

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА СОЗДАНИЕМ ДВУСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНОМ НА ЧАСТИЦАХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ДВУСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ

©2024 г. С. С. Гусаров, О. И. Кудинова*, И. А. Маклакова, А. Н. Жигач, Д. П. Шашкин, В. Г. Гринев, Т. А. Ладыгина, Л. А. Новокшенова, А. А. Берлин

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

*e-mail: o.i.kudinova@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.04.2024 г.

После доработки 20.05.2024 г.

Принята к публикации 13.06.2024 г.

Методом полимеризационного наполнения синтезированы композиционные материалы с двуслойным покрытием из сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭ более низкой молекулярной массы на поверхности частиц наполнителя (Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ пониженной молекулярной массы) путем двустадийной последовательной полимеризации этилена. В композитах варьировали соотношение сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ пониженной молекулярной массы (полиэтилен) при постоянной молекулярной массе ПЭ, а также молекулярную массу полиэтилена при постоянном соотношении сверхвысокомолекулярный ПЭ : полиэтилен. При этом ПЭ пониженной молекулярной массы является внешним слоем на поверхности частиц композитов, а сверхвысокомолекулярный ПЭ находится непосредственно на поверхности частиц наполнителя. В прессованных композитах с увеличением доли полиэтилена в двуслойном покрытии в обоих случаях наблюдается повышение степени кристалличности и изменение параметров ламелей. Изменяется подвижность полимерных цепей в межкристаллическом аморфном слое. Создание двуслойных покрытий сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ пониженной молекулярной массы позволяет модифицировать деформационно-прочностные свойства композитов. Увеличение содержания полиэтилена в композите сопровождается значительным повышением относительного удлинения и модуля упругости композитов, предел прочности при этом снижается.

DOI: 10.31857/S2308113924020034, EDN: MZYUTB

Сверхвысокомолекулярный ПЭ является особой маркой полиэтилена, имеющей молекулярную массу свыше 1 млн. Сверхвысокая молекулярная масса и структурные особенности (наличие проходных цепей и их перепутанность в аморфной межкристаллической фазе) этого инженерного термопласта определяют комплекс его уникальных физико-механических свойств: высокую прочность, очень высокую ударную вязкость в широком диапазоне температур, стойкость к растрескиванию, износостойкость, высокую морозостойкость, биосовместимость. Благодаря способности сохранять свои свойства в широком интервале температур сверхвысокомолекулярный ПЭ может применяться в экстремальных условиях эксплуатации в различных областях. В то же время из-за высокой вязкости

расплава сверхвысокомолекулярный ПЭ при плавлении не переходит в вязкотекучее состояние, что не позволяет перерабатывать сверхвысокомолекулярный ПЭ и тем более композиты на его основе высокопроизводительными методами, применяемыми при переработке термопластов.

Эффективным методом получения композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ, микро- и нанонаполнителей практически любого типа является метод полимеризационного наполнения (полимеризации *in situ*) [1, 2]. Согласно этому методу, наполнитель вводится в полимер непосредственно в процессе его синтеза путем полимеризации мономера (этилена) на поверхности частиц наполнителя, активированной катализатором полимеризации. Полимер образуется на поверхности частиц

наполнителя в виде покрытия, что обеспечивает однородность распределения наполнителя в полимерной матрице при степенях наполнения от сверхнизких (доли процента) до сверхвысоких ~90 об. % [2], что невозможно методами смешения различной модификации [3–7]. Толщина полимерного покрытия определяется заданной степенью наполнения, а также поставленной задачей и регулируется условиями проведения процесса. Форма частиц синтезируемых композитов повторяет форму частиц наполнителя [2].

Полимеризационный метод введения наполнителей в полимерную матрицу открывает еще одну практически важную возможность модификации комплекса свойств получаемых наполненных композитов — создание на поверхности частиц наполнителей двуслойных покрытий, например из сверхвысокомолекулярный ПЭ и ПЭВП более низкой молекулярной массы, путем последовательной двустадийной полимеризации. Такой вариант метода полимеризационного наполнения позволяет решать ряд практически важных задач.

Одна из таких задач — модификация деформационно-прочностных свойств композитов с матрицей из ПЭВП созданием тонкого слоя (всего несколько процентов в составе композитов) из сверхвысокомолекулярного ПЭ на границе между наполнителем и матрицей из ПЭВП путем двустадийного синтеза композиции наполнитель/сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭВП, в которой первым синтезируется на наполнителе слой ПЭВП (он внешний в реакторных частицах композитов), а затем тонкий слой сверхвысокомолекулярного ПЭ (он приповерхностный) [8]. Как показано в этой работе, для композитов CaCO_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭВП достигалось значительное повышение деформационно-прочностных характеристик при растяжении. При изменении порядка синтеза слоев сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭВП такой эффект не наблюдался.

Улучшение технологических свойств сверхвысокомолекулярного ПЭ и композитов, в которых матрицей является сверхвысокомолекулярный ПЭ, также достигается созданием в композитах двуслойных покрытий наполнитель/сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭВП. Внешним и в данном случае является слой ПЭВП, но более тонкий [8].

