

05;12

Особенности поведения нано- и микрокомпозитов на основе полистирола в условиях быстрого сжатия

© И.А. Александров, О.Т. Гриценко, Е.В. Гетманова, Е.С. Оболонкова, О.А. Серенко, В.Г. Шевченко, А.И. Александров, А.М. Музафаров

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
117393 Москва, Россия
e-mail: oserenko@yandex.ru

(Поступило в Редакцию)

Исследованы композиты на основе полистирола (ПС) и гибридных наноразмерных частиц молекулярного силиказоля типа „ядро–оболочка“ при быстром сжатии. Установлено, что при достижении критического давления ПС и композиты на его основе мгновенно разрушаются. Этот процесс сопровождается излучением электромагнитных и акустических волн. Состав композита и размер частиц наполнителя изменяют как порог критического давления при взрыве материалов, так и частотные характеристики возникающих при этом электромагнитных и акустических волн. Разрушение полимера и композитов на его основе сопровождается формированием фибриллярной структуры.

Введение

Ранее при исследовании поведения твердых тел (аморфные и кристаллические вещества, полупроводники и диэлектрики, минералы, полимеры и т.д.) под высокими и сверхвысокими давлениями в аппаратуре типа наковален Бриджмена было показано, что наряду с изменением их физических свойств при достижении определенного давления вещества взрываются [1–6]. Взрыв твердых веществ под действием высокого давления характеризуется следующими критическими параметрами — давлением, толщиной образца, его массой. Перечисленные параметры взаимосвязаны. Так, критическое значение давления зависит от структуры образца и его толщины, критическая толщина образца зависит от конструкции используемой установки и т.д. [5]. В [3,7,8] отмечается, что взрыв и разрушение твердых тел при комнатной температуре обусловлены появлением и распространением плоских волн сжатия и разрежения. Результатом взрыва является не только диспергирование веществ и выбрасывание материалов из-под наковален с огромной скоростью (от 200 до 2000 м/с), но и излучение электромагнитных волн, испускание электронов, акустическая эмиссия, разложение вещества [1–6,9].

Переход накопленной в образце энергии механической деформации в другие виды и, в частности в энергию электромагнитного поля (механоэлектрические преобразования энергии), зависит от свойств и структуры твердого тела [6,7,9]. Считается, что для механоэлектрических преобразований необходимо наличие в объеме одноосно сжимаемого образца свободных зарядов и заряженных частиц с последующим образованием двойных электрических слоев [10]. Накопление и разделение электрических зарядов наиболее эффективно происходит в структурно-неоднородных материалах [6–8]. К последним относятся композиты — неоднородные материалы, состоящие из двух и более компонентов, между которыми существует граница раздела. Цель работы

состояла в исследовании влияния структуры композитов на основе полистирола (ПС) и гибридных наночастиц типа „неорганическое ядро–органическая оболочка“ на механизм разрушения при быстром одноосном сжатии.

Экспериментальная часть

В работе использовали полистирол (ПС) марки ПСЭ-1, молекулярная масса (ММ) которого по данным гель-проникающей хроматографии (ГПХ) составляла 105 000. В качестве наполнителей применяли гибридные наноразмерные частицы молекулярного силиказоля типа „ядро–оболочка“: ядро — неорганический кремнезем, к поверхности которого привиты этилфенильные группы (органическая оболочка). Схема реакции получения гибридных частиц представлена на рис. 1. Методика синтеза и поверхностной модификации частиц силиказоля описаны в работах [11,12]. ММ наполнителя по данным ГПХ равна 3700. Размер частиц, определенный методами ГПХ и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), составлял 2–3 нм.

Композиции ПС–наночастицы получали путем смешения расплава полимера с модифицированным силиказолом в лабораторном двухшнековом экструдере при температуре 160°С. Концентрацию частиц изменяли от 1 до 20 wt.%. Из полученных смесей методом горячего прессования изготавливали образцы в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 2 мм.

Для исследования быстрых физико-химических процессов на стадии разрушения материала при быстром одноосном нагружении была разработана и использована специальная ячейка высокого давления, которая помещается в стандартное прессовое оборудование — машину сжатия ИС-500 (рис. 2). Ячейка состоит из наковальни Бриджмена, стальной обоймы, изолированной от двух стальных пуансонов и станины машины сжатия. Между пуансонами располагается исследуемый

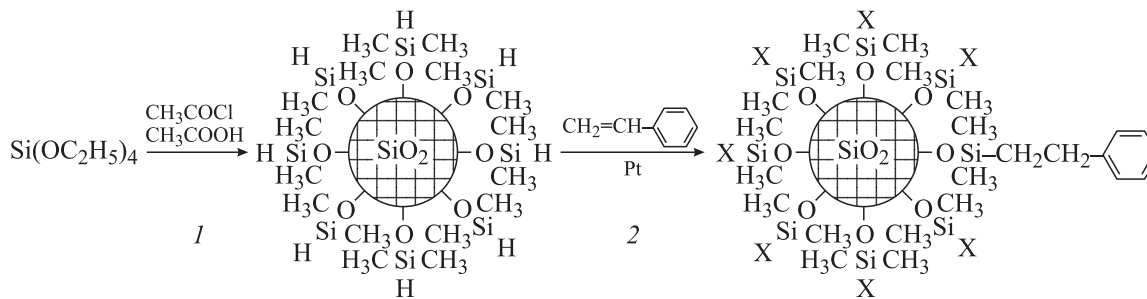


Рис. 1. Схема получения модифицированного молекулярного силиказоля: 1-я стадия — синтез молекулярного кремнезема, модифицированного диметилгидридсильными группами; 2-я стадия — получение молекулярного силиказоля с этилфенильными группами.

образец. Наковальня Бриджмена и стальной пуансон заземлены, а пуансон 3' (рис. 2) изолирован от остального оборудования. Пуансоны, между которыми находится образец, соединены с двухканальным цифровым осциллографом НМ 2008 (Nameg, Германия). На пуансоне 3 (рис. 2) закреплен пьезодатчик Sonopren V260-RM (SN 646811) фирмы Panametrics-NDT, позволяющий регистрировать акустические сигналы в диапазоне частот от 0 до 30 МГц. Скорость нагружения 1 ГПа/с.

Структуру как исходных образцов, так и взорванных образцов исследовали методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-5300LV, а также методом оптической микроскопии на цифровом стереоскопическом микроскопе DMW143.

Исследования композитов методом МУРР проводили на дифрактометре КРМ-1 со шелевой схемой коллимации первичного пучка (CuK α -излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор). В качестве координа-

ты рассеяния использовали величину модуля вектора рассеяния $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$, где 2θ — угол рассеяния, $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ — длина волны излучения. Интенсивность рассеяния регистрировали в диапазоне значений $s = 0.07\text{--}4.26 \text{ nm}^{-1}$. Предварительную обработку исходных кривых рассеяния (сглаживание, нормировка), учет паразитного рассеяния и рассеяния буфером, а также внесение коллимационных поправок проводили с помощью комплекса программ SYRENA [13] и GNOM [14].

Спектры электронного парамагнитного резонанса снимали на ЭПР-спектрометре SE/X-2547 при 77 К.

Результаты и их обсуждение

При использовании кремнеземных частиц с этилфенильными поверхностными группами получены прозрачные образцы композиций на основе ПС при содержании наполнителя до 5 wt.%. По данным малоуглового рентгеновского рассеяния, характерный размер введенных частиц составляет 2–3 нм. При концентрации частиц 5 wt.% образцы опалесцируют. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя полученные смеси становятся мутными. Тем не менее по данным МУРР, в объеме материала наряду с агломератами присутствуют и наноразмерные частицы. Следовательно, при введении менее 5 wt.% наночастиц типа „неорганическое ядро–органическая оболочка“ последние равномерно распределяются в объеме матричного полимера, сохраняя свой наноразмер. При большей концентрации силиказоля наличие на поверхности частиц модифицирующего слоя не позволяет избежать образования агрегатов, размер которых достигает нескольких микрон. Таким образом, по мере роста содержания частиц силиказоля с модифицированным поверхностным слоем наблюдается переход от композита с наноразмерными частицами к композиту с преимущественно микронразмерным наполнителем.

На рис. 3 приведена зависимость критического давления $P_{ст}$, при котором происходит мгновенное, взрывное разрушение образцов, от состава композитов. Зависимость содержит два экстремума. По мере увеличения концентрации гибридных органико-неорганических частиц

