

05

Влияние температуры формования на свойства нанокompозитных пленок на основе полиэтилена высокого давления

© Б.Д. Зайцев, И.Е. Кузнецова, А.М. Шихабудинов, К.А. Разумов

Саратовский филиал Института радиотехники и электроники РАН
E-mail: zai-boris@yandex.ru

В окончательной редакции 26 ноября 2007 г.

Экспериментально исследовано влияние температуры формования на плотность и степень пористости нанокompозитных пленок, содержащих наночастицы CdS и MnO, внедренных в объем полиэтилена высокого давления. Было установлено, что для получения нанокompозитных пленок с минимальной пористостью или максимальной плотностью достаточно использовать температуру формования порядка 110°C. Полученные результаты открывают перспективу изменения ряда других физических макроскопических параметров получаемых пленок путем изменения температуры формования. К таким параметрам, зависящим от степени пористости материала, можно отнести диэлектрическую проницаемость, коэффициент преломления, модуль упругости и т.д.

PACS 68.60.Wm

В последнее время большое внимание исследователей привлекают нанокompозитные материалы на основе наночастиц металлов и их соединений, внедренных в объем полимерной диэлектрической стабилизирующей среды [1,2]. Интерес к подобным материалам связан с возможностью целенаправленного управления их основными физическими свойствами: электрическими, оптическими, гальваномагнитными, механическими и т.д. Подобное управление может осуществляться путем изменения размера, состава и концентрации наночастиц, а также при помощи изменения типа самой диэлектрической стабилизирующей среды [3–5].

Как известно процесс создания нанокompозитных материалов на основе полиэтилена высокого давления состоит из двух этапов [2]. На первом этапе получают нанокompозитный порошкообразный ма-

териал с заданным соотношением наночастиц и полиэтилена. При этом можно использовать различные химические методы, описанные в [6–8]. На втором этапе из полученного порошкообразного материала формируется нанокompозитная полимерная пленка с заданными геометрическими размерами. Следует отметить, что в получаемой пленке помимо полиэтилена и наночастиц могут содержаться также микроскопические газовые пузырьки, т.е. она может быть пористой. Очевидно, что все физические свойства таких нанокompозитных пленок будут также существенно зависеть от степени их пористости. В свою очередь степень пористости получаемой пленки зависит от условий ее формования. Следует отметить, что химические методы получения исходных нанокompозитных порошкообразных материалов с заданным соотношением наночастиц и полиэтилена очень хорошо развиты и их достоинства и недостатки подробно изучены [6–8]. Однако, что касается процесса формования пленки из исходного порошка, то к настоящему времени особенности этого технологического этапа изучены недостаточно. Как показал опыт, процесс формования без контроля температуры и давления прессования приводит к тому, что, во-первых, из одних и тех же порошков получают нанокompозитные материалы с различной плотностью и, во-вторых, в ряде случаев с ростом концентрации наночастиц, плотность которых больше плотности полиэтилена, например CdS, плотность получаемого нанокompозитного материала уменьшалась. В связи с этим данная статья посвящена исследованию влияния условий формования на плотность и на степень пористости нанокompозитной пленки на основе полиэтилена высокого давления.

В данной работе для получения порошкообразного нанокompозитного материала использовался метод химического синтеза „класпол“, основанный на термораспаде металлорганических соединений в растворе–расплаве полимера [9,10]. Указанный метод позволял получать в порошкообразном материале частицы CdS и MnO с размерами от 1 до 70 nm. В качестве диэлектрической стабилизирующей среды использовался так называемый модифицированный полиэтилен высокого давления типа ПЭВД-10803-020, который получался следующим образом. Исходные гранулы ПЭВД-10803-020 (с табличной плотностью 918.5 kg/m^3) подвергались температурной обработке в реакторе с минеральным маслом, в результате чего кристаллическая и аморфная фазы исходного полиэтилена переходили в вязкотекучее состояние (раствор/расплав полимера в масле). Далее этот раствор/расплав охлаждался и отмывался от минерального масла в аппарате Сокслета.