Развивающийся в последние годы реакторный способ получения полиэтиленовых смесей на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭ, технологически реализующийся как одно-, двух- и более стадийный последовательный процесс полимеризации этилена в присутствии одно- или двухцентровых катализаторов, позволяет получать мультимодальные смеси сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭ нано- и микромасштаба [9–12].

Как показано в работах [8, 12], последовательность синтеза сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭВП более низкой молекулярной массы имеет принципиальное значение, определяющее свойства получаемых материалов, не только при создании наполненных композиционных материалов наполнитель/сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭВП, но и при синтезе реакторных полимерных смесей сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭВП путем двустадийной полимеризации.

Цель настоящей работы — синтез методом полимеризационного наполнения композиционных материалов с двуслойным покрытием из сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭ более низкой молекулярной массы на поверхности частиц наполнителя (Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ) путем двустадийной последовательной полимеризации этилена при варьировании соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ при постоянной молекулярной массе ПЭ и варьировании молекулярной массы ПЭ при постоянном соотношении сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ, а также исследование влияния состава двуслойного покрытия сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ на параметры кристаллической структуры прессованных образцов композитов и их деформационно-прочностные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

При синтезе композитов в качестве наполнителя использовали порошок корундовых сфер из Al_2O_3 марки CoGAl+ (Общество с ограниченной ответственностью “Технокерамика”) с удельной поверхностью $154 \text{ м}^2/\text{г}$, удельным весом $3.9 \text{ г}/\text{см}^3$ со средним диаметром 20 мкм . В качестве полимеризационной среды использовали *n*-гептан (“Aldrich”), предварительно осушенный молекулярными ситами. Прокатализатором служил VCl_4 (“Aldrich”), сокатализатором — $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ (“Aldrich”). Этилен и водород имели полимеризационную степень чистоты.

Каталитическая активация наполнителя

Наполнитель, предварительно осушенный в вакууме при 200°C , обрабатывали парами VCl_4 в количестве 10^{-5} – 10^{-4} г на 1 г , затем сорбированный на поверхности частиц оксида алюминия VCl_4 действием этилена восстанавливали до VCl_3 .

Синтез композитов

Синтез композитов проводили в режиме суспензионной полимеризации в металлическом реакторе, объемом 2 л в среде *n*-гептана при температуре 40°C , постоянном давлении и перемешивании. Молекулярную массу ПЭ регулировали

водородом. На поверхности частиц Al_2O_3 синтезировали однослойные из сверхвысокомолекулярного ПЭ или ПЭВП (в дальнейшем ПЭ) в присутствии H_2 , и двуслойные (сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ) покрытия. Синтез двуслойных композитов проводили путем последовательной двустадийной полимеризации. После окончания первой стадии синтеза в присутствии H_2 удаляли газовую фазу, из реактора отбирали пробу композита для определения его состава и ММ полимера. Далее проводили вторую стадию процесса, при котором рост цепи полимера происходил от поверхности наполнителя на тех же активных центрах. На первой стадии синтезировали ПЭ, а на второй – сверхвысокомолекулярный ПЭ, таким образом, ПЭ оказывался внешним слоем частицы композита, а сверхвысокомолекулярный ПЭ был прослойкой между поверхностью наполнителя и ПЭ (композит Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ). Полимеризацию на первом и втором этапе останавливали по достижении нужного состава композита. Готовый продукт отмывали этанолом и высушивали при 60°C .

Были синтезированы порошки композитов на основе частиц Al_2O_3 с двуслойным покрытием из сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭВП, в которых низкомолекулярный ПЭ являлся внешним слоем двойного покрытия, а сверхвысокомолекулярный ПЭ был промежуточным между поверхностью наполнителя и слоем ПЭВП (Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ). Молекулярная масса сверхвысокомолекулярного ПЭ составляла 2.0×10^6 , а ПЭВП – 3.7×10^5 , 2.5×10^5 и 3.0×10^4 , массовое соотношение сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ в полимерной матрице было 80 : 20. Композиты содержали около 30 об. % (70 мас. %) Al_2O_3 (степень наполнения $\phi \sim 0.3$). Также синтезировали двуслойные композиты с ММ полиэтилена 3.0×10^4 , массовое соотношение сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ, в которых менялось в диапазоне от 92 : 8 до 15 : 85, а содержание Al_2O_3 было около 10 об. % (30 мас. %), (степень наполнения $\phi \sim 0.1$).

Методы исследования композитов

Состав синтезированных композитов определяли методом ТГА на дериватографе Q-1500 D в среде аргона при скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Среднюю молекулярную массу полимерной матрицы после вытравливания наполнителя плавиковой кислотой определяли на основе характеристической вязкости разбавленного раствора полимера в декалине при температуре 135°C . Среднюю молекулярную массу рассчитывали по уравнению Margolies $M_w = 5.37 \times 10^4 [\eta]^{1.49}$.

Образцы для исследования свойств получали методом горячего прессования в пресс-форме закрытого типа, образец термостатировали

при 190°C в течение 10 мин без давления, затем выдерживали в течение 10 мин под давлением 10 МПа при 190°C и охлаждали под давлением со скоростью $\sim 8^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 50°C .