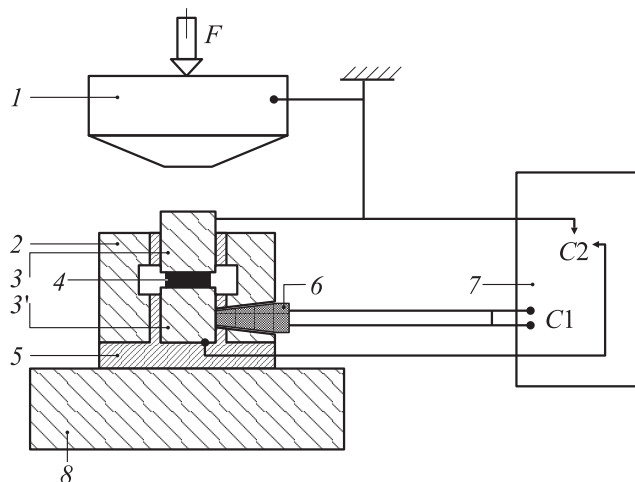


Рис. 2. Ячейка высокого давления для анализа акустического и электрического сигналов от реологического взрыва полимерных образцов: 1 — наковальня Бриджмена; 2 — стальная обойма; 3, 3' — стальные волноводы; 4 — образец полимера; 5 — изоляция; 6 — ультразвуковой преобразователь с фокусирующей линией задержки; 7 — цифровой запоминающий осциллограф; 8 — стальная станина прессы.

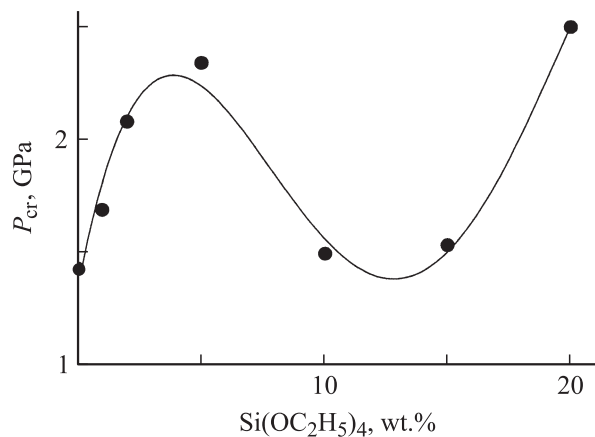


Рис. 3. Зависимость критического давления быстрого разрушения композитов на основе ПС от концентрации модифицированного силиказоля.

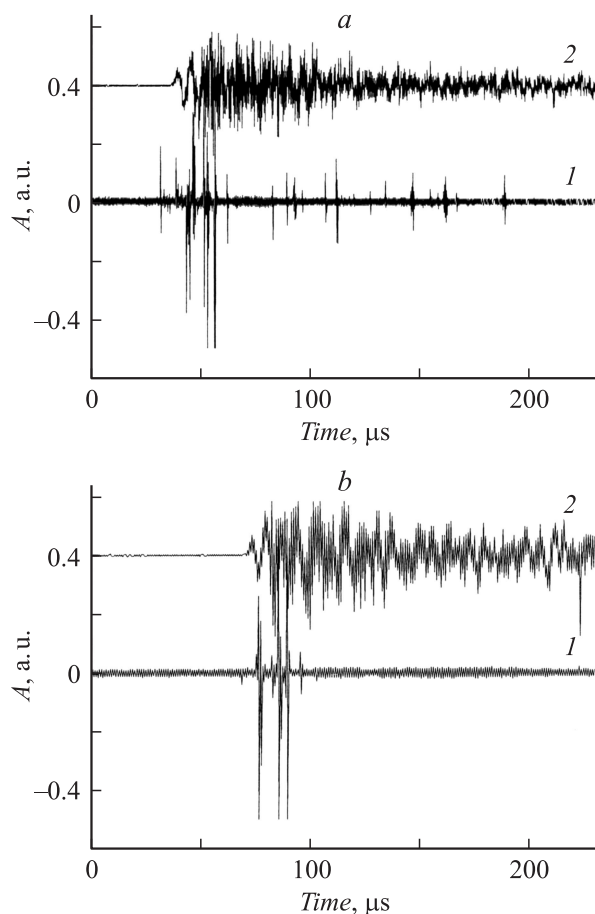


Рис. 4. Временная развертка электрического (1) и акустического (2) сигналов при мгновенном разрушении образца ПС (a) и ПС-5 wt.% модифицированного силиказоля (b).

величина P_{cr} монотонно возрастает и достигает максимального значения, равного 2.25 GPa, при концентрации наночастиц 5 wt.%. В интервале содержания наполнителя от 5 до 15 wt.% критическое давление

уменьшается до 1.55 GPa, а при дальнейшем увеличении концентрации силиказоля вновь возрастает. Следовательно, при одноосном сверхбыстром сжатии системы ПС-модифицированный силиказоль порог критического давления при взрыве зависит от ее состава. Учитывая, что при содержании наполнителя более 5 wt.% в композите содержатся агрегаты частиц, можно сделать вывод о влиянии размера частиц силиказоля на величину критического давления материала.

