

УДК 678.742:546.26

№ 366, 06 + 1710.1

¹Ю.О. Нікітін, канд. техн. наук²Л.С. Дзюбенко, канд. хім. наук³С.І. Левицька⁴О.О. Сап'яненко⁵В.В. Брей, канд. хім. наук

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІПРОПІЛЕНУ ТА ВИСОКОДИСПЕРСНОГО АЛЮМОАЕРОСИЛУ З МОДИФІКОВАНОЮ ПОВЕРХНЕЮ

¹Національний авіаційний університет, nikitin@g.com.ua^{2,3,4,5}Інститут хімії поверхні Національної академії наук України

Наведено результати дослідження впливу модифікування поверхні високодисперсного алюмоаеросилу на фізико-механічні властивості його композицій із поліпропіленом. Установлено, що присутність у композиційних полімерних матеріалах вихідного алюмоаеросилу зменшує повзучість і збільшує мікротвердість поверхневого шару матеріалу. Наявність у композиційних полімерних матеріалах модифікованого наповнювача підсилює цей ефект, що викликано впливом олігомерного модифікатора на поверхні частинок на процес формування структури композиційного матеріалу як на молекулярному, так і на надмолекулярному рівнях. Посилення механічних властивостей полімерних композицій із високим вмістом модифікованого алюмоаеросилу та сповільнення процесу термоокиснювальної деструкції зумовлено формуванням більш щільної та рівномірної структурної сітки приповерхневих шарів полімеру завдяки пластифікуючому впливу олігомерного модифікатора на поверхні наповнювача.

Вступ

Одним із перспективних методів створення композиційних полімерних матеріалів (КПМ) є модифікування структури полімеру шляхом введення дисперсних наповнювачів у вигляді твердих добавок як органічної, так і неорганічної природи.

Різні наповнювачі в широкому інтервалі концентрацій можуть по-різному впливати на структуру і властивості полімерних матеріалів. За низького вмісту вони поводять себе, переважно, як штучні зародки структуроутворення, а за більш високого – виявляють складний вплив на структуру та властивості матеріалу [1].

Одним із факторів, що визначають властивості КПМ, є природа взаємодії макромолекул із поверхнею наповнювача. Важливе значення при цьому має проблема поверхневого модифікування наповнювачів і модифікування поверхні твердих тіл для підвищення адгезії до них полімерних речовин [2].

Модифікування наповнювача прищепленим полімером надає його поверхні полімерофільності, що сприяє дезагрегуванню частинок наповнювача та підвищенню його дисперсності в полімерних середовищах та органічних розчинниках. Останнє поліпшує сумісність наповнювача з полімером та сприяє збільшенню міцності системи [3].

Однієї з важливих задач створення КПМ є забезпечення заданого значення характеристик

міцності і термостійкості в конкретних умовах експлуатації [4].

Перевага вивчення фізико-механічних властивостей через мікромеханічні випробування поверхневих шарів матеріалів з оцінкою мікротвердості зумовлена тим, що процес випробувань перебуває на обмеженій ділянці поверхні матеріалу без її руйнування.

Принципово мікромеханічні випробування матеріалів не відрізняються від інших механічних випробувань. До матеріалу прикладається зовнішня сила і досліджується результат її впливу. Різниця лише в тому, що при мікромеханічних випробуваннях впливу піддається поверхня матеріалу, а при інших механічних випробуваннях результатом впливу зовнішнього навантаження є загальний об'єм досліджуваного матеріалу.

Широке розповсюдження отримали експериментальні дослідження по визначенню механічних констант об'єму матеріалу для різних металів на основі випробувань на твердість і мікротвердість [5; 6].

Важливим напрямом використання мікромеханічних випробувань є застосування значення мікротвердості як міри міцності хімічного зв'язку. Значення мікротвердості можуть мати також кореляцію з такими фізико-хімічними властивостями матеріалу, як теплота утворення, термоємність та ін. [7].

За результатом дослідження встановлені нові можливості використання мікромеханічних випробувань що до оцінки енергії зовнішнього деформування структури поверхні матеріалу [8].

Мета дослідження

Для досліджень впливу модифікування поверхні високодисперсного алюмоаеросилу на фізико-механічні властивості його композиції із поліпропіленом (ПП) використовували ПП із молекулярною масою 200 000, індексом розплаву 0,2 і атактичністю 3,05. Як тверді високодисперсні добавки використовували алюмоаеросил (ААС) виробництва Калуського експериментального заводу Інституту хімії поверхні Національної академії наук України.

Алюмоаеросил був отриманий шляхом сумісного гідролізу SiCl_4 і AlCl_3 у полум'ї повітряно-водневого пальника. Вміст Al_2O_3 становив 6 мас. %, питома поверхня – 65 м²/г.

Процес модифікування ААС здійснювали парофазовою полімеризацією *n*-бутилвінілового ефіру на поверхні ААС без попереднього закріплення на поверхні ААС ініціатора полімеризації.

Як показали наші дослідження [9], ініціювати процес полімеризації в системі ААС – *n*-бутилвініловий ефір могли брестедівські кислотні центри. Вони присутні на поверхні ААС зі вмістом Al_2O_3 , меншим за 10,0 мас. %, унаслідок того, що іони алюмінію знаходяться в тетраедричній координації.

Вміст модифікатора на поверхні високодисперсних добавок ААС модифікованою ААСМ становив 10,0 мас. %. За результатами досліджень методом польової іонної мас-спектрометрії модифікатор являє собою олігомер із довжиною ланцюга 8–9 мономерних одиниць [9].

Зразки КПМ для дослідження процесів плавлення, кристалізації та термоокиснювальної деструкції готували шляхом суміщення компонентів в етиловому спирті та перемішування в суспензії протягом 20 хв із наступним висушуванням на повітрі за 80°C протягом 90 хв.

Для мікромеханічних досліджень зразки КПМ одержували пресуванням із розплаву порошкоподібного матеріалу за температури 180°C та тиску 15 МПа з охолодженням на повітрі зі швидкістю 5 град/хв. Товщина зразків становила 2 мм, діаметр – 80 мм.

Методика дослідження

Дослідження процесів плавлення, кристалізації та термоокиснювальної деструкції проводили методами диференціального термічного аналізу (ДТА) і диференціальної термогравіметрії (ДТГА) на дериватографі Q-1500D фірми MOM

(Будапешт). Для дослідження використовували платинові тиглі, як еталон брали порошок Al_2O_3 . Проба становила 200 мг, точність визначення температури під час реєстрації термограм в інтервалі 20–250°C – 2 град.

Для вивчення процесів плавлення та кристалізації ПП і композицій на його основі реєстрували термограми в інтервалі від кімнатної температури до 250°C при швидкості нагрівання 5 град/хв. Спочатку зразок у вигляді порошку плавився в тиглі дериватографа при нагріванні до 180°C за зазначеної швидкості підйому температури. Потім він кристалізувався в тиглі за довільного охолодження на повітрі. Розрахована за термограмою швидкість охолодження становила 1,5 град/хв. Для отриманих таким способом зразків реєструвалися термограми за зазначених умов. Із кривих ДТА визначалися температури початку плавлення T_2 , плавлення $T_{пл}$, початку кристалізації T_1 і кристалізації $T_{кр}$. Інтервал процесу, що може характеризувати розподіл кристалітів за розмірами, визначали як різницю між температурами, що відповідають точці плавлення $T_{пл}$ і точці початку плавлення T_2 [10].

Для калібрування площі піків плавлення використовували бензойну кислоту, тепловий ефект плавлення якої становить 33,9 кал/м [11].

Вивчення процесів термоокиснювальної деструкції здійснювали при нагріванні зразків зі швидкістю 10 град/хв в інтервалі температур 20–700°C.

Мікромеханічні дослідження здійснювалися на локальній ділянці поверхневого шару КПМ із використанням методу безперервного вдавлювання індентора [12]. Реалізація цього методу полягає в процесі вдавлювання в поверхневий шар матеріалу навантаженого індентора з одночасною безперервною реєстрацією навантаження на індентор P і глибини впровадження індентора h . У результаті таких випробувань одержують залежність $P = f(h)$ у вигляді двокоординатної діаграми, що має характерні ділянки: навантаження, витримка, розвантаження (рис. 1, а). Використання такої традиційної діаграми локального деформування поверхневого шару дозволяє одержати великий обсяг інформації про фізико-механічні властивості поверхневого шару, у т. ч. оцінити величину мікротвердості.

Для досліджень методом безперервного вдавлювання застосовували мікромеханічний пристрій “Нано/мікрон-гамма”, який забезпечував автоматизовану зміну та реєстрацію процесу навантаження, витримки і розвантаження [13], використовували кульовий індентор діаметром 3 мм (метод Бринеля). Діапазон навантаження на індентор становив 0–0,196 Н.

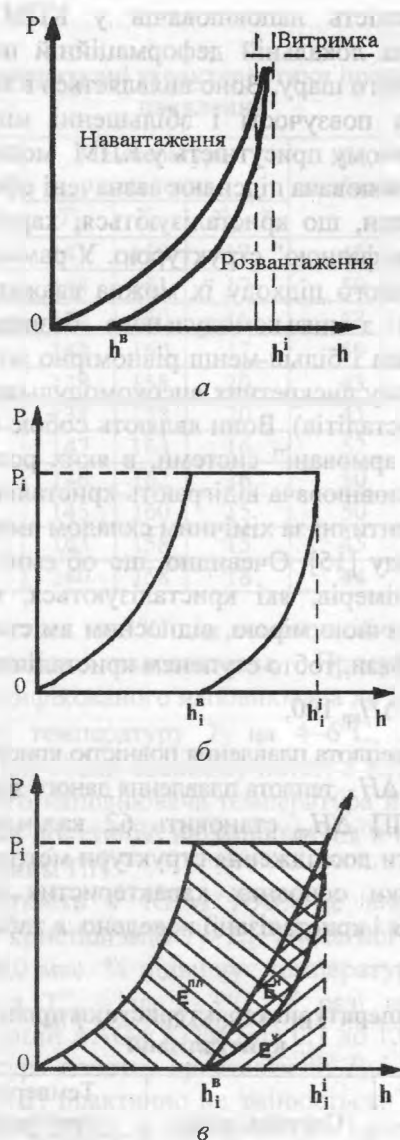


Рис. 1. Діаграми локального деформування поверхнього шару матеріалів: а – традиційна; б – із тривалою витримкою навантаження; в – повторно-статичного навантаження