Теплофизические характеристики прессованных композитов (температуру плавления и кристаллизации) анализировали на сканирующем калориметре (“Netzsch”, Германия, модель DSC-204 F1) в диапазоне $30\text{--}190^\circ\text{C}$. Точность измерения температуры 0.1°C . Исследования проводили в атмосфере аргона для исключения процессов термоокисления полимера. Каждый образец подвергали двум циклам нагревания–охлаждения при скорости нагревания и охлаждения $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Степень кристалличности полимерной матрицы вычисляли по формуле $X_c = \Delta H_m / \Delta H_{om} \times 100\% / (1 - z)$, где ΔH_m – экспериментальная теплота плавления полимера, $\Delta H_{om} = 293 \text{ Дж/г}$ – теплота плавления идеального кристалла ПЭ, z – весовая фракция наполнителя в композите. Значение толщины кристаллического сердечника L_c рассчитывали по формуле $L_c = 2\sigma T_m^0 / \Delta H_v (T_m^0 - T_{onset})$ [11], где $\sigma = 70 \times 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ (свободная поверхностная энергия ламели), $\Delta H_v = 288 \times 10^6 \text{ Дж/м}^3$ (энтальпия плавления идеального кристалла) и $T_m^0 = 418 \text{ К}$ (температура плавления идеального кристалла), T_{onset} – onset температура начала плавления.

Используя полученные значения L_c и X_c , по уравнениям $L_p = L_c / 100/X_c$ и $L_p = L_c + L_a$ рассчитывали толщину ламели (большой период) L_p и толщину аморфного (неупорядоченного) междукристаллического пространства L_a соответственно.

Характер распределения частиц наполнителя в полимерной матрице пленочных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе высокого разрешения “Prisma E”. Для приготовления низкотемпературного скола пленочный образец замораживали в жидком азоте и затем хрупко разламывали. На поверхность порошков и пленочных сколов наносили слой Au.

Деформационно-прочностные характеристики материалов при одноосном растяжении образцов в форме двусторонних лопаток (тип 5, эквивалентная длина 50 мм) со скоростью деформации 50.0 мм/мин по ISO 527-2:2012 определяли при комнатной температуре ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) на испытательной машине “JJ Instruments T5K”. За результат испытания принимали среднее арифметическое значение результатов пяти–шести параллельных измерений.

Динамические механические свойства прессованных образцов изучали на динамическом механическом анализаторе DMA 242 C/1/F фирмы “Netzsch” (Германия). Испытания проводили в режиме растяжения на образцах в виде пленок

размером $20 \times 5 \times 0.5$ мм, изготовленных горячим прессованием при температуре 190°C и давлении 10 МПа, в диапазоне температур от -160 до $+150^\circ\text{C}$ при скорости нагрева $2^\circ\text{C}/\text{мин}$, частоте колебаний $f = 1$ Гц и амплитуде порядка 0.2%.

Дифракционные кривые прессованных композитов получали на рентгеновском дифрактометре “Rigaku SmartLab-3” (Япония) в геометрии “на отражение”. Для генерации рентгеновского излучения использовали трубку с медным анодом (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) при ускоряющем потенциале 40 кВ и токе трубки 50 мА. В дифрактометре на входе рассеянного рентгеновского пучка в детектор устанавливали фильтрующую линзу, которой подавляли характеристическую линию CuK_β и тормозной фон. Сканирование широкоугольного рентгеновского рассеяния (WAXD) выполняли в дискретном режиме в диапазоне углов 2θ от 12° до 30° . Интенсивность дифракции регистрировали с шагом 0.02° . Анализ профилей рефлексов проводили по методу Шеррера [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные композиты Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ представляют собой реакторные порошки с двуслойным полимерным покрытием на частицах наполнителя, в котором слой сверхвысокомолекулярного ПЭ находится непосредственно на поверхности наполнителя, а второй слой из ПЭ более низкой молекулярной массы является внешним. В прессованных образцах полученных композитов достигается равномерное распределение частиц наполнителя в полимерной матрице, как показывает СЭМ-изображение поверхности хрупкого скола прессованного образца (рис. 1).

Влияние соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ и молекулярной массы ПЭ на кристалличность и параметры кристаллической структуры композитов на основе реакторных порошков композитов с двуслойным покрытием Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ

Ранее нами было показано [14], что двуслойные композиты Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ имеют один пик на термограммах плавления и кристаллизации как в насеченных порошках, так и при их втором плавлении, кристалличность полимерной матрицы у них выше, чем у композитов только со сверхвысокомолекулярным ПЭ и увеличивается с повышением содержания ПЭ в матрице.

В данной работе исследовано влияние величины соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ при постоянной молекулярной массе ПЭ, а также влияние величины молекулярной массы ПЭ

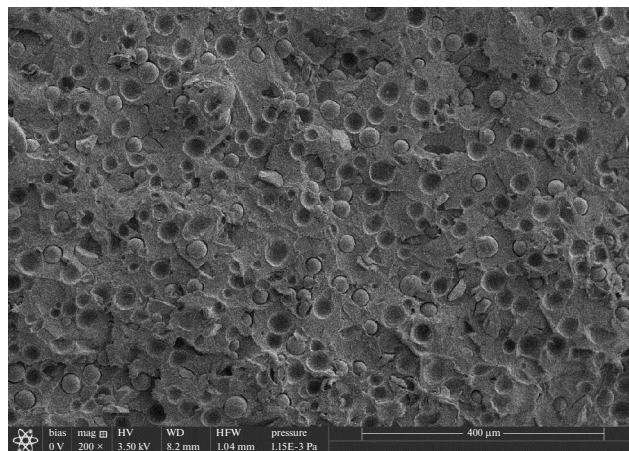


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности хрупкого скола прессованного композита Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ.