В результате полученные порошки полимера обладали высокодисперсной структурой и были способны формоваться при механическом воздействии. Именно этот порошок чистого полиэтилена (так называемый модифицированный ПЭВД-10803-020) использовался при получении порошка, содержащего наночастицы CdS и MnO. Плотность этого модифицированного полиэтилена, измеренная в данной работе, оказалась равной 960 kg/m^3 .

Для формования соответствующих нанокompозитных пленок был изготовлен пресс, состоящий из фторопластовых цилиндра и поршня. Исходный порошкообразный материал в количестве 0.4 cm^3 помещался в цилиндр и с помощью пружины сдавливался поршнем. Заправленный таким образом пресс помещался в муфельную печь и выдерживался при заданной температуре в течение 1 h. Подобная конструкция позволяла получать круглые образцы толщиной $0.3\text{--}1 \text{ mm}$ и диаметром 12 mm с плоскопараллельными гранями и легко (без прилипания) извлекать их из пресса.

Известно, что полиэтилен высокого давления начинает формоваться при температуре порядка 70°C при механическом воздействии [11]. Очевидно, что механическое воздействие также является фактором, влияющим на плотность и пористость полимерной пленки в процессе формования. В проведенных экспериментах использовалась пружина, создающая давление $2.6 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$. Процесс формования нанокompозитных пленок из порошкообразного материала проводился в муфельной печи при следующих значениях температуры: 70, 90, 100, 110, 120, 130 и 150°C .

В результате было изготовлено 14 образцов полимерных нанокompозитных пленок с 10%-ной концентрацией наночастиц MnO и CdS, а также 7 образцов чистого полиэтилена, в соответствии с указанными выше значениями температуры. Образцы из чистого полиэтилена позволили исследовать влияние наночастиц в полимерной матрице на плотность и пористость получаемой нанокompозитной пленки. Структура и поверхность полученных пленок анализировались при помощи атомно-силового (Solver P-47) и просвечивающего (ПЭМ-100) микроскопов. На рис. 1 приведена микрофотография нанокompозитной пленки, содержащей 5% наночастиц MnO. Как видно из снимка, на поверхности пленки присутствуют наночастицы CdS, которые распределены достаточно равномерно. Их размер около 10 nm , но не более 20 nm .

Для определения плотности образцов по известным значениям их толщины и диаметра рассчитывался соответствующий объем. Затем

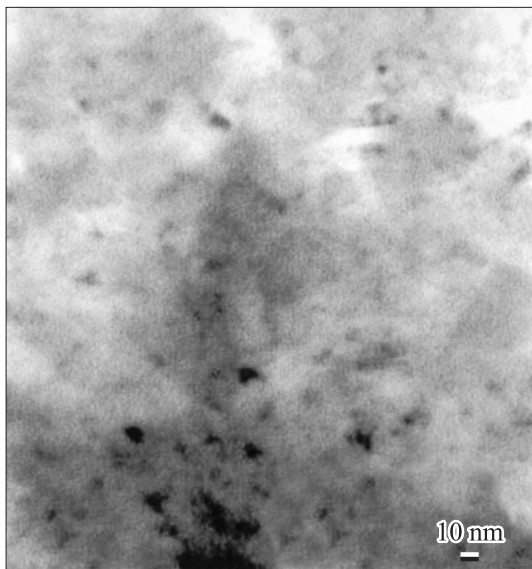


Рис. 1. Микрофотография АСМ образца нанокompозитной пленки, полученная с помощью ПЭМ-100.

путем взвешивания указанных образцов на прецизионных весах по известному объему определялась их плотность. Таким образом, экспериментальным путем были определены зависимости плотности указанных выше пленок от температуры их формования. Эти зависимости представлены на рис. 2.

Рис. 2 показывает, что во всех случаях существует оптимум зависимости плотности пленки от температуры формования, при котором плотность максимальна. Эти зависимости говорят о том, что помимо полиэтилена и наночастиц в пленке присутствуют также пузырьки газа и степень пористости материала зависит от температуры формования.

В данной работе степень пористости пленки была определена как процентное объемное содержание газа относительно нанокompозитного материала. Что касается состава газа, то здесь можно сказать следующее. Очевидно, что на поверхности наночастиц могли адсорбироваться газообразные продукты реакции, в том числе и вода при термораспаде органических солей. Однако адсорбция паров воды на поверхности

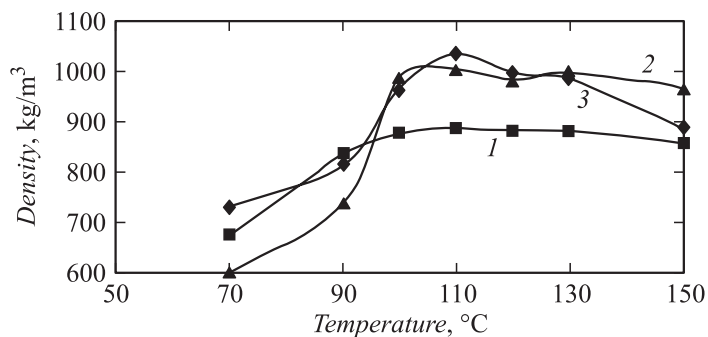


Рис. 2. Зависимость плотности получаемой пленки от температуры ее формирования: 1 — пленка из чистого полиэтилена высокого давления, 2 — нанокompозитная полиэтиленовая пленка с 10%-ным содержанием CdS, 3 — нанокompозитная полиэтиленовая пленка с 10%-ным содержанием MnO.

наобъектов исключается, так как реакционная смесь находилась в реакторе при температуре 200–250°. Кроме того, после окончания синтеза полученная смесь доводилась до температуры 300°C и выдерживалась около часа. Через реактор также непрерывно барботировал инертный газ аргон, который в свою очередь способствовал удалению из реакционной среды газообразных продуктов синтеза. В связи с этим остается предположить, что газовые пузырьки в исследуемых материалах состояли в основном из воздуха, содержащегося в получаемом нанокompозитном порошке.

Для оценки степени пористости пленки использовались следующие формулы:

$$M_s = V_{pe}\rho_{pe} + V_n\rho_n + V_{air}\rho_{air}, \quad (1)$$

$$V_s = V_{pe} + V_n + V_{air}. \quad (2)$$

Здесь M_s — масса образца; ρ_{pe} , ρ_n и ρ_{air} — плотности полиэтилена, материала наночастиц и воздуха соответственно; V_{pe} , V_n , V_{air} и V_s — объемы полиэтилена, наночастиц, воздуха и всего образца в целом соответственно. Считая известными массу образца, массу наночастиц $V_n\rho_n$ и плотности всех материалов, из формул (1) и (2) определялся объем воздуха V_{air} и его процентное содержание V_{air}/V_s . При этом плотности указанных материалов составляли: $\rho_{air} = 1.3 \text{ kg/m}^3$,

Плотность и процентное содержание воздуха в исследуемых пленках

$T, ^\circ\text{C}$	Полиэтилен		10% CdS		10% MnO	
	$\rho, \text{kg/m}^3$	$V_{air}/V_s, \%$	$\rho, \text{kg/m}^3$	$V_{air}/V_s, \%$	$\rho, \text{kg/m}^3$	$V_{air}/V_s, \%$
70	674.4	29.75	600.0	42.40	731.10	30.20
90	834.0	13.10	740.0	29.50	814.45	22.05
100	876.0	8.73	986.0	5.10	962.30	8.20
110	885.3	7.80	1002.4	4.00	1032.65	1.36
120	879.0	8.30	984.4	5.73	996.00	4.65
130	879.0	8.30	997.3	4.40	984.00	5.32
150	857.0	10.40	967.4	7.30	887.00	15.02