На рис. 4 приведены характерные осциллограммы для записанных в одном временном масштабе процессов акустической и электрической эмиссии. На начальной стадии разрушения фиксировались несколько слабых электрических импульсов, которые завершались появлением электрических импульсов, на порядок и более превосходящих по амплитуде импульсы предвестники. Их длительность не превышала $2 \mu s$. В отличие от процесса электрической эмиссии, который идет в импульсном режиме, процесс акустической эмиссии непрерывен, его длительность составляла около $20 \mu s$. Описанный эффект наблюдался для всех исследованных систем.

Зная изменения сигналов электрической и акустической эмиссии во времени, можно определить частотные спектры электромагнитных и акустических волн, излучаемых в процессе взрыва. Для этого использовали математический формализм Фурье, связывающий

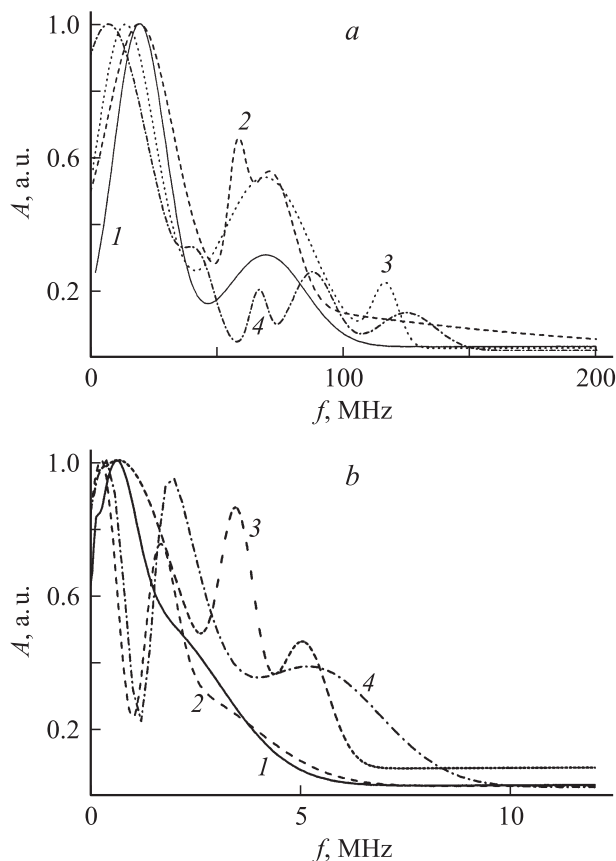


Рис. 5. Спектры электрической (a) и акустической (b) эмиссии при быстром разрушении ПС, содержащего 0 (1), 2 (2), 5 (3) и 10 wt.% (4) модифицированного силиказоля.

временные и частотные параметры сигналов [15]. На рис. 5 приведены частотные спектры акустической и электрической эмиссии ПС и композитов на его основе. Протяженность акустического спектра не превышает 10 MHz, а для процессов импульсного переноса зарядовой плотности 200 NHz.

Вид и структура спектров электромагнитных волн (рис. 5, *a*) зависят от содержания модифицированного силиказоля. В спектрах для всех материалов присутствует широкая полоса поглощения, максимум которой сдвигается в коротковолновую область с увеличением концентрации наночастиц. В ПС и в композите, содержащем 2 wt.% наночастиц, он находится при 20 MHz. При содержании 5 и 10 wt.% силиказоля максимум сдвигается к 13 и 7 MHz соответственно. Наибольшее изменение претерпевают полосы спектра в диапазоне частот от 42 до 105 MHz. В исходном ПС в этом интервале наблюдается одна широкая полоса с максимумом при 69 MHz. В композиции с 2 wt.% силиказоля эта полоса расщепляется на две, частоты которых равны 57 и 70 MHz. При концентрации 5 wt.%, т. е. при максимальном значении критического давления, в анализируемом интервале частот наблюдаются полосы с максимумами при 43, 66, 86 и 115 MHz. При содержании наполнителя 10 wt.% наблюдаются полосы при частотах 40, 65, 87 и 125 MHz. Интенсивность полос зависит от концентрации частиц силиказоля.

При увеличении концентрации наполнителя изменяют свою структуру и акустические спектры (рис. 5, *b*). В зависимости от процентного содержания силиказоля интенсивная низкочастотная полоса располагается в интервале от 250 до 700 kHz. В более высокочастотном диапазоне в исходном ПС наблюдается полоса с максимумом при 3.0 MHz, которая расщепляется на две полосы с максимумами при 1.7 и 3.3 MHz при содержании 2 wt.% силиказоля. С увеличением концентрации силиказоля частотный интервал между этими двумя полосами увеличивается. Для системы ПС–5 wt.% наночастиц максимумы расположены при 3.4 и 5.0 MHz, а при 10 wt.% — при 2.0 и 5.4 MHz.

Изменения частотных спектров электромагнитной и акустической эмиссии указывают на влияние содержания и размера частиц наполнителя на механизм деформирования и разрушения композитов при одноосном сжатии и взрыве. Перекрытие частотных характеристик акустических и электромагнитных волн свидетельствует о появлении в композите электроакустических диполей, образование которых можно связать с зарождением нано- и микропор [6,10]. Кроме того, возможно и протекание механо-химических реакций [6]. Так, методом ЭПР установлено, что при реологическом взрыве в ПС возникают радикалы $-R-O_2^*$, а в композитах также фиксируется образование радикалов $=Si-O_2^*$, которые идентифицируются по появлению характерных спектров ЭПР [16,17]. Появление радикалов $-R-O_2^*$ обычно связывают с присоединением молекул кислорода по месту отрыва атома водорода в цепи полистирола. Появление

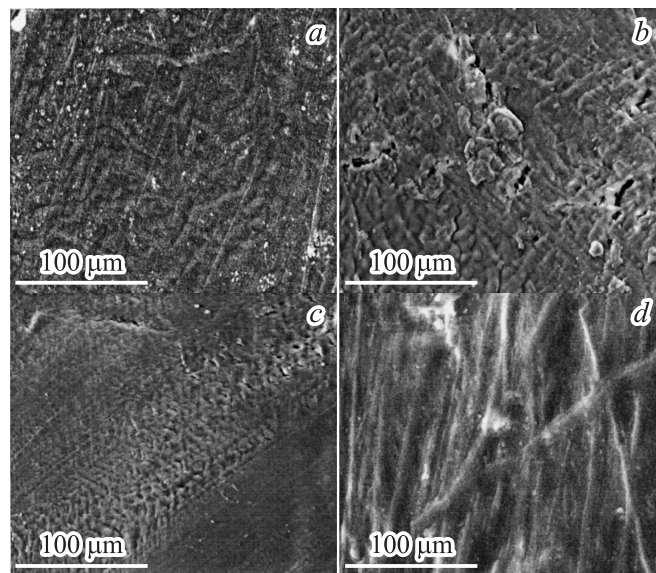


Рис. 6. Поверхность взорванных композитов на основе ПС, содержащих 0 (*a*), 5 (*b*), 10 (*c*) и 20 wt.% (*d*) модифицированного силиказоля. Указанный на снимках масштаб соответствует 100 μm .

радикалов $=Si-O_2^*$ свидетельствует об участии частиц наполнителя в механохимических процессах [18].

При микроскопическом анализе взорванных образцов было обнаружено, что с увеличением критического давления изменяется структура сформированной поверхности материалов (рис. 6). На поверхности ПС наряду с небольшими локальными зонами разрушения хорошо просматривается разупорядоченная фибриллярная морфология полимера. Схожую структуру поверхности имеет и разрушенный композит с содержанием силиказоля 5 wt.%, отличие состоит в увеличении числа зон разрушения и микротрещин. Хотя давление при реологическом взрыве материала состава ПС–10 wt.% силиказоля мало отличается от соответствующего давления ненаполненного ПС, поверхность первого имеет другую структуру — наблюдается периодическое „скопление“ материала, вызванное распространением продольных волн разрушения и укрупнением агломератов частиц наполнителя. Образец ПС–20 wt.% силиказоля характеризуется ярковыраженной фибриллярной морфологией поверхности.

Обобщая экспериментальные результаты, можно сделать вывод, что при быстром сжатии и достижении критического давления ПС и композиты на его основе мгновенно разрушаются. Этот процесс сопровождается излучением электромагнитных и акустических волн. Состав композита и, главное, размер частиц наполнителя изменяют как порог критического давления при взрыве материалов, так и частотные характеристики возникающих при этом электромагнитных и акустических волн. Разрушение полимера и композитов на его основе сопровождается формированием фибриллярной структуры.