при постоянном соотношении сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ на кристалличность и параметры кристаллической структуры прессованных композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ.

В табл. 1 приведены рассчитанные по данным ДСК значения кристалличности и параметров ламелей (толщина кристаллита L_c , толщина ламели L_p и толщина аморфного межкристаллического слоя L_a) для прессованных композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ в зависимости от соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ в двуслойном покрытии наполнителя от 85 : 15 до 15 : 85 при постоянной молекулярной массе ПЭ, равной 3.0×10^4 г/моль.

Как показывают представленные в табл. 1 данные, введение в полимерное покрытие на частицах Al_2O_3 внешнего слоя из ПЭ с $M = 3 \times 10^4$ в количестве 15 мас. % от общего количества полимера повысило кристалличность матрицы на 7%, снизило толщину ламелей L_p ~ на 8 нм и ~ на 7 нм толщину аморфного межкристаллического слоя L_a в полимерной матрице. С увеличением доли ПЭ наблюдалась тенденция более плавного уменьшения толщины ламелей и аморфного межкристаллического слоя. Толщина кристаллического сердечника L_c во всех композитах практически не изменялась.

Также методом ДСК были исследованы теплофизические свойства прессованных композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ с постоянным соотношением сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ ~ 80 : 20 и молекулярной массой ПЭ во внешнем слое покрытия, равной 3.7×10^5 , 2.5×10^5 и 3.0×10^4 г/моль. Расчетные значения кристалличности и параметров ламелей полимерной матрицы композитов представлены в табл. 2. Как видно, введение

Таблица 1. Зависимость кристалличности и параметров ламелей полимера, рассчитанных по данным ДСК, от соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ в полимерной матрице прессованных композитов Al₂O₃/сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ при постоянных молекулярной массе ПЭ 3 × 10⁴ и степени наполнения φ ~ 0.1

Состав композита	φ	Соотношение сверх- высокомолекулярный ПЭ : ПЭ, мас. %	T _{пл} , °C	ΔH, Дж/г ПЭ	с, %	T _{onset} , °C	Lc	Lp	La
							нм		
Al ₂ O ₃ /сверхвысоко- молекулярный ПЭ	0.10	—	138.6	98	33	127.7	11.8	3.3	23.5
Al ₂ O ₃ /сверхвысоко- молекулярный ПЭ/ПЭ	0.10	85 : 15	138.5	118	40	126.6	11.1	27.5	16.4
	0.09	67 : 33	139.3	125	43	126.2	10.9	25,5	14.6
	0.11	46 : 54	139.0	136	47	127.4	11.6	24.9	13.3
	0.12	37 : 63	140.0	145	50	126.2	10.9	22.0	11.1
	0.12	15 : 85	138.7	157	53	127.1	11.4	21.3	9.9
Al ₂ O ₃ /ПЭ	0.13	—	138,7	168	57	128.8	12.7	22.1	9.4

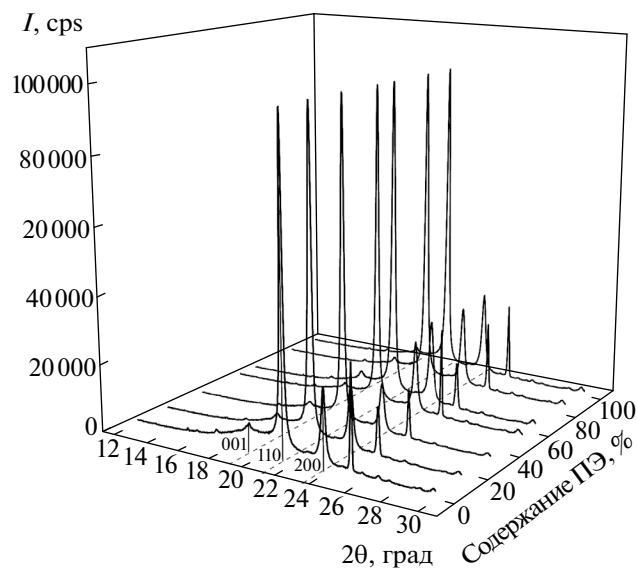


Рис. 2. Спектры большеуглового рентгеновского рассеяния от прессованных образцов композитов Al₂O₃/сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ в зависимости от соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ в полимерной матрице. Молекулярная масса ПЭ 3 × 10⁴ г/моль, степень наполнения φ ~ 0.1.

в сверхвысокомолекулярный ПЭ методом полимеризационного наполнения частиц Al₂O₃ снизило кристалличность полимера, при этом увеличилась толщина (большой период) ламели *L_p* и толщина аморфного слоя *La*, толщина кристаллита *L_c* практически не изменилась. Двуслойные композиты Al₂O₃/сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ показали более высокую (на ~6–12%) степень кристалличности относительно композитов со

сверхвысокомолекулярным ПЭ, у них снизились толщина ламелей на ~5–10 нм и толщина аморфного слоя на ~5–8 нм. Характер зависимости аналогичен описанному выше (табл. 1) в случае варьирования соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ.

