

06

Влияние механоактивации наполнителей на параметры термостимулированных токов в полимерных композитах

© В.А. Ключев, Н.Н. Лознецова, А.И. Малкин, Ю.П. Топоров

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва

E-mail: yupt@rambler.ru

Поступило в Редакцию 19 марта 2010 г.

Приведены результаты исследования влияния механоактивации порошкообразных наполнителей на характер термоактивационных процессов в полимерных композитах. Показано, что термостимулированная токовая спектроскопия является перспективным методом исследования взаимодействия наполнителя с полимерной матрицей.

Использование дисперсных материалов неорганической и органической природы в качестве наполнителей позволяет изменять физико-химические и прочностные свойства композитов, снижать расход дорогостоящего сырья и стоимость изделий. Известно, что свойства композиционных материалов зависят как от природы наполнителя, его дисперсности и концентрации, так и от характера взаимодействия поверхности наполнителя с окружающей его матрицей [1]. Последнее обстоятельство особенно важно в связи с возможностью направленного регулирования свойств композитов за счет модификации поверхности дисперсных частиц [2].

Одним из перспективных методов модифицирования дисперсных материалов является механическая активация их с помощью различного рода активаторов (дезинтеграторов, атриторов и других устройств) [3]. Механоактивация существенно изменяет физико-химические свойства дисперсных материалов, что отражается на свойствах наполненных ими композитов [4,5].

Целью данного исследования было выяснение влияния механоактивации наполнителей на параметры термоактивационных токов в

полимерных композитах, что представляет существенный интерес для технологии электретов и их эксплуатации в экстремальных условиях [6].

Исследование термоактивационных процессов в композитах осуществлялось с помощью метода термостимулированной токовой спектроскопии (метода исследования спектров термостимулированных токов (ТСТ)) [7]. Сущность метода заключается в изучении релаксации заряда, обуславливающего электретное состояние. Для этого образец предварительно поляризуется. Поскольку релаксация заряда при комнатной температуре представляет собой весьма длительный процесс, то применяют термическую стимуляцию разряда электрета при постоянной скорости нагрева. Для этого образец помещают между двумя электродами, нагревают с некоторой линейной скоростью и фиксируют величину протекающего в цепи тока. График силы тока в функции температуры представляет собой спектр термостимулированных токов, по характеру которого судят о механизмах, ответственных за проявление электретного эффекта [8].

В настоящей работе спектры ТСТ получали при помощи автоматизированной установки, выполненной по стандартной схеме. Перед снятием спектров ТСТ образцы выдерживались в поле отрицательного коронного разряда в течение 20 min. Нагрев образцов производился в линейном режиме со скоростью 5 °C/min.

В качестве исследуемых наполнителей использовали промышленные порошки гидроксида алюминия и силикагеля. Активация порошков осуществлялась с помощью планетарного активатора АГО-2У [9].

Поскольку при механоактивации порошков неизбежно происходят процессы разрушения и агрегации частиц, это приводит к изменению дисперсного состава порошков наполнителя. Поэтому после механоактивации порошки подвергались классификации и для приготовления композитов использовались фракции порошков одинакового размера.

Для проведения экспериментов был изготовлен целый ряд композитов на основе эпоксидной смолы и поливинилхлорида с исходными механоактивированными наполнителями. Композиты при испытаниях наносились в виде пленок толщиной 30–50 μm на поверхность полированных металлических дисков.

Проведенные эксперименты показали, что спектры ТСТ композитов с механоактивированными наполнителями существенно отличаются от спектров ТСТ композитов с неактивированными наполнителями. При использовании в композитах активированных наполнителей суще-

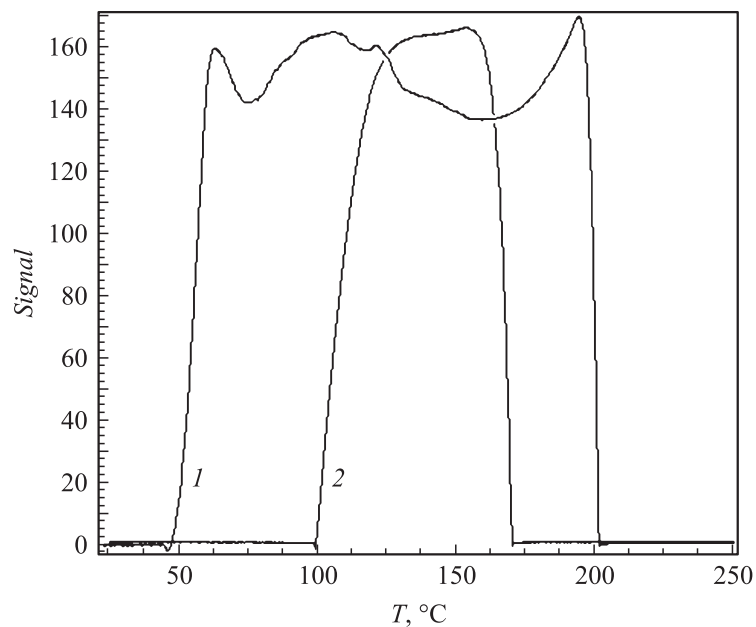


Рис. 1. Спектры ТСТ: эпоксидная смола, наполненная механоактивированным порошком силикагеля (1) и неактивированным порошком (2).