Для досліджень методом безперервного вдавлювання КПМ була відпрацьована методика мікромеханічних випробувань, особливістю якої є використання тривалої витримки для реєстрації двокоординатної діаграми (рис. 1, б). Було встановлено, що в міру наростання навантаження процес деформування поверхнього шару ПП і КПМ на його основі має стадії пружного, пружно-еластичного та пластичного деформування. Залежно від прикладеного навантаження на індентор відбувається повне відновлення вихідного стану випробуваної ділянки. За певного її значення з'являється відбиток. Після тривалої витримки навантаження на індентор здійснювали фіксування істинної h_i^i і відновленої глибини h_i^a проникнення індентора. Для максимальної глибини проникнення індентора розраховували величину мікротвердості за формулою:

$$HВ = P/\pi D h_i^i.$$

За результат брали середнє значення п'яти вимірювань даного показника. Вивчення закономірностей локального деформування поверхнього шару матеріалів здійснювали також у режимі повторно-статичного навантаження і поетапного зростання навантаження на індентор (рис. 1, в). За вдавлювання індентора з навантаженням P_i , подальшого розвантаження і повторного навантаження до P_i за діаграмою $P = f(h)$ визначали ступінь деформування поверхнього шару матеріалу зразка $\Delta\epsilon_i$ за формулою

$$\Delta\epsilon_i = (\Delta h_i^i / h_i^a) 100 \%,$$

де h_i^i – істинна глибина проникнення індентора; h_i^a – відновлена глибина проникнення індентора.

При цьому реєстрували загальну енергію локального деформування поверхнього шару матеріалу зразка $E^{зар}$, до якої належать енергія пружного $E^{уп}$ і пластичного деформування $E^{пл}$:

$$E^{зар} = E^{уп} + E^{пл}.$$

Енергія пружного деформування $E^{уп}$ витрачається на пружно-еластичну деформацію поверхнього шару, а енергія пластичного деформування $E^{пл}$ – на утворення відбитка на поверхні.

Застосування енергетичного підходу дозволяє використовувати критерії, що характеризують зміну пружних $D^{уп}$ і пластичних властивостей $D^{пл}$ матеріалу в процесі локального деформування поверхнього шару:

$$D^{уп} = E^{уп}/E^{зар};$$

$$D^{пл} = E^{пл}/E^{зар}.$$

Процеси локального навантаження та розвантаження поверхнього шару матеріалу зразка в енергетичному змісті є незворотними, унаслідок чого на діаграмі локального деформування з'являється петля гістерезису, що характеризує процес поглинання енергії непружного деформування $E^{непр}$, пов'язаного з перебудовою структури поверхнього шару матеріалу, що дозволяє використати структурний критерій ідентифікації стану поверхнього шару $D^{непр}$ [14]:

$$D^{непр} = E^{непр}/E^{зар}.$$

Фізичний зміст енергії непружного деформування $E^{непр}$ полягає в тому, що вона характеризує ефект непружності (величину внутрішнього тертя), і зумовлений тим, що в процесі локального деформування поверхнього шару КПМ зміна форми макромолекул не може відбутися миттєво при зміні навантаження.

Результати дослідження

З діаграми локального деформування поверхнього шару ПП і КПМ із тривалою витримкою навантаження на індентор видно, що викорис-

тання високодисперсного наповнювача ААС призводить до зниження величини приросту глибини проникнення індентора ($\Delta h_i = h_i^1 - h_i^0$). Зі зростанням вмісту ААС у КПМ цей ефект підсилюється (рис. 2, а). Присутність модифікатора на поверхні високодисперсного ААС, що входить у КПМ, сприяє зменшенню величини приросту глибини проникнення Δh_i (рис. 2, б) у порівнянні з використанням вихідного наповнювача. Для КПМ з однаковим вмістом наповнювача ААС і ААСМ швидкість приросту глибини проникнення індентора Δh менша для КПМ із модифікованим наповнювачем (рис. 2).

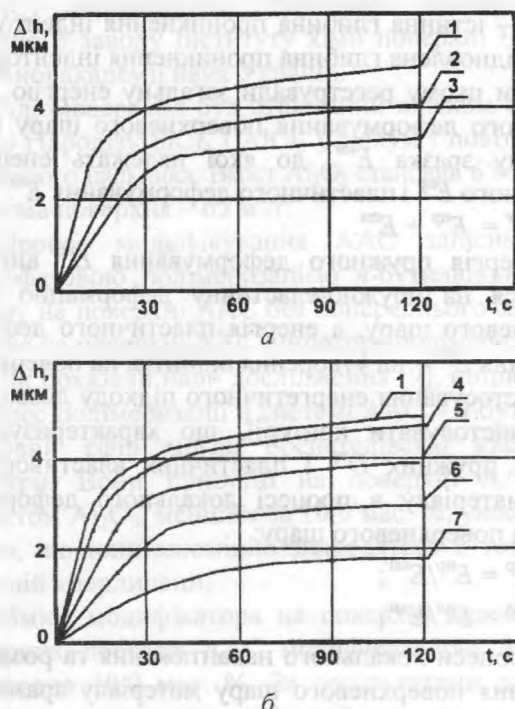


Рис. 2. Криві повзучості ПП та композицій на його основі:
а – ПП+ААС; б – ПП+ААСМ;
1 – ПП; 2 – ПП+5,0% ААС; 3 – ПП+10,0% ААС;
4 – ПП+0,1% ААСМ; 5 – ПП+1,0% ААСМ;
6 – ПП+5,0% ААСМ; 7 – ПП+10,0% ААСМ

Величину істинної мікротвердості за Бринелем $НВ_{120}$ розраховували після впливу 0,196 Н навантаження на індентор 120 с.

У табл. 1 наведено значення мікротвердості поверхневого шару зразків.