Параметры кристаллической структуры прессованных образцов композитов Al₂O₃/сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ, в которых соотношение сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ в полимерной матрице изменялось от 85 : 15 до 15 : 85 при постоянной молекулярной массе ПЭ = 3 × 10⁴ г/моль и степени наполнения φ ~ 0.1, были исследованы также методом РСА.

На рис. 2 приведены рентгенодифракционные спектры прессованных композитов, полученные в области больших углов 2θ = 12°–30°. На всех дифрактограммах присутствуют характерные для ПЭ два интенсивных пика, относящихся к плоскостям орторомбической решетки: 110 при 2θ = 21.3° и 200 при 2θ = 23.7°, а также менее интенсивный пик моноклинной фазы 001 при 2θ = 19.15°, наличие которой связывают с присутствием внутренних напряжений кристаллической структуры, возникающих в результате сдвиговых напряжений в процессе кристаллизации полимера [15]. Моноклинная кристаллическая фаза присутствует в количестве 0.7–1.3%.

При увеличении доли ПЭ в полимерной матрице форма дифракционной кривой не изменяется, тогда как положение рефлексов смещается в сторону малых углов, что более заметно для моноклинной фазы, и наблюдается уменьшение полуширины орторомбических пиков 110 и 200 и пика моноклинной фазы 001.

Таблица 2. Зависимость кристалличности и параметров ламелей полимера, рассчитанных по данным ДСК, прессованных композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ от молекулярной массы ПЭ при постоянном соотношении сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ ~ 80 : 20

Состав композита	Молекулярная масса ПЭ	ϕ	Сверхвысокомолекулярный ПЭ в матрице, мас. %	$T_{\text{пл}}$, °C	ΔH , Дж/г ПЭ	c , %	T_{onset} , °C	L_c	L_p	L_a
								нм		
Сверхвысокомолекулярный ПЭ	2×10^6	0	100	135.9	132	45	128.5	12.4	24.3	11.9
Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ	2×10^6	0.31	100	134.8	98	40	127.8	11.9	30.1	18.2
Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ	3.7×10^5	0.28	75	136.5	118	51	125.6	10.6	20.8	10.2
	2.5×10^5	0.32	80	135.2	125	52	126.2	10.9	21.1	10.2
	3.0×10^4	0.30	77	135.8	149	46	127.4	11.6	25.5	13.9

Таблица 3. Данные рентгеноструктурного анализа в больших углах прессованных композитов в зависимости от соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ в полимерной матрице (молекулярная масса ПЭ 3×10^4 , $\phi \sim 0.1$)

Состав композита	Соотношение сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ, мас. %	c , %	D_{110} , нм	D_{200} , нм	D_{001} , нм
Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ	—	56	39.2	27.0	11.0
Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ	85 : 15	63	31.6	23.8	15.1
	67 : 33	64	36.3	26.1	13.6
	46 : 54	64	40.2	27.6	18.0
	37 : 63	65	33.5	26.2	17.8
	15 : 85	66	37.0	27.0	16.3
Al_2O_3 /ПЭ	—	66	40.2	29.6	25.0

По линейной полуширине профилей рефлексов по методу Шеррера были рассчитаны размеры кристаллитов в направлении, перпендикулярном плоскостям (110) D_{110} , (200) D_{200} , (001) D_{001} . Рассчитанные параметры в зависимости от соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ в полимерной матрице двуслойных композитов сведены в табл. 3. Согласно приведенным данным, при повышении содержания ПЭ растет степень кристалличности и размер ламелей полимерной матрицы. Наиболее заметно на степень кристалличности повлияло введение в матрицу 15 мас. % ПЭ, что наблюдалось и при исследовании этих композитов методом ДСК, с возросла на ~7%, далее происходило ее плавное увеличение. Размеры ламелей также имеют тенденцию к увеличению по мере возрастания доли ПЭ в полимерном покрытии частиц Al_2O_3 , особенно заметную для моноклинной фазы.

Влияние величины молекулярной массы ПЭ в двуслойном со сверхвысокомолекулярным ПЭ

полимерном покрытии на частицах наполнителя на молекулярную подвижность в полимерной цепи была исследована методом ДМА. На рис. 3 приведена температурная зависимость модуля потерь E'' в области α -релаксации полиэтиленовой матрицы для композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ в зависимости от молекулярной массы ПЭ при постоянном соотношении сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ, а также для сверхвысокомолекулярного ПЭ и композита Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ.