$\rho_{\text{MnO}} = 5180 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{\text{CdS}} = 4820 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{pe} = 960 \text{ kg/m}^3$, и в расчетах считалось, что $\rho_{air} \ll \rho_{pe}$. Процентное содержание воздуха для всех полученных образцов и соответствующие значения плотности приведены в таблице. Погрешность измерения определялась в основном разбросом значений толщины ($\pm 4\%$) и массы ($\pm 0.5\%$) получаемых пленок, т.е. общая погрешность измерений не превышала 4.5%.

Таким образом, очевидно, что процесс формирования нанокompозитной полимерной пленки из порошкообразного материала сопровождается вытеснением воздуха из этой смеси. С ростом температуры при уменьшении вязкости полиэтилена процесс вытеснения воздуха становится более интенсивным, что приводит к увеличению плотности. Как видно из рис. 2, максимальная плотность исследуемых пленок достигается при температуре порядка 110°C . При этом для чистого полиэтилена этот максимум не является ярко выраженным, однако присутствие наночастиц в полимерной матрице приводит к более резким зависимостям плотности пленки от температуры формирования. По нашему мнению, поведение этих зависимостей определяется химическим составом используемых наночастиц.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что для получения нанокompозитных пленок на основе полиэтилена высокого давления с минимальной пористостью или максимальной плотностью необходимо использовать температуру формирования порядка 110°C . Полученные результаты открывают перспективу изменения ряда других физических макроскопических параметров получаемых пленок путем изменения температуры формирования. К таким

параметрам, зависящим от степени пористости материала, можно отнести диэлектрическую проницаемость, коэффициент преломления, модуль упругости и т.д.

Авторы выражают признательность профессорам Н.М. Ушакову и И.Д. Кособудскому за полезные обсуждения и критические замечания.

Работа поддержана грантом РФФИ № 06-08-01011а, грантом программы „Поддержка развития высшей школы 2006–2008 гг.“ (РНП 2.1.1.8014), госконтрактом ФЦНТП 2007-3-1.3-07-15-036.

Список литературы

- [1] Губин С.П., Катаева Н.А., Колесов В.В. // *Нелинейный мир*. 2005. Т. 3. № 1 (2). С. 10–26.
- [2] Кособудский И.Д., Юрков Г.Ю. // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2000. Т. 43. № 4. С. 3–18.
- [3] Ушаков Н.М., Записис К.В., Кособудский И.Д. // *Письма в ЖТФ*. 2003. Т. 29. № 22. С. 29–32.
- [4] Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потапов В.К., Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Зуфман В.Ю. // *Вестник Московского университета. Сер. Хим.* 2001. Т. 42. № 5. С. 325–331.
- [5] Мейлихов Е.З. // *ФТТ*. 2001. Т. 43. № 7. С. 1181–1184.
- [6] Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. *Наночастицы металлов в полимерах*. М.: Химия, 2000.
- [7] *Nanomaterials: Synthesis, properties and application* / Eds A.S. Edelstein, R.C. Cammarata. Bristol, Philadelphia: Institute of publishing, 1998.
- [8] Sugimoto T. *Monodispersed particles*. Amsterdam: Elsevier, 2001.
- [9] Кособудский И.Д., Кошкина Л.В., Губин С.П., Петраковский Г.А., Пискорский В.П., Свирская Н.М. // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 1983. Т. 27. № 4. С. 689–694.
- [10] Козинкин А.В., Власенко В.Г., Губин С.П., Шуваев А.Т., Дубовцев И.А. // *Неорганические материалы*. 1996. Т. 32. № 4. С. 422–428.
- [11] *CRC Handbook of Chemistry and Physics* / R.C. Weast. Florida: CRC Press, 2001.