_2-$, конденсация которых приводит к формированию наночастиц диоксида кремния [3]. Золь-гель методом исходя из SiO_2 и сополимера метилметакрилата с 3-(триметокисилил) пропилметакрилатом, получены гибридные материалы с содержанием неорганического компонента 23–99 об.% [3].

Полиимидные композиционные материалы, включающие наноразмерные частицы SiO_2 обладают высокой механической прочностью благодаря способности формировать трехмерные неорганические сетки. На основе полиимид-полисилоксановых композитов получены гибридные нанокомпозиты содержащие 32–70% гомогенно диспергированного SiO_2 с размерами частиц 0,507 нм. [4].

Композиции полиамид–SiO_2 были получены суспендируя при высокой температуре наночастицы SiO_2 в полимеризующемся ε-капроамиде [5].

Общим недостатком рассмотренных выше наноструктурных силикаторганических материалов является их высокая стоимость, обусловленная высокой стоимостью исходных компонентов: ТЭОС, тетраметоксисиланов и других источников ультрадисперсного SiO_2. В то же время дешевым и практически неограниченным источником SiO_2 является осажденный аморфный диоксид кремния, выпускаемый промышленностью в больших количествах. Однако на пути получения силикаторганических гибридных наноструктурных материалов с использованием диоксида кремния лежат две основные проблемы технологического плана. Во-первых, диоксид кремния необходимо диспергировать до наноразмерных частиц, а во-вторых частицы SiO_2 необходимо равномерно распределить в объеме полимерной матрицы.

Постановка задачи

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы является разработка новых технологических приемов получения силикаторганических нанокомпозитов на основе термопластов и аморфного диоксида кремния с гомогенным распределением микрочастиц наполнителя в полимерной матрице. Поставленную задачу предполагается решить путем диспергирования диоксида кремния в органическом растворителе с последующим смешением полученного раствора с частицами полимера. Возможность осуществления данной методики основана на том, что аморфный диоксид кремния может быть диспергирован (переведен в стабильный органозоль) в некоторых органических растворителях, например, толуоле, нефрасе, N-метилпирролидоне [6].

Объекты и методы исследования

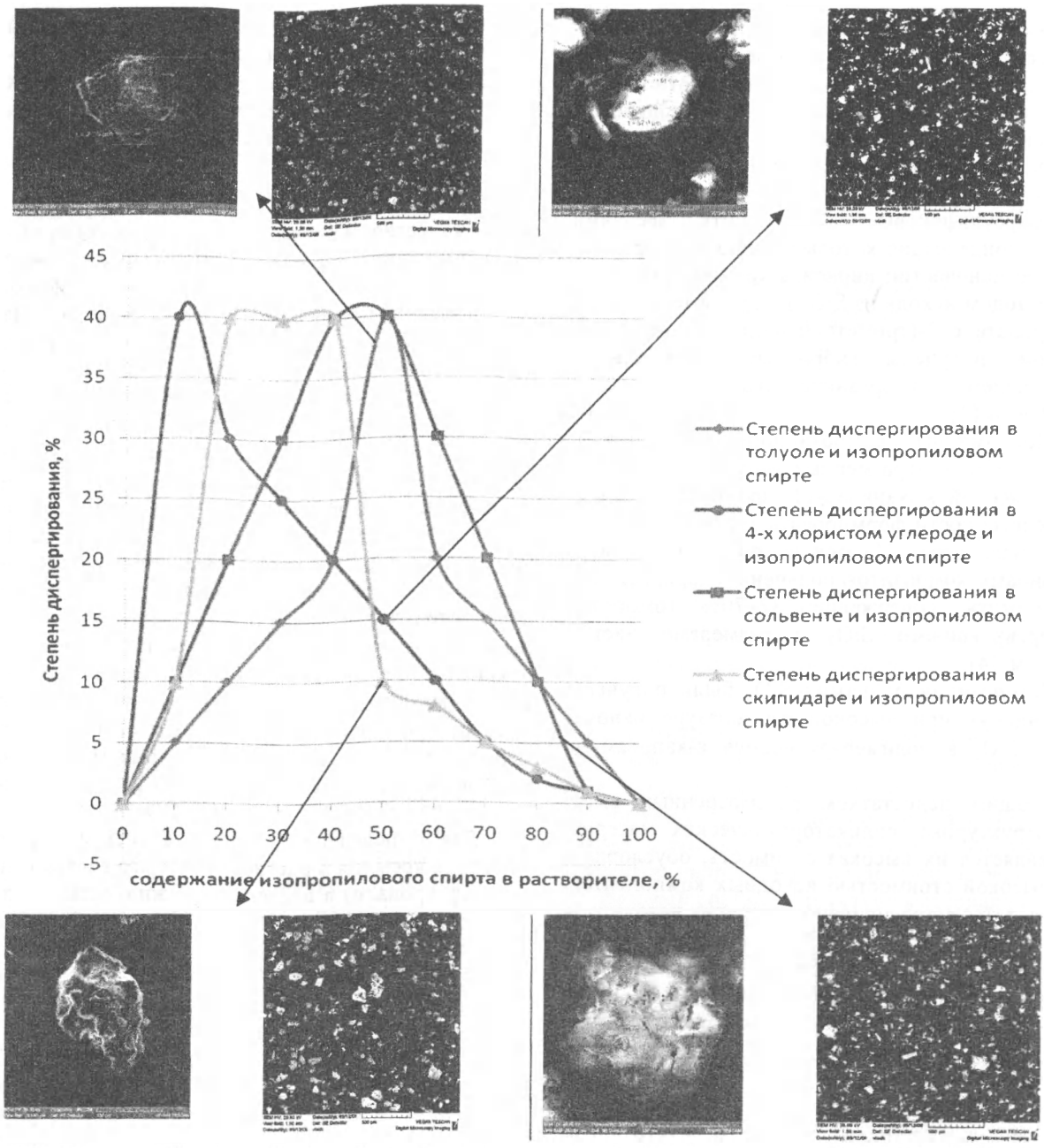
В качестве объектов исследования были выбраны аморфный высокодисперсный осажденный диоксид кремния (ГОСТ 18307–78) с размером частиц в пределах 100 нм – 3 мкм, органические растворители: толуол, четыреххлористый углерод, изопропиловый спирт, скипидар живичный, сольвент нефтяной, керосин осветительный, нефрас марки С-4. Диспергированный в указанных растворителях и их смесях диоксид кремния (органозоль) вводили непосредственно в дисперсные вторичные термопластичные полимеры ПЭНД и ПЭВД, а также в смесь ПЭВД + 30 мас.% ПЭНД. Размер частиц SiO_2 в полученных органозолях составляет 3–20 нм. Выбор данных термопластов обусловлен тем, что, как было показано ранее [7], именно для смесей вторичных полиолефинов наблюдается наиболее выраженный эффект повышения механической прочности при введении дисперсного диоксида кремния. Смесь тщательно перемешивали и высушивали в тонком слое до полного удаления растворителя. В ряде экспериментов использовали первичные ПЭНД и ПЭВД.

Для определения степени диспергирования диоксида кремния в растворителях его растворяли (диспергировали) в исследуемых жидкостях и определяли массу растворенного SiO_2 в граммах, на 100 г растворителя. Стабильные органозоли диоксида кремния представляли собой прозрачные опалесцирующие жидкости, нерастворенный диоксид кремния осаждался на дне.

Образцы для исследования изготавливали на экструзиографе «HAAKE». Исследование физико-механических характеристик проводили на комплексе «INSTRON» по стандартной методике. Морфологию частиц диоксида кремния изучали на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH фирмы TESCAN (Чехия).

Результаты исследований и их обсуждение

Как показали проведенные исследования, наибольшей степени диспергирования диоксида кремния удалось добиться при использовании таких растворителей как толуол, четыреххлористый углерод, скипидар, сольвент при добавлении в них изопропилового спирта. На рисунке приведены зависимости степени диспергирования аморфного диоксида кремния в различных растворителях от процентного содержания в них изопропилового спирта.



Зависимость степень диспергирования аморфного диоксида кремния в различных растворителях от содержания в них изопропилового спирта и морфология частиц SiO_2

Как следует из приведенных на рисунке данных, для каждого из исследованных растворителей существует оптимальная концентрация изопропилового спирта, введенного в основной раствор, обеспечивающая максимальную степень диспергирования диоксида кремния. Его концентрация в растворителях находится в пределах 10–50%. При этом, если для 4-х хлористого углерода она составляет 10–15%, то для скипидара, сольвента и толуола соответственно 20–40%, 45–55% и 50–55%. Это связано с наличием в изопропиловом спирте полярных гидроксильных групп, обеспечивающих разрушение молекулярных взаимодействий между частицами диоксида кремния.

Из приведенных на рисунке микрофотографий так же видно, что использование в качестве растворителя смеси толуола и изопропилового спирта в соотношении 1:1 позволяет получить наибольшее количество ультрадисперсных частиц (на 10–15%) диоксида кремния с узким распределением по размеру и с формой близкой к сферической.

Полученные композиты на основе смеси вторичных полиолефинов и исследованных органозолей диоксида кремния были испытаны на комплекс физико-механических свойств. Содержание диоксида кремния в каждом случае составляло 1,5 мас.%. Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Таблица 1. **Физико-механические свойства композитов**

Состав	Предел прочности при разрыве, МПа	Модуль упругости, МПа
Смесь ПЭВД / ПЭНД без наполнителя	18,2	26,44
20% р-р SiO_2 в смеси толуола с изопропиловым спиртом + смесь ПЭНД/ПЭВД	45,6	254,73
20% р-р SiO_2 в смеси 4-х хлористого углерода с изопропиловым спиртом + смесь ПЭНД/ПЭВД	40,16	201,36
20% р-р SiO_2 в смеси скипидара с изопропиловым спиртом + смесь ПЭНД/ПЭВД	37,25	188,36
20% р-р SiO_2 в смеси сольвента с изопропиловым спиртом + смесь ПЭНД/ПЭВД	31,12	168,54

Таблица 2. **Показатели прочностных свойств исследуемых образцов**

Компоненты и их концентрации	Номер композита				
	1	2	3	4	5
Содержание изопропилового спирта в толуоле, мас.%	50	50	50	50	50
Полиолефин:		–			
– ПЭВД	+	–	–	–	–
– ПЭНД	–	–	+	–	–
– ПЭВД вторичный	–	+	–	–	+
– ПЭНД вторичный	–		–	+	+
Содержание SiO_2 в полимере, мас.%	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	19,1	15,72	32,42	35,8	45,6

Примечание: Разрушающее напряжение при растяжении исходных полимеров ПЭВД – 18 МПа (ГОСТ 16337–77), ПЭНД – 30 МПа (ГОСТ 16338–85), ПЭВД вторичный – 11,22 МПа (ГОСТ 10354–85), ПЭНД вторичный – 30,2МПа (ТУ РБ 800017526.003-2004), Смесь ПЭВД вторичный + ПЭНД вторичный – 18,2 МПа

Из таблицы видно, что наиболее высокие физико-механические показатели в композиционном материале наблюдаются при введении в него органозоля диоксида кремния, полученного в смеси толуола и изопропилового спирта. Это обусловлено, во-первых, образованием большего содержания ультрадисперсных частиц диоксида кремния в модифицирующем растворе, обеспечивающих формирование в композиционной системе более однородной структуры. При этом формированию однородности композитов способствует сферическая форма частиц диоксида кремния, благодаря которой обеспечивается малая склонность к агломерации [7]. Незначительная величина сил агломерации способствует равномерному распределению их по объему материала. Кроме того наблюдается уменьшение агломерирования частиц в самом материале вследствие снижения электростатического притяжения между частицами диоксида кремния, модифицированных смесью растворителей. Уменьшение агломератов обеспечивает снижение количества дефектных областей в композиционном материале и, как следствие, наблюдается возрастание механической прочности.

Проведенные исследования послужили основой для разработки промышленного способа получения композиционных материалов на основе вторичных полиолефинов. Аморфный диоксид кремния при непрерывном перемешивании засыпают в смесевой растворитель, включающий толуол, изопропиловый спирт, и перемешивают до его полного диспергирования.

Полученный органозоль смешивают с дисперсным полиолефином с использованием смесителей любой конструкции. При смешении золь равномерно распределяется по поверхности полимера. При введении золя в полимер в количестве менее 0,5 мас.% (в пересчете на SiO_2) эффект повышения механической прочности выражен слабо, а при введении в количестве более 3,5 мас.% SiO_2 не наблюдается дополнительного положительного эффекта. В качестве полиолефинов предпочтительно использовать вторичные полиолефиновые полимеры.

Показано, что в процессе удаления растворителя наночастицы аморфного диоксида кремния равномерно распределяются по поверхности частиц полимера, что обеспечивает гомогенность композиции. Полученную композицию перерабатывали в образцы методом экструзии (таблица 2). Для сравнения были изготовлены композиции на основе первичных полиолефинов. Все первичные полимеры использовали в виде порошков, все вторичные – в виде дробленых частиц размером 0,5–2 мм.

Анализ результатов (табл. 2) показывает, что использование вторичных полимеров (в особенности их смесей) позволяет получить образцы с более высокой механической прочностью, в сравнении с первичными. Это обусловлено присутствием во вторичных полиолефинах структурных дефектов, вызванных, в первую очередь, окислительными и механодеструкционными процессами при их переработке. Выступая в качестве активных центров, они обеспечивают взаимодействие, в том числе и химическое, между окисленными фрагментами макромолекул вторичных полиолефинов и частицами диоксида кремния [8].

Разработанный способ получения композиций на основе вторичных полиолефинов был успешно испытан при изготовлении опытной партии труб для мелиорации и прокладки телефонных кабелей на РУП СКТБ «Металлополимер». Предла-

гаемая технология позволяет также решать проблему утилизации полимерных отходов.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований определена оптимальная концентрация изопропилового спирта (от 10 до 55%) в исследованных растворителях (толуол, 4-х хлористый углерод, сольвент, скипидар), обеспечивающая максимальную степень диспергирования диоксида кремния. Эффект достигается наличием в изопропиловом спирте полярных гидроксильных групп, способствующих разрушению молекулярных взаимодействий между частицами диоксида кремния за счет усиления дипольного взаимодействия диоксида кремния с диспергирующей средой.

Установлено что, высокий уровень физико-механических свойств композитов на основе вторичных полиолефинов (ПЭВД и ПЭНД), в особенности их смесей, с использованием органозоля диоксида кремния достигается, во-первых, благодаря более равномерному распределению частиц наполнителя на поверхности и в объеме полимера, чему в немалой степени способствует сферическая форма частиц диоксида кремния, обладающая малой склонностью к агломерации. Во-вторых, за счет уменьшения участков агломерированных частиц в композиционном материале вследствие снижения электростатического притяжения между частицами диоксида кремния, модифицированными смесевым растворителем. Уменьшение агломератов обеспечивает снижение дефектных областей на молекулярном и надмолекулярном уровне, что способствует формированию более жесткой и прочной структуры в композиционном материале.

Литература

1. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. Г. С. Каца и Д. В. Милевски. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
2. Сумм, Б. Д. Объекты и методы коллоидной химии и нанохимии / Б. Д. Сумм, Н. И. Иванова // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 11. – С. 995–1008.
3. Остроухова, Л. А. Золь-гель полимеризация силанизованных мономеров / Л. А. Остроухова, Э. Н. Дерягина, Н. А. Корчевин и др. // Журнал органической химии. – 1991. – Т. 27. – № 4. – С. 354–358.
4. Кортелов, Г. В. Синтез предкерамических элементорганических полимеров при взаимодействии алкоксидов титана и циркония с коединениями силозановой природы / Г. В. Кортелов, М. Ю. Митрофанов, Е. А. Грузинова и др. // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72. – № 5. – С. 488–493.
5. Русавская, Н. В. Полимеризация ε-капроамида в присутствии дисперсного SiO_2 / Н. В. Русавская, Н. А. Корчевин, Э. Н. Сухомазова и др. // Журнал органической химии. – 1991. – Т. 27. – № 4. – С. 359–362.
6. Способ получения молекулярных органозолей кремнезема: пат. 9777 РБ, МКИ С 01В 33/00 / Г. Л. Щукин, А. Л. Беланович, В. П. Савенко, С. А. Карпушенков; Бел. гос. университет. – № а 20041175; заявл. 14.12.04; опубл. 30.10.07 // Афіцыйны бюл. – 2007. – № 5.
7. Жучиков, В. А. Фильтрование. Теория и практика разделения суспензий / В. А. Жучиков. – М.: Химия, 1971. – 365 с.
8. Шаповалов, В. М. О механизме упрочнения смесей вторичных полиолефинов высокодисперсным диоксидом кремния / В. М. Шаповалов, В. В. Тимошенко // Доклады НАН Беларуси. – 2008. – Т. 52. – № 6. – С. 105–108.

Timoshenko V. V., Shapovalov V. M., and Zlotnikov I. I.

Effect of degree of dispersion of amorphous silicon dioxide on physical-mechanical properties of composites based on polyolefin waste.

New techniques of obtaining silicate-organic nanocomposites based on thermoplastics and amorphous silicon dioxide with the homogeneous distribution of filler particles in the polymer matrix are proposed. The composites are synthesized by dispersing silicon dioxide in an organic solvent and introducing the obtained organic sole into termolastics. The properties of the composites are studied and ways of their industrial use are outlined.

Поступила в редакцию 03.03.2009.

© В. В. Тимошенко, В. М. Шаповалов, И. И. Злотников, 2009.