Обычно α -релаксацию связывают с движением или деформацией в межфазных (межкристаллических) аморфных областях (складки, петли, связующие молекулы) вследствие увеличения подвижности цепей в самих кристаллах [16]. По изменениям интенсивности E'' и положения температурного пика α -релаксации можно судить об изменениях в структуре полимерных смесей,

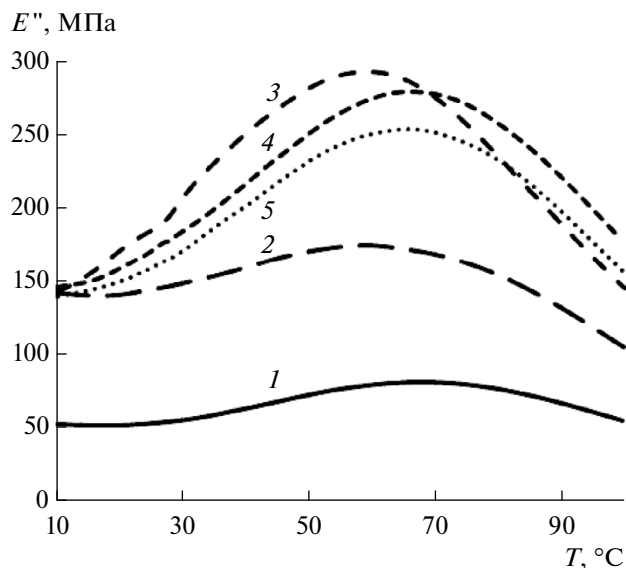


Рис. 3. Температурные зависимости модуля потерь сверхвысокомолекулярного ПЭ с $M = 2.0 \times 10^6$ г/моль (1), композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ с $M = 2.0 \times 10^6$ г/моль (2) и Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ (3–5) с молекулярной массой ПЭ 3.7×10^5 (3), 2.5×10^5 (4) и 3.0×10^4 г/моль (5). Соотношение сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ ~ 80 : 20 мас. %, $\phi \sim 0.3$.

размерах кристаллов и о наличии сокристаллизации полимеров [17, 18].

Ранее нами было показано, что у композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ при изменении соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ в двуслойном покрытии от 85 : 15 до 15 : 85 при молекулярной массе ПЭ 3.0×10^4 г/моль модуль потерь E'' в области α -релаксации увеличивался по мере повышения содержания ПЭ в полимерной матрице, при этом он был ниже, чем у композитов с ПЭ, но выше, чем со сверхвысокомолекулярным ПЭ [14].

Как показывают приведенные на рис. 3 данные, присутствие наполнителя и изменение молекулярной массы ПЭ в двуслойных композитах повлияло на значения модуля потерь и положение температурного максимума. Самый низкий модуль потерь – 82 МПа наблюдался у чистого сверхвысокомолекулярного ПЭ (кривая 1), у композита на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ (кривая 2) E'' увеличился до 177 МПа, а температурный пик сдвинулся в низкотемпературную область ~ на 6 °C. Для двуслойных композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ обе эти характеристики зависят от молекулярной массы ПЭ, синтезированного в качестве второго (внешнего) слоя полимерного покрытия на частицах Al_2O_3 . Добавление к покрытию из сверхвысокомолекулярного ПЭ слоя полиэтилена с $M = 3.7 \times 10^5$ (кривая 3) повысило модуль потерь

до 294 МПа, при этом температура пика α -релаксации практически не изменилась и составила ~59 °C. При дальнейшем снижении молекулярной массы ПЭ до 2.5×10^5 (кривая 4) и до 3.0×10^4 (кривая 5) модуль E'' снижался до 280 и до 255 МПа соответственно, а пик сместился в более высокотемпературную область (~66 °C). Модуль потерь E'' отражает способность материала рассеивать динамические нагрузки. В большей степени рассеивающей способностью обладает сверхвысокомолекулярный ПЭ благодаря высокой молекулярной массе и структурным особенностям молекулярной цепи. Модуль E'' исследованных материалов повышался при введении в сверхвысокомолекулярный ПЭ наполнителя и ПЭ с $M = 3.7 \times 10^5$, а при снижении молекулярной массы ПЭ до 2.5×10^5 и 3.0×10^4 он уменьшался, что означает снижение демпфирующей способности.

Деформационно-прочностные свойства композитов с двуслойным покрытием Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ в зависимости от соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ и молекулярной массы ПЭ

Состав полимерной матрицы и изменения параметров кристаллической структуры полимерной матрицы исследованных композитов повлияли на их деформационно-прочностные характеристики при одноосном растяжении.

Зависимости предела прочности, относительного удлинения и модуля упругости при растяжении прессованных композитов от содержания ПЭ в двуслойном полимерном покрытии при одной и той же молекулярной массе ПЭ, равной 3×10^4 г/моль, приведены на рис. 4. Как показывают представленные результаты, увеличение содержания ПЭ в композите сопровождается значительным повышением относительного удлинения и модуля упругости композитов, предел прочности при этом падает.

На рис. 5 представлены диаграммы растяжения и их начальные участки образцов двуслойных композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ при варьировании молекулярной массы ПЭ в композите от 3.7×10^5 г/моль, до 3.0×10^4 г/моль и одном и том же соотношении сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ ~ 80 : 20 в матрице при $\phi \sim 0.3$ и ММ сверхвысокомолекулярного ПЭ 2.0×10^6 г/моль. Там же приведены данные для композита Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ.

Как показывают эти данные, все исследованные композиты растягивались с небольшим упрочнением. На диаграмме растяжения композита со сверхвысокомолекулярным ПЭ (кривая 1) имеется неявно выраженный пик текучести, у двуслойного композита с молекулярной массой ПЭ 3.7×10^5 (кривая 2) присутствует выраженный предел текучести, при снижении молекулярной

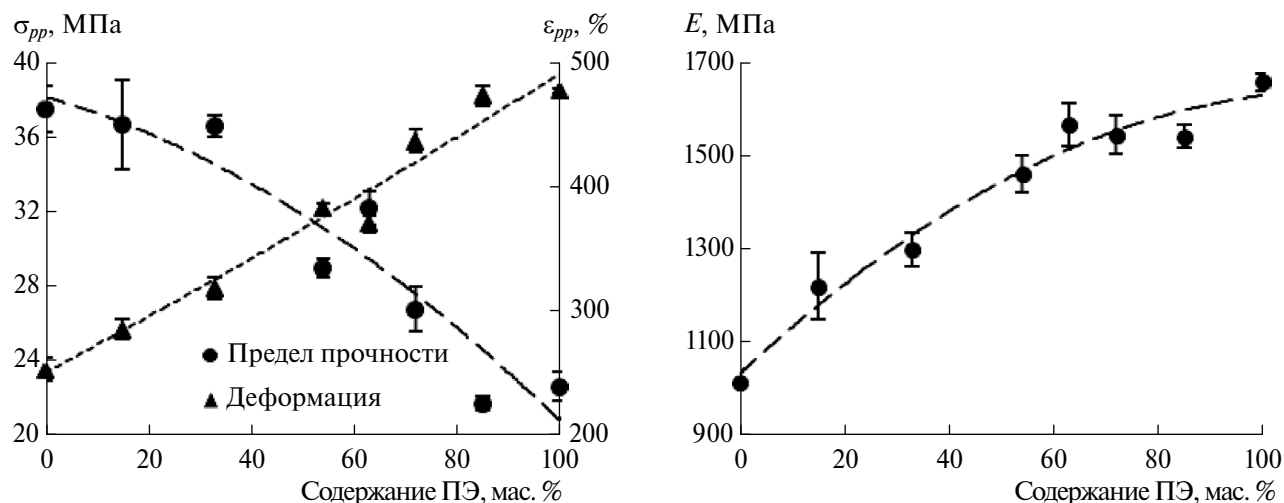


Рис. 4. Зависимости предела прочности и деформации при растяжении (а) и модуля упругости (б) прессованных композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ от содержания ПЭ в двуслойном полимерном покрытии при постоянной молекулярной массе ПЭ 3×10^4 г/моль и степени наполнения $\phi \sim 0.1$.

массы ПЭ до 2.5×10^5 (кривая 3) значение предела текучести уменьшилось. Композит с двуслойным полимерным покрытием, в котором молекулярная масса ПЭ равна 3.0×10^4 (кривая 4) растягивался с образованием шейки, хотя пик текучести на деформационной кривой неявный.

В табл. 4 представлены деформационно-прочностные характеристики при одноосном растяжении двуслойных композитов в зависимости от величины молекулярной массы ПЭ в двуслойном покрытии на частицах наполнителя и для композита Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ. Как видно, модуль упругости при растяжении композитов на основе Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ для исследованного диапазона молекулярных масс ПЭ во внешнем слое и массовом соотношении сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ = 80 : 20 в матрице с учетом доверительных интервалов находится практически на одном уровне и составляет 1600–1700 МПа. Степень кристалличности по ДСК композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ при этом практически не изменяется и равна $\sim 50\%$, тогда как с композита Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ составляет $\sim 40\%$. Прочность при растяжении также находится практически на одном уровне — около 20 МПа. При этом при введении в композит на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ более низкомолекулярного ПЭ в качестве внешнего полимерного слоя на частицах Al_2O_3 наблюдается почти двукратное увеличение относительного удлинения при разрушении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом полимеризационного наполнения синтезированы композиционные материалы с дву-

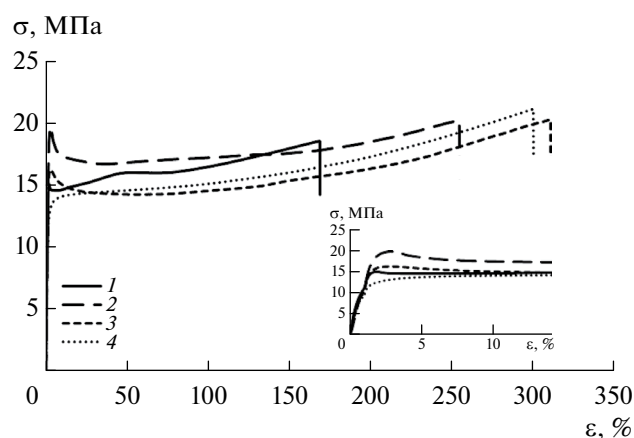


Рис. 5. Диаграммы растяжения и их начальные участки прессованных композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ в зависимости от молекулярной массы ПЭ в двуслойном покрытии частиц наполнителя: 1 — Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ; 2–4 — Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ с молекулярной массой ПЭ 3.7×10^5 (2), 2.5×10^5 (3) и 3.0×10^4 г/моль (4). Соотношение сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ $\sim 80 : 20$, $\phi \sim 0.3$, ММ сверхвысокомолекулярного ПЭ = 2.0×10^6 г/моль.

слойным покрытием из сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭ более низкой молекулярной массы на поверхности частиц наполнителя (Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ) путем двустадийной последовательной полимеризации этилена при регулировании соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ при постоянной молекулярной массе ПЭ и молекулярной массы ПЭ при постоянном соотношении сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ в композитах. При этом ПЭ является внешним слоем на поверхности частиц композитов,

Таблица 4. Деформационно-прочностные свойства композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ при одноосном растяжении в зависимости от молекулярной массы ПЭ при соотношении сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ в композитах $\sim 80 : 20$ и степени наполнения $\phi \sim 0.3$

Состав композита	Молекулярная масса ПЭ	Соотношение сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ, мас. %	E , МПа	s_{pp} , МПа	ϵ_{pp} , %
Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ	2.0×10^6	—	1650 ± 240	19 ± 1	180 ± 10
Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ	3.7×10^5	75 : 25	1570 ± 100	20 ± 2	250 ± 30
	2.5×10^5	80 : 20	1600 ± 100	20 ± 1	310 ± 10
	3.0×10^4	77 : 23	1770 ± 20	21 ± 1	300 ± 10

а сверхвысокомолекулярный ПЭ находится непосредственно на поверхности частиц наполнителя. Методами ДСК и РСА исследованы степень кристалличности и параметры кристаллической структуры прессованных образцов композитов в зависимости от состава двуслойного покрытия. В прессованных композитах с увеличением доли ПЭ в двуслойном покрытии в обоих случаях наблюдается повышение степени кристалличности и изменение параметров ламелей. Согласно данным ДМА (модуль потерь в области α -релаксации), изменяется подвижность полимерных цепей в межкристаллическом аморфном слое. Увеличение содержания ПЭ в композите сопровождается значительным повышением относительного удлинения и модуля упругости композитов, предел прочности при этом падает. Таким образом, создание методом полимеризационного наполнения двуслойного покрытия сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ на поверхности частиц наполнителя с внешним слоем из ПЭ более низкой молекулярной массы влияет на кристаллическую структуру матрицы композитов и позволяет модифицировать их деформационно-прочностные свойства.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № FFZE-2022-0009 (Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brevnov P.N., Kirsankina G.R., Zabolotnov A.S., Krashenninnikov V.G., Grinev V.G., Berezkina N.G., Sinevich E.A., Shcherbina M.A., Novokshonova L.A. // Polymer Science C. 2016. V. 58. № 1. P. 38.
2. Kudinova O.I., Nezhenyi P.A., Grinev V.G., Ryvkina N.G., Krashenninnikov V.G., Berezkina N.G., Ladygina T.A., Novokshonova L.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. № 4. P. 764.
3. He X., Wang Y., Wang Q., Tang Y., Liu B. // J. Macromol. Sci. B. 2016. V. 55. № 10. P. 1007.
4. Lucas A. de A., Ambrósio J.D., Otaguro H., Costa L.C., Agnelli J.A.M. // Wear. 2011. V. 270. № 9–10. P. 576.
5. Ahmad M., Wahit M.U., Kadir M.R.A., Dahlan K.Z.M., Jawaid M. // J. Polym. Eng. 2013. V. 33. № 7. P. 599.
6. Pan X., Huang Y., Zhang Y., Liu B., He X. // Mater. Res. Express, 2019. V. 6. P. 035306.
7. Wu B., Cai Y., Zhao X., Ye L. // Polymer Testing. 2021. V. 93. P. 106973.
8. Novokshonova L.A., Meshkova I.N., Ushakova T.M., Grinev V.G., Ladigina T.A., Glutseva N.M., Kudinova O.I., De Boer S. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 87. P. 577.
9. Ruff M., Paulik C. // Macromol. React. Eng. 2012. V. 6. № 8. P. 302.
10. Stürzel M., Mihan S., Mülhaupt R. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 3. P. 1398.
11. Ruff M., Lang R.W., Paulik C. // Macromol. React. Eng. 2013. V. 7. № 7. P. 328.
12. Ushakova T.M., Starchak E.E., Gostev S.S., Grinev V.G., Krashenninnikov V.G., Gorenberg A.Ya., Novokshonova L.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. № 3. P. 504.
13. Balta-Calleja F.J., Vonk C.G. X-Ray Scattering of Synthetic Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1989.
14. Gusarov S.S., Kudinova O.I., Maklakova I.A., Ryvkina N.G., Gulin A.A., Ladygina T.A., Novokshonova L.A. // Polymer Science B. 2023. V. 65. № 6. P. 946.
15. Myasnikova L., Baidakova M., Drobot'ko V., Ivanchev S., Ivan'kova E., Radovanoca E., Yagovkina M., Marikhin V., Zubavichus Y., Dorovatovskii P. // J. Macromol. Sci. B. 2019. V. 11. P. 847.
16. Sewda K., Maiti S.N. // Polym. Bull. 2013. V. 70. P. 2657.
17. Khanna Y.P., Turi E.A., Taylor T.J., Vickroy V.V., Abbott R.F. // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 1302.
18. Ferreira E.H.C., Fachine G.J.M. // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. № 38. P. 49604.