Рост критического давления в полимерных нанокompозитах при увеличении концентрации наночастиц, вероятно, связан с активацией пластического течения в материале при быстром одноосном сжатии [6–8]. Возможно, наноразмерные частицы, равномерно распределенные в объеме ПС, способствуют диссипации локальных напряжений матричного полимера или формированию нанопористой структуры композита. Рассеянию запасаемой механической энергии также способствует фибриллизация полимерной матрицы, вызванная локализацией деформации при приложении напряжения сжатия. При образовании агрегатов наночастиц, т.е. при содержании частиц более 5 wt.%, вероятно, формируется крайне неоднородная структура композита, которая препятствует пластическому течению матричного полимера, способствует появлению зон локальных перенапряжений и, следовательно, снижению критического давления.

При быстром нагружении ПС, в объеме которого наночастицы образуют агрегаты, рост критического давления также можно связать с пластической деформацией материалов, но ее механизм, скорее всего, отличен от механизма пластической деформации нанокompозита. Вероятно, причина пластического течения композитов может быть обусловлена скольжением по границам между структурными единицами, образующими микроагрегаты частиц, и движением зародившихся на этой границе дислокаций [8,19].

Перечисленные выше возможные механизмы пластического деформирования и мгновенного разрушения ПС и композитов на его основе при быстром нагружении носят вероятностный характер и требуют дальнейших исследований.

Заключение

Для описания механизмов пластического деформирования в гетерогенных, структурно-неоднородных системах и их математического моделирования требуется применять комбинированные модели возникновения молекулярной подвижности и пластической деформации, которые учитывали бы как процесс образования нано- и микропор, так и процесс увеличения дислокационной подвижности, а также процессы на границах нано- или микрофазы с полимерной матрицей. Реализовать подобный подход можно в рамках фрактального анализа, используя принцип мультифрактального формализма, когда процесс описывается с использованием не менее трех параметров порядка, т.е. когда в модели будут учитываться физико-химические процессы взаимодействия между матрицей и наполнителем, между частицами наполнителя, а также атомно-молекулярные свойства этих объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-08-00611).

Список литературы

- [1] Ениколопан Н.С. // ЖФХ. 1989. Т. 63. Вып. 9. С. 2289.
- [2] Ениколопан Н.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 3. С. 586.
- [3] Ениколопан Н.С. // Доклад АН СССР. 1988. Т. 302. № 3. С. 630.
- [4] Кечекьян А.С. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 6. С. 474.
- [5] Ениколопан Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.С., Хзарджян А.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 4. С. 887.
- [6] Александров А.И., Александров И.А., Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н. // Изв. АН. Сер. хим.. 1999. № 9. С. 1621.
- [7] Жиляев П.А., Куксин А.Ю., Норманн Г.Э., Стариков С.В., Стегайлов В.В., Янилкин А.В. Физико-химическая кинетика в газовой динамике. www.chemphys.edu.ru/pdf/2010-01-12-015.pdf
- [8] Мирзоев Ф. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 10. С. 53.
- [9] Ярославский М.А. Реологический взрыв. М.: Наука, 1982, 192 с.
- [10] Беспалько А.А., Яворович Л.В., Федотов П.И., Вишман Е.В. // Геодинамика. 2008. Вып. 7. № 1. С. 54.
- [11] Быстрова А.В., Воронина Н.В., Гаевой Н.В., Гетманова Е.В., Мешков И.Б., Горбачев О.Б., Музафаров А.М., Озерин А.Н., Егорова Е.В., Татаринова Е.А. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 42.
- [12] Воронина Н.В., Мешков И.Б., Мякушев В.Д., Демченко Н.В., Лаптинская Т.В., Музафаров А.М. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 77.
- [13] Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 280 с.
- [14] Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 1992. Vol. 25. N 4. P. 495.
- [15] Рабинер Л., Гоулд Б. Теория и применение цифровой обработки сигналов. М.: Мир, 1978. 517 с.
- [16] Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Мимигидзе В.К., Рогинский В.А., Тушков В.И. ЭПР свободных радикалов и радиационной химии. М.: Химия, 1972. 480 с.
- [17] Радциг В.А. // Химическая физика. 2000. Т. 19. № 3. С. 17.
- [18] Ляхов Н.З., Григорьева Т.Ф., Баранова А.П., Ворсина И.А. // Успехи химии. 2010. Т. 79. Вып. 3. С. 218.
- [19] Бакай А.С., Бакай С.А., Михайловский И.М., Неклюдов И.М., Стоев П.И., Махт М.-П. // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 76. Вып. 4. С. 254.