Таблиця 1
Мікротвердість ПП та композицій на його основі

Вміст наповнювача, мас. %	Мікротвердість $НВ_{120}$, МПа
ПП	0,46
ПП+5,0% ААС	0,53
ПП+10,0% ААС	0,71
ПП+5,0% ААСМ	1,54
ПП+10,0% ААСМ	1,76

Присутність наповнювачів у КПМ позначається на локальній деформаційній поведінці поверхневого шару. Воно виявляється в зниженні показника повзучості і збільшенні мікротвердості, причому присутність у КПМ модифікованого наповнювача підсилює зазначені ефекти.

Полімери, що кристалізуються, характеризуються "двофазною" структурою. У рамках феноменологічного підходу їх можна вважати побудованими з низькомодульного безперервного середовища і більш-менш рівномірно розподілених у ньому дискретних високомодульних включень (кристалітів). Вони являють собою своєрідні "само армовані" системи, в яких роль армуючого наповнювача відіграють кристалічні утворення, ідентичні за хімічним складом аморфному середовищу [15]. Очевидно, що об'ємні властивості полімерів, які кристалізуються, визначаються, значною мірою, відносним вмістом кристалічної фази, тобто ступенем кристалічності α :

$$\alpha = \Delta H / \Delta H_{кр} \cdot 100,$$

де $\Delta H_{кр}$ – теплота плавлення повністю кристалічного полімеру; ΔH – теплота плавлення даного зразка.

Для ПП $\Delta H_{кр}$ становить 62 кал/г [16]. Результати дослідження структури методом ДТА для оцінки основних характеристик процесів плавлення і кристалізації наведено в табл. 2, 3.

Таблиця 2

Температурні характеристики процесу кристалізації

Номер композиції	Система, вміст добавки, мас. %	Температура кристалізації		
		T_1	$T_{кр}$	$T_1 - T_{кр}$
1	ПП	123	114	9
2	ПП+0,1% ААС	124	116	8
3	ПП+0,5% ААС	124	116	8
4	ПП+1,0% ААС	124	116	8
5	ПП+5,0% ААС	126	116	9
6	ПП+10,0% ААС	126	117	9
7	ПП+0,1% АСМ	120	114	6
8	ПП+0,1% АСМ	119	114	5
9	ПП+1,0% ААСМ	119	114	5
10	ПП+5,0% ААСМ	119	114	5
11	ПП+10,0% АСМ	119	114	5

У разі невисокого вмісту ААС (0,1–1,0 мас.%) температура початку плавлення T_2 ПП збільшується на 2–3°C, а при більш високому вмісті (5,0–10,0 мас.%) – зменшується на 3°C. Температура плавлення підвищується на 2–3°C при низькому вмісті добавки і не змінюється для КПМ із високими концентраціями ААС. Інтервал плавлення для КПМ із низьким вмістом наповнювачів такий самий, як і для вихідного ПП, і

Таблиця 3

Температурні характеристики процесів плавлення

Номер композиції	Температура плавлення			ΔH , кал/моль	α , %
	T_2	$T_{пл}$	$T_{пл}-T_2$		
1	141	158	17	46	74
2	144	161	17	50	80
3	144	160	16	48	78
4	143	160	17	59	77
5	138	158	20	43	69
6	138	158	20	41	66
7	147	163	16	52	84
8	146	162	16	50	82
9	145	160	15	50	82
10	143	158	15	45	72
11	140	158	18	44	71

розширюється на 3°C для композицій з високою концентрацією наповнювача. Присутність у КПМ модифікованого наповнювача до 1,0 мас. % підвищує температуру T_2 на 4–6°C, $T_{пл}$ – на 2–5°C. При більш високому вмісті в КПМ модифікованого наповнювача температура й інтервал плавлення практично не змінюються в порівнянні з вихідним ПП.

Присутність у КПМ ААС не впливає на інтервал кристалізації $T_1-T_{кр}$. Вміст його в КПМ 5,0 та 10,0 мас. % підвищує температуру T_1 ПП на 3°C, а $T_{кр}$ – на 2–3°C. У разі невисоких концентрацій ААС у КПМ (від 0,1 до 1,0 мас. %) температура початку кристалізації T_1 і кристалізації $T_{кр}$ ПП практично не змінюється. У той же час вміст у КПМ модифікованого наповнювача знижує температуру T_1 на 2–4°C, не впливає на температуру $T_{кр}$ у порівнянні з вихідним ПП і звужує інтервал кристалізації на 2–4°C.

Ступінь кристалічності найбільш високий для КПМ із низьким вмістом модифікованої твердої добавки (0,1–1,0 мас. %). З підвищенням ААСМ у КПМ ступінь кристалічності спадає і при його вмісті 10,0 мас. % досягає значень для вихідного ПП. Така сама тенденція відбувається у випадку КПМ, що містять ААС. Для композицій із невисоким вмістом ААС ступінь кристалічності підвищується на 3–6%, а для КПМ із високою концентрацією наповнювача знижується на 5–8% у порівнянні з вихідним ПП.

Деяке підвищення температури плавлення, а також ступеня кристалічності може свідчити про збільшення розмірів кристалітів для КПМ із низьким вмістом ААС і утворення більш однорідних за розмірами кристалітів для КПМ із модифікованим наповнювачем [1].

Отже, збільшення ступеня кристалічності і температури плавлення КПМ із невисоким

вмістом наповнювачів ААС і ААСМ можна пов'язати з формуванням більш довшої кристалічної структури, коли частинки твердої добавки можуть виступати в ролі зародків кристалізації. Зменшення ступеня кристалічності і температури плавлення КПМ при високих концентраціях наповнювачів ААС і ААСМ може бути викликане кінетичними і стеричними факторами, що превалюють за високою вмісту наповнювача в процесі формування структури і перешкоджають кристалізації полімеру.

Зіставлення результатів досліджень процесів плавлення, кристалізації і мікроеханічних випробувань показали наявність кореляції в тенденціях зміни ступеня кристалічності і критерію, що характеризує зміну пружних властивостей матеріалу D^{np} у разі варіювання концентрації наповнювачів ААС і ААСМ у КПМ (табл. 3, рис. 3). Так, невисокий вміст наповнювачів призводить до росту пружних властивостей матеріалу і ступеня його кристалічності, а з підвищенням вмісту наповнювачів у КПМ значення пружних властивостей і ступеня кристалічності нижчі в порівнянні з вихідним полімером.

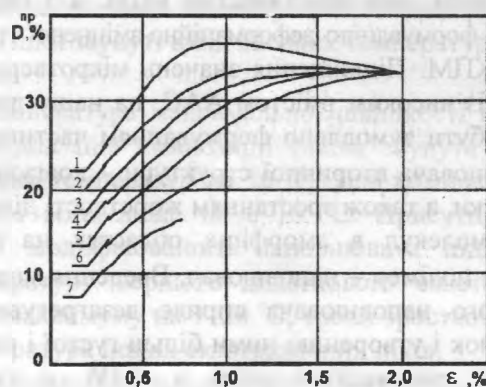


Рис. 3. Зміна критерію D^{np} від ступеня локального деформування ПП та композицій на його основі: 1 – ПП+1,0% ААС та ПП+1,0% ААСМ; 2 – ПП+0,1% ААС та ПП+0,1% ААСМ; 3 – ПП; 4 – ПП+5,0% ААС; 5 – ПП+10% ААС; 6 – ПП+5,0% ААСМ; 7 – ПП+10,0% ААСМ

Метод ДТА чутливий до змін кристалічної структури. За деформаційну поведінку відповідає структура як кристалічних, так і аморфних областей. Так, ступінь кристалічності КПМ із наповнювачем ААСМ вище ступеня кристалічності КПМ із наповнювачем ААС (табл. 3), а зміна критерію D^{np} у процесі локального деформування КПМ із наповнювачами ААСМ і ААС до 1,0 мас. % збігається (рис. 3, криві 1, 2). У той же час за вмістом наповнювача до 10,0 мас. % пружні властивості КПМ із модифікованим наповнювачем нижчі, ніж для КПМ із вихідним (рис. 3, криві 5–7). Такі особливості деформацій-

ної поведінки композицій можна пояснити тим, що важливу роль у розподілі навантаження по ділянках макромолекул при навантаженні матеріалу відіграє структура аморфних областей, регулярність укладання ділянок макроланцюгів, їхня рухливість. Наповнювач, як відомо, істотно впливає на формування структури на молекулярному і надмолекулярному рівнях [17].

Зміна пружних властивостей у процесі деформування композицій з ААС та ААСМ неадекватна за своєю величиною зміні ступеня кристалічності. Так, з наближенням ступеня деформування поверхневого шару до 2% пружні властивості вихідного ПП і КПМ із наповнювачем ААС при різному його вмісті збігаються. Пружні властивості КПМ із наповнювачем ААСМ при його концентрації до 10,0 мас.% характеризуються більш низькими значеннями, ніж вихідний ПП, і за дії однакового зовнішнього навантаження на індентор не досягають ступеня деформування поверхневого шару більш ніж 1,0%. Отже, присутність модифікованого наповнювача в КПМ при середніх і високих концентраціях (5,0 та 10,0 мас.%), сприяє, з одного боку, підвищенню пластичних властивостей КПМ, а з іншого боку – формуванню деформаційно-зміцненої структури КПМ. Підвищення значень мікротвердості КПМ із високим вмістом ААС, на нашу думку, може бути зумовлено формуванням частинками наповнювача вторинної структури – коагуляційної сітки, а також зростанням жорсткості ділянок макромолекул в аморфних областях на межі поділу полімер – наповнювач. Введення модифікованого наповнювача сприяє дезагрегуванню частинок і утворенню ними більш густої і рівномірної коагуляційної сітки в КПМ, а також збільшенню рухливості ділянок макроланцюгів у межовому шарі.

Використання структурного критерію $D^{\text{непр}}$ надає можливості охарактеризувати процес механодеструкції поверхневого шару на різних етапах деформування КПМ.

З рис. 4 видно, що нелінійність і стадійність енергетичних витрат супроводжують процес локального деформування матеріалу. Перша ділянка кривої характеризується зростанням критерію $D^{\text{непр}}$, що зумовлено поглинанням поверхневим шаром матеріалу енергії непружного деформування. Друга ділянка відрізняється постійністю критерію $D^{\text{непр}}$. Вигляд кривої $D^{\text{непр}} = f(\Delta\varepsilon)$ на першій і другій ділянках аналогічний кривим нагромадження розірваних молекулярних зв'язків під дією зовнішнього навантаження [13; 18].

Перша і друга ділянки залежності $D^{\text{непр}} = f(\Delta\varepsilon)$ відповідають переміщенню структурних одиниць

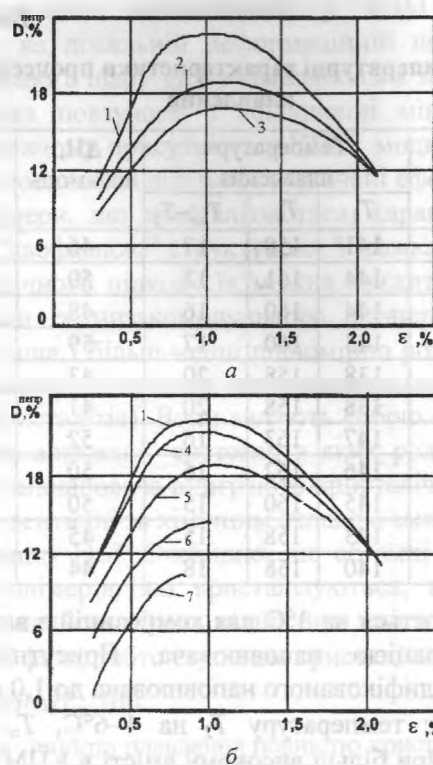


Рис. 4. Зміна структурного критерію $D^{\text{непр}}$ від ступеня локального деформування ПП та композицій на його основі:
 а – ПП + ААС; б – ПП+ААСМ;
 1 – ПП; 2 – ПП+5,0% ААС; 3 – ПП+10,0% ААС;
 4 – ПП+0,1% ААСМ; 5 – ПП+1,0% ААСМ;
 6 – ПП+5,0% ААСМ; 7 – ПП+10,0% ААСМ

надмолекулярної структури (кристалітів, ламелей) одних відносно інших через конформаційні переходи прохідних молекул в аморфних областях, а також розривів певної їхньої частки, переважно, перенапружених ділянок макроланцюгів ПП [13].

Наступне зниження величини $D^{\text{непр}} = f(\Delta\varepsilon)$ (третя ділянка кривої на рис. 4) може вказувати на те, що система меншою мірою використовує поглинену енергію деформування для структурних перетворень. Зі зростанням ступеня локального деформування поверхневого шару відбувається злиття розривів макромолекул з утворенням субмікротріщин.

Як впливає з наведених даних (рис. 3), швидкість процесу на кожній стадії структурних перетворень істотно залежить від складу КПМ. Присутність вихідного ААС не впливає на вигляд залежності (рис. 3, а, криві 1, 2), проте сприяє зниженню критерію $D^{\text{непр}}$ на кожній стадії деформування. Малі добавки модифікованого ААСМ (рис. 3, б, криві 4, 5) не змінюють вигляд кривої, але помітно зменшують величину цієї характеристики. При більш високому вмісті ААСМ у КПМ (рис. 3, б, криві 6, 7) спостерігається відсутність третьої ділянки. Можливо, що для

здійснення структурних перетворень на цій стадії деформаційного процесу КПМ даного складу потрібне більш високий ступінь локального навантаження. Отже, вміст ААСМ у КПМ від 5,0 до 10,0 мас. % сприяє формуванню деформаційно-зміцненої структури.

Відповідно до кінетичної теорії міцності [18; 19] в основі процесу деформування полімерних матеріалів лежать елементарні акти термофлуктуаційних перегрупувань атомів і молекул. Первинні акти термофлуктуаційного розпаду зв'язків і вторинні радикальні реакції при термічній окисній деструкції і механічному руйнуванні розглядаються як термічна деструкція, активована напругою. Особлива роль у процесі руйнування надається поверхні. Так, результати досліджень показали, що в приповерхневому шарі полімерних матеріалів виявлена підвищена концентрація розривів макромолекул і субмікротріщин у порівнянні з об'ємом [12; 14]. Це вказує на те, що процес руйнування починається з поверхні [13; 18].

Використання методів ДТА і ДТГА надає можливості одержати інформацію про термоокиснювальну деструкцію полімеру. Особливий інтерес має поведінка матеріалу в області її початку, після закінчення процесу плавлення, коли у високов'язкому розплаві ще зберігаються області впорядкування.

З табл. 4, 5 і рис. 5 видно, що процес термоокиснювальної деструкції, як і процес руйнування матеріалу під дією механічного навантаження, відбувається в кілька стадій. Для вихідного ПП екзотермічні максимуми з'являються після 300 °С.

Таблиця 4

Температура основних екзотермічних піків

Номер композиції	Температура основних екзотермічних піків, °С
1	305; 342; 370; 500; 530; 620
2	280; 320; 384 500; 530; 620
3	281; 318; 380 500; 530; 620
4	280; 335; 500; 530; 620
5	320; 375; 512; 540; 620
6	218; 303; 343; 370; 500; 530; 620
7	290; 330; 357; 580; 505; 540; 620
8	288; 332; 360; 388; 515; 545; 620
9	297; 335; 352; 500; 530; 620
10	290; 338; 365; 505; 543; 620
11	305; 308; 353; 503; 540; 620

В області температур до 200 °С на термогравіметричній кривій спостерігається незначне збільшення маси (до 0,5 мас. %), що можна віднести до початку термоокиснювальної деструкції – приєднання кисню з утворенням пероксидних сполук, розпад яких може дати початок радикальному ланцюговому процесу термодеструкції.

Таблиця 5

Температура основних ендотермічних піків

Номер композиції	Температура основних ендотермічних піків, °С	Температура втрати маси, °С
1	362; 442; 520; 550	440
2	436; 520; 550	446
3	352; 430; 442; 520; 548	430; 452
4	380; 435; 520; 550	445
5	370; 410; 458; 468; 520; 550	460
6	350; 410; 448; 520; 550	448
7	354; 420; 448; 524; 560	450
8	358; 438; 448; 530; 570	450
9	350; 400; 442; 528; 560	450
10	350; 407; 448; 522; 560	450
11	350; 410; 456; 494; 524; 530; 608	446

Присутність у КПМ ААС за концентрації від 0,1 до 1,0 мас.% призводить до появи додаткового екзотермічного піка за 280 °С, а за 10,0 мас.% наповнювача ААС цей пік реєструється за 218 °С. Для КПМ, що вміщує 5,0 мас. % ААС, зазначений додатковий пік відсутній. Всі інші екзотермічні піки зсунуті в бік високих температур на 5–33 °С.

Температура максимальної швидкості втрати маси для цієї композиції також зсунута в бік високих температур на 10 °С. Для композицій з ААСМ вона вище на 6–10 °С. Присутність у КПМ модифікованого наповнювача підвищує температуру першого додаткового екзотермічного максимуму на 7–20 °С, трохи зростає також температура інших екзотермічних піків.

Екзотермічні максимуми, що супроводжують хімічні реакції, пов'язують, переважно, з утворенням нових зв'язків. Розрив зв'язків вимагає витрат енергії, тому повинні супроводжуватися поглинанням тепла. Глибокі ендотермічні мінімуми відносять до розривів основного ланцюга полімеру і видаленню низькомолекулярних продуктів деполімеризації [10].

Зсунення першого екзотермічного максимуму для композицій з ААС у бік низьких температур може бути зумовлений більш інтенсивним процесом термоокиснювальної деструкції в менш щільних приповерхневих шарах, що мають структурні відмінності від матриці КПМ [2]. Наявність оболонки модифікатора на поверхні частинок твердої добавки у вигляді рухливих олігомерних молекул, ущільнює приповерхневий шар ПП у процесі формування структури КПМ, що протидіє окиснювальному процесу за участю кисню повітря.

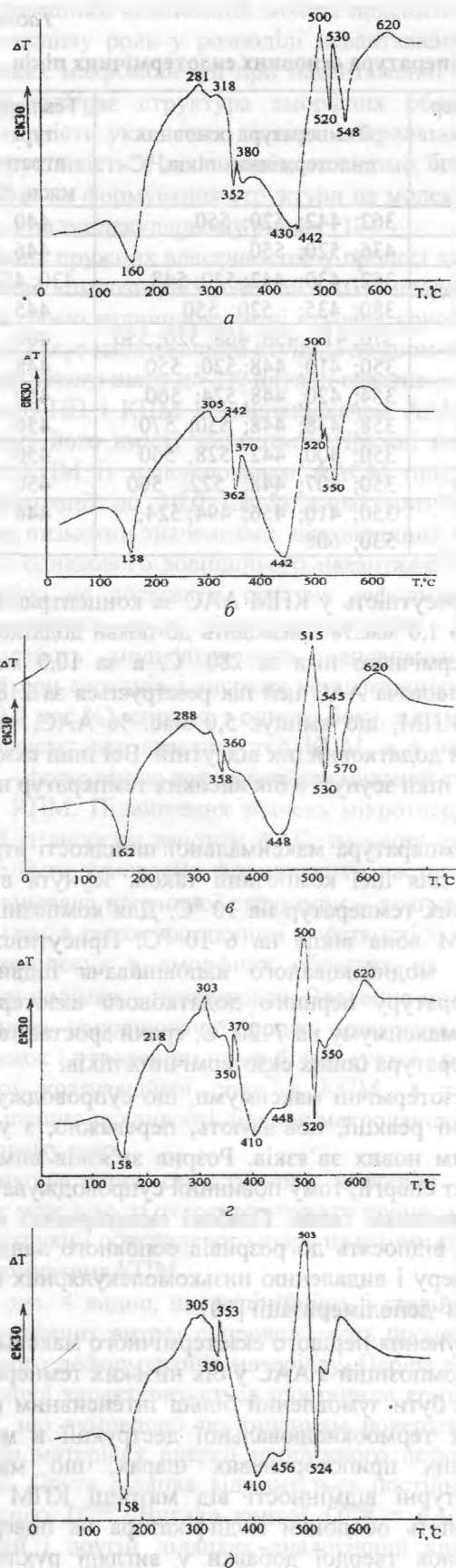


Рис. 5. Термограми ПП та композицій на його основі:

а – ПП; б – ПП + 0,5% ААС; в – ПП + 0,5% ААСМ;
 з – ПП + 10% ААС; д – ПП + 10% ААСМ

Висновки

Присутність у КПМ вихідного алюмоаеросила понижує повзучість і збільшує мікротвердість поверхневого шару матеріалу. Наявність у КПМ модифікованого наповнювача підсилює цей ефект, що викликано впливом олігомерного модифікатора на поверхні частинок на процес формування структури композиційного матеріалу як на молекулярному, так і на надмолекулярному рівнях. Невеликі добавки модифікованого алюмоаеросилу сприяють формуванню більш довершеної кристалічної структури завдяки кристалізації полімеру в умовах пластифікуючого впливу олігомерного модифікатора на межі поділу наповнювач – полімер. Посилення механічних властивостей полімерних композицій із високим вмістом модифікованого алюмоаеросилу пов'язано з формуванням його частинками більш густої і рівномірної сітки в порівнянні з композиціями з вихідним наповнювачем. Уповільнення процесу термоокиснювальної деструкції матеріалів із модифікованим алюмоаеросилом зумовлено формуванням більш щільних приповерхневих шарів полімеру завдяки пластифікуючому впливу олігомерного модифікатора на поверхні частинок наповнювача.

Список літератури

1. Соломко В.П. Наповнені полімери, що кристалізуються. – К.: Наук. думка, 1980. – 264 с.
2. Ліпатов Ю.С. Физико-химические основы наполненных полимеров. – М.: Химия, 1991. – 260 с.
3. Фізико-хімія багатокомпонентних полімерних систем: У 2-х т. Т.1. Наповнені полімери / Під заг. ред. Ю.С. Ліпатова. – К.: Наук. думка, 1986. – 376 с.
4. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. – М.: Химия, 1971. – 343 с.
5. Дрозд М.С. Изучение механических свойств металла без разрушения. – М.: Металлургия, 1965. – 171 с.
6. Григорович В.К. Твердость и микротвердость металлов. – М.: Металлургия. – М.:1976. – 230 с.
7. Іванько А.А. Мікротвердість як міра міцності хімічного зв'язку: Автореф. – К.: ІПМ, 1970. – 34 с.
8. Никитин Ю.А., Черныш И.Г., Пятковский М.Л. Изучение физико-механических свойств терморасширенного графита путем непрерывного вдавливания индентора // Механика композитных материалов. – Рига, 1995. – Т. 31, №1. – С. 117–124.
9. Олігомеризація вінілових мономерів на поверхні алюмовмісного аеросилу / В.В. Брей, С.І. Левицька, Т.В. Чернявська та ін. // Доп. НАН України. – 2002. – №8. – С. 115–119.
10. Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Б. Ки: Пер. с англ. – М.: Мир, 1966. – 572 с.

11. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. – 302 с.
12. Буличев С.И., Альохін В.П., Шоршоров М.Х. Дослідження фізико-механічних властивостей матеріалів у приповерхневих шарах і в мікроб'ємах методом безупинного вдавлення індентора // Фізика і хімія обробки матеріалів. – 1979. – №5. – С. 69–81.
13. А.с. № 1793294. Прилад для випробувань матеріалів на мікротвердість / В.В. Запорожець, Ю.О. Нікітін, І.М. Закиєв // Відкриття і винаходи. – Заявлено 19.04.90; опубл. 07.02.93. Бюл. – №5.
14. Нікітін Ю.О., Черниш І.Г., Гончарик В.П. Деформування композитних матеріалів на основі модифікованого терморозширеного графіту // Механіка композитних матеріалів. – 1997. – 33, №4. – С. 443–449.
15. Тамуж В.П., Куксенко В.С. Микромеханіка руйнування полімерних матеріалів. – Рига: Зинатне, 1978. – 294 с.
16. Манделькерн Л. Кристалізація полімерів. – М.: Світ, 1966. – 571 с.
17. Дзюбенко Л.С., Веттегрень В.В., Нижник В.В., Соломко В.П. Изучение влияния наполнителя на структуру и механические напряжения в полимерах, кристаллизирующихся методом ИК спектроскопии // Структура и свойства полимерных материалов. – Рига: Зинатне, 1979. – С. 31–34.
18. Привалко В.П. Плавлення і кристалізація наповнених полімерів. Фізико-хімія багатокомпонентних полімерних систем. Т. 1. Наповнені полімери. – К.: Наук. думка, 1986. – С.106–130.
19. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. – М.: Наука, 1974. – 560 с.

Стаття надійшла до редакції 11.04.03.

Ю.А. Никитин, Л.С. Дзюбенко, С.И. Левицкая, А.А. Сапьяненко, В.В. Брей

Физико-механические свойства композиционных полимерных материалов на основе полипропилена и высокодисперсного алюмоаэросила с модифицированной поверхностью

Представлены результаты исследований влияния модифицирования поверхности высокодисперсного алюмоаэросила на физико-механические свойства композиционных материалов на основе полипропилена. Установлено, что присутствие в композиционных полимерных материалах исходного алюмоаэросила снижает ползучесть и увеличивает микротвердость поверхностного пласта материала. Наличие в композиционных полимерных материалах модифицированного наполнителя усиливает этот эффект, что обусловлено влиянием олигомерного модификатора на поверхности частиц на процесс формирования структуры композиционного материала как на молекулярном, так и на надмолекулярном уровнях. Повышение механических свойств полимерных композиций с высоким содержанием модифицированного алюмоаэросила и торможение процесса термоокислительной деструкции обусловлено формированием более плотной и равномерной структурной сетки приповерхностных слоев полимера благодаря пластифицирующему влиянию олигомерного модификатора на поверхности наполнителя.

Y.A. Nikitin, L.C. Dzyubenko, S.I. Levytska, A.A. Sopynenko, V.V. Brei

Physico-mechanical properties of the polypropylene containing high disperse aluminosilica

A study was made physico-mechanical properties of the composition based polypropylene materials containing modified high disperse aluminosilica. One determined, that while introducing into the polypropylene of the modified solid addition in the investigated range of the concentrations the reducing of the creep and increasing of the microhardness is being observed and the decreasing of the surface layer material's creep. A correlation is found to exist between surface and bulk physico-mechanical properties of composite polymer materials. The modified high disperse aluminosilica in the compositions increases the melting temperature, the degree of the polymer's crystallinity while holding low concentrations of the solid addition, as well the temperature of the maximum speed of the mass's loss during the process of the thermo-oxide destruction. The presence of the oligo-n-butyl-vinyl ether on the filling's surface intensifies the effect of the strength of the composite polymer materials. One determined, that the observing effect is caused by the plastification influence of the molecules of the solid addition's modifier on the division's limit of the high disperse aluminosilica containing silica – polypropylene.