ственно расширяется диапазон температур генерации токов, причем в область как более низких, так и более высоких температур. Значительно увеличивается величина заряда, переносимого термостимулированным током. В качестве примера на рис. 1 приведены спектры ТСТ в композите на основе эпоксидной смолы, наполненной активированным и неактивированным порошками силикагеля. Сравнение представленных спектров показывает, что если ТСТ у образцов с наполнителем, не прошедшим механоактивацию, наблюдается в температурном интервале 100–170°, то у образцов с активированным наполнителем ТСТ — в интервале 50–200°С. Отсюда следует, что механообработка наполнителя, приводя к существенным изменениям состояния его структуры, расширяет спектр энергий взаимодействующих центров с полимером в сторону как их более слабого, так и более сильного взаимодействия.

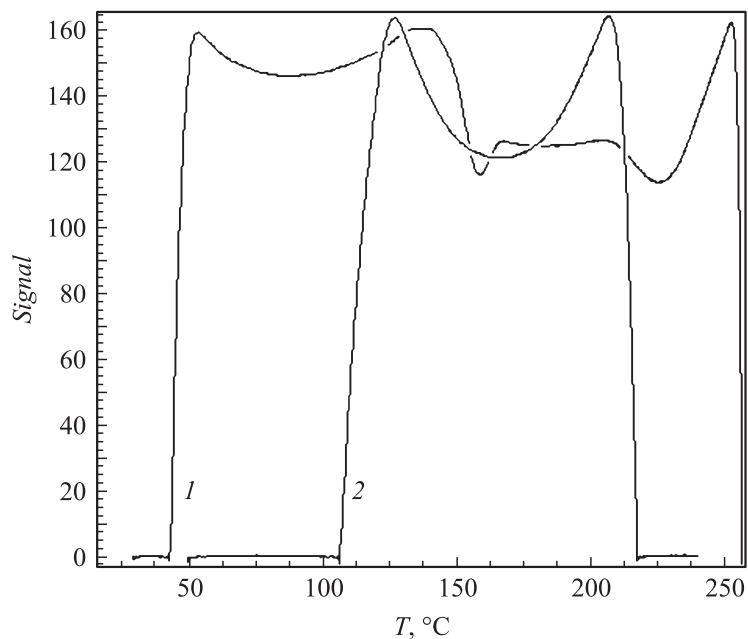


Рис. 2. Спектры ТСТ: поливинилхлорид, наполненный порошком механоактивированного гидроксида алюминия (1) и порошком неактивированного гидроксида (2).

Аналогичные результаты получены и при исследовании композита на основе поливинилхлорида, наполненного порошком гидроксида алюминия (рис. 2). При этом значительное (для эпоксидной смолы почти двухкратное) увеличение площади, ограниченной кривой зависимости тока от температуры, у образцов с активными наполнителями свидетельствует о том, что величина заряда, переносимого токами термостимулированного разряда, у них существенно больше, чем у образцов композитов с обычными (неактивированными) наполнителями.

Это, в свою очередь, говорит о том, что при взаимодействии наполнителя с матрицей полимера у порошков, подвергнутых механоактивации, задействовано гораздо больше связей, чем у порошков, не прошедших механоактивации. Именно этим объясняется наблюдаемая повышенная физико-химическая активность механоактивированных

порошков-наполнителей, приводящая, в частности, к снижению подвижности макромолекул ПВХ в образцах с активированным гидроксидом алюминия и сопровождающаяся изменением термомеханических и теплофизических свойств композита [10].

Таким образом, полученные результаты показали, что использование механоактивированного наполнителя в полимерном композите может приводить к существенному возрастанию интенсивности термоактивационных процессов и расширению температурного диапазона возникновения термостимулированных токов. Кроме этого результаты проведенной работы наглядно свидетельствуют о том, что метод исследования термостимулированных токов может быть весьма перспективным для изучения механизма взаимодействия наполнителей с матрицей полимера при создании электретов.

Список литературы

- [1] *Липатов Ю.С.* Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 297 с.
- [2] *Наполнители* для полимерных композиционных материалов. Справочное пособие / Пер. с англ. М.: Химия, 1981. 302 с.
- [3] *Авакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
- [4] *Хайнике Г.* Трибохимия. М.: Мир, 1987. 562 с.
- [5] *Болдырев В.В.* // Вестник РФФИ. 2007. № 3. С. 38–59.
- [6] *Луцкейкин Г.А.* Полимерные электреты. М.: Химия, 1977. 279 с.
- [7] *Вертопрахов В.Н., Сальмон Е.Г.* Термостимулированные токи в неорганических веществах. Новосибирск: Наука, 1979. 333 с.
- [8] *Гороховатский Ю.А.* Основы термодеполяризационного анализа. М.: Наука, 1981. 179 с.
- [9] *Патент 975068.* МКИ В02С17/08 РФ. Планетарная мельница / Авакумов Е.Г., Поткин Ф.З., Самарин О.И. 1979.
- [10] *Нечаева Н.Н., Гайдарова Л.Л., Андрианова Г.П., Топоров Ю.П.* // Пожаровзрывобезопасность. 2009. № 3. С. 49–52.