

## Поляризационная модель упрочнения термопластов, содержащих ультрадисперсные неорганические наполнители

© Л.С. Пинчук,<sup>1</sup> С.В. Зотов,<sup>1</sup> В.А. Гольдаде,<sup>1</sup> А.В. Виноградов,<sup>2</sup> А.А. Охлопкова,<sup>2</sup> С.А. Слепцова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого АН Белоруссии, 246652 Гомель, Белоруссия

<sup>2</sup> Якутский государственный университет им. М.И. Аммосова, 677891 Якутск, Россия

(Поступило в Редакцию 16 сентября 1998 г.)

Изучен поляризационный механизм улучшения механических свойств термопластов, наполненных ультрадисперсными частицами тугоплавких соединений SiMeON, которые получены с помощью плазмохимического синтеза. Методом термостимулированной деполяризации показано наличие в наполнителе и в наполненных термопластах спонтанного поляризационного заряда. На моделях изучено воздействие поляризационного поля частиц наполнителя на прочность и структуру контактирующего с ними поверхностного слоя термопластичного связующего. Зарегистрированы увеличение прочности, изменения кристалличности и температуры плавления термопласта в этом слое.

### Введение

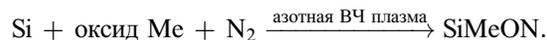
Твердые растворы на основе нитрида кремния, в которых атомы азота частично заменены кислородом, а атомы кремния — алюминием, бором и иттрием, могут иметь форму ультрадисперсных (размер порядка 0.01–0.10  $\mu\text{m}$ ) частиц [1]. Полимеры, наполненные такими веществами, проявляют неординарные механические свойства, значительно превосходя традиционные пластики [2,3]. Причиной этого считают высокую дефектность кристаллической структуры и большую удельную поверхность частиц [1], вследствие чего значительная доля полимерного связующего пластиков находится в состоянии поверхностного слоя с особыми свойствами. Есть основания полагать, что технология получения ультрадисперсных наполнителей с применением высокочастотной плазмы обуславливает электрическую поляризацию частиц.

Цель работы — исследование зарядового состояния ультрадисперсных частиц неорганических тугоплавких веществ и механизмов его влияния на механические свойства термопластов, наполненных такими частицами.

### Экспериментальная часть

Ультрадисперсные неорганические соединения типа сиалонов (УС) были получены плазмохимическим синтезом [1]. Порошки кремния и оксидов алюминия, иттрия, бора вводили в поток азотной высокочастотной плазмы. Температура потока в зоне введения порошков составляла 5600–6200 К. Для охлаждения плазмы до  $T = 2300$  К (температура устойчивого существования азотсодержащих продуктов кремния) и увеличения в ней концентрации активного азота в зону реакции подавали аммиак. Вследствие полного испарения твердого сырья реакции синтеза проходили в газовой фазе, а их продукты

конденсировались в виде порошка УС



В качестве связующих использовали термопласты, отличающиеся поляризуемостью и временем жизни поляризованного состояния: полиэтилен высокого давления (ПЭВД), поливинилбутираль (ПВБ) и политетрафторэтилен (ПТФЭ). Электрическую поляризацию образцов, выполненных в виде полимерных покрытий на алюминиевой фольге, проводили двумя методами. Коронэлектреты (КЭ) получали, обрабатывая образцы в поле коронного разряда (напряжение разряда  $U = -25$  кВ). Термоэлектреты (ТЭ) формировали в поле электродов, одним из которых служила заземленная фольга-подложка образца, а второй контактировал (через пленку диэлектрика) с покрытием. На него подавали отрицательный потенциал, обеспечивая напряженность поля в покрытии  $E = 20$  кВ/см. Время зарядки  $t = 10$  мин и температура  $T = 333$  К были одинаковы для всех образцов.

Для моделирования процессов, протекающих в пластике при наполнении УС, формировали ТЭ из дисков, отрезанных от стандартного ПТФЭ стержня. Диски поляризовали по схеме, описанной выше, в процессе термообработки с выдержкой при 613 К в течение 1 ч.

Спектры токов термостимулированной деполяризации (ТСД) образцов получали методом электротно-термического анализа, а поверхностную плотность поляризационных зарядов измеряли индукционным статическим методом по ГОСТ 25209-82.

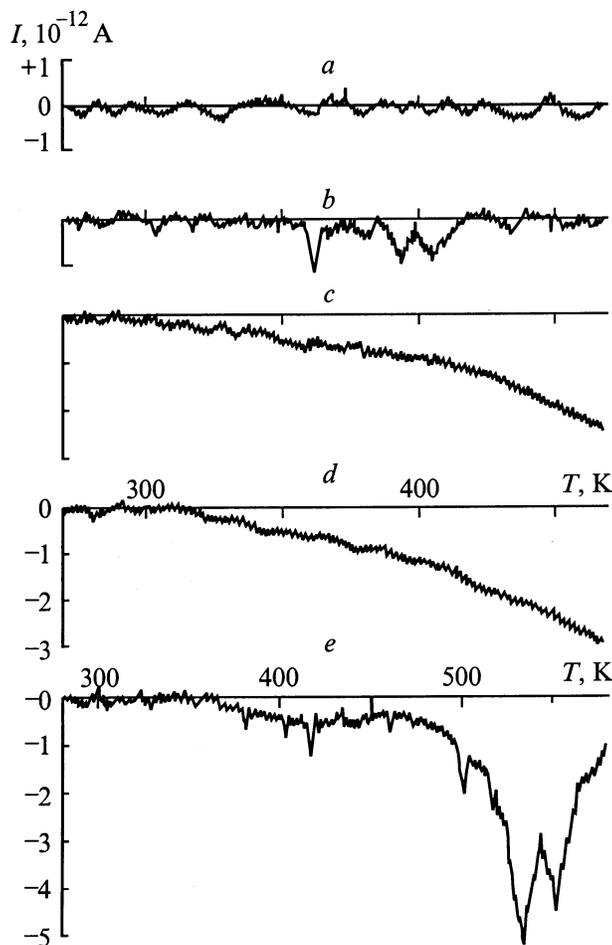
Деформационно-прочностные характеристики ТЭ оценивали по ГОСТ 11262-80. Приведенные в работе данные представляют собой средние значения не менее чем 20 измерений. Температуры эндотермических пиков на кривых дифференциально-термического

анализа (ДТА) определяли с помощью дериватографа Q-1500. Для оценки соотношения кристаллической и некристаллической фаз использовали рентгеноспектрометр Дрон-3.0.

## Спонтанный поляризационный заряд УС

Измерение относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_r$ ) образцов показало, что УС как диэлектрик "хуже" исследуемых термопластов-связующих. Так,  $\epsilon_r = 1.56$  исходного ПЭВД увеличивается при его наполнении УС, достигая значения  $\epsilon = 2.25$  при содержании УС 20 mass.%.

Полимерные образцы, сформированные обычным методом "горячего" прессования без применения каких-либо электрических источников, подвергали ТСД. Спектры токов ТСД приведены на рис. 1. Видно, что исходный ПЭВД (*a*) электрически нейтрален, при его наполнении 0.5% УС (*b*) на температурной зависимости появляются выбросы тока, а при содержании УС 2% (*c*) и на порядок большем (*d*) в образцах течет стабильный ток, похожий



**Рис. 1.** Токи ТСД неполяризованных образцов: *a* — исходного ПЭВД; *b–d* — ПЭВД, наполненного 0.5, 2 и 20% УС; *e* — исходного УС.

на ток проводимости. Устойчивое направление и заметная величина дают основания считать его током проводимости. Наиболее вероятное происхождение столь значительного тока — движение свободных носителей заряда под действием локальных электрических полей, создаваемых частицами УС. Об этом свидетельствует спектр (*e*) токов ТСД таблетки, полученной прессованием (400 МПа) порошка УС. Стабильные пики при  $T = 500–570$  К свидетельствуют о наличии в УС высокотемпературных ловушек для носителей заряда. Очевидно, их гораздо больше в интервале температур до 2000 К, а захваченные на них носители сохраняются более стабильно, чем на низкотемпературных ловушках, собственных полимерам.

Если это так, то спонтанный поляризационный заряд УС оказывает влияние на поляризуемость наполненных полимеров, адгезию частиц УС к связующему и на кристаллизацию полимера вблизи частиц, определяя структуру и механические свойства наполненных пластиков.

## Поляризуемость наполненных термопластов

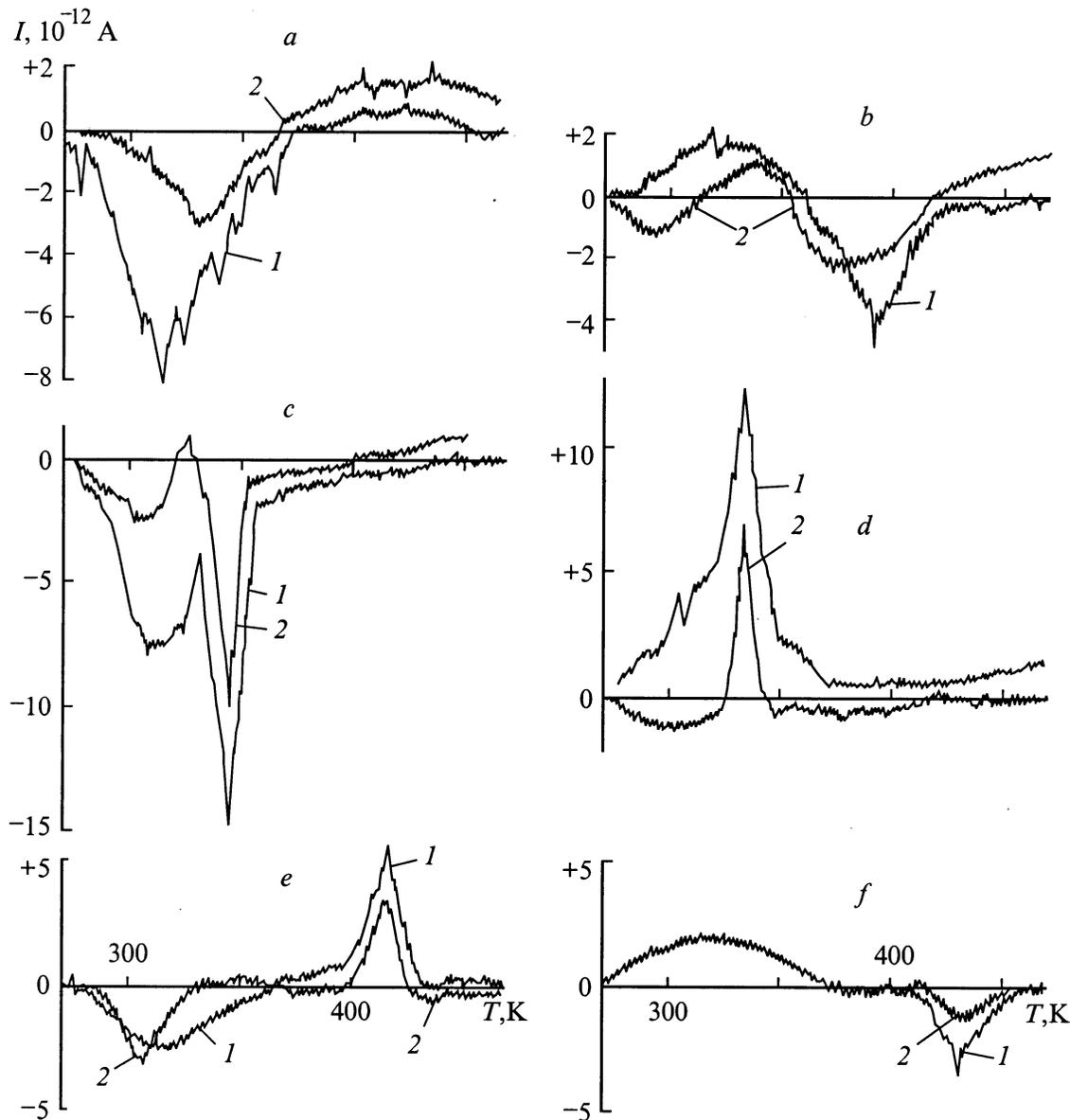
На рис. 2 приведены спектры ТСД КЭ и ТЭ на основе исследованных термопластов. Обращают на себя внимание следующие закономерности.

1) На спектрах всех КЭ (*a, c, e*) при росте температуры прорисовываются устойчивые пики токов релаксации отрицательного заряда (у ПВБ — двойной пик). Они соответствуют гомозаряду, т.е. имеют тот же знак, что и поляризационный коронный разряд. Затем токи переходят через нуль, образуя гало (у ПТФЭ — пик), которое соответствует релаксации объемного положительного заряда, сформировавшегося в поле гомозаряда.

2) На спектрах ТЭ (*b, d, f*) исходных термопластов (*I*) видны пики или гало ( $T = 370–420$  К), соответствующие релаксации положительного гетерозаряда. Он сформирован по механизму, аналогичному образованию двойного электрического слоя: на поляризующий электрод подавали отрицательный потенциал, а в контактирующем с электродом поверхностном слое образца (преимущественно по механизму релаксационной поляризации [4]) образовался положительный заряд. При дальнейшем повышении температуры ток ТСД переходит через нуль, что соответствует релаксации объемного отрицательного заряда в образце.

3) Для спектров ТЭ на основе наполненных (*2*) ПЭВД (*b*) и ПВБ (*d*) характерны низкотемпературные ( $\sim 300$  К) пики отрицательного тока, соответствующие поляризации Максвелла–Вагнера. Она происходит из-за смещения в образце свободных носителей заряда к границам раздела термопласт–частица УС [4].

4) Токи ТСД всех наполненных образцов ниже, чем наполненных из тех же связующих. По-видимому, спонтанный заряд, захваченный при формировании УС



**Рис. 2.** Температурные зависимости токов ТСД коронозлектроетров (*a, c, e*) и термоэлектроетров (*b, d, f*) на основе ПЭВД (*a, b*), ПВБ (*c, d*) и ПТФЭ (*e, f*): 1 — исходный термопласт, 2 — наполненный 0.5% УС.

высокотемпературными ловушками, слабо высвобождаются при ТСД образцов в исследованном диапазоне температур. Он оказывает меньшее влияние на величину токов ТСД, чем стекание поляризационного (наведенного с помощью внешнего поля) заряда по цепочкам проводимости, образованным в связующем частицами УС.

Итак, рост заряда электроетров на основе термопластов при наполнении УС не зарегистрирован. Можно предположить, что механизм влияния поляризационного заряда УС на свойства наполненных термопластов состоит в электрической стимуляции физико-химических процессов, протекающих при формировании пластиков на границах полимер-частица УС. Эти процессы, опре-

деляющие структуру переходных слоев и механические свойства пластиков, совершаются в поле спонтанного заряда УС.

### Модель упрочнения пластиков, наполненных УС

Сравнивали структурные и деформационно-прочностные параметры термопластов, отвержденных в электрическом поле и без него. В таблице приведены результаты механических испытаний образцов. Видно, что перекристаллизация ПТФЭ в электрическом поле обуславливает увеличение пределов прочности  $\sigma_B$  и текучести  $\sigma_T$

Изменение деформационно-прочностных характеристик и температур изотермического пика плавления ПТФЭ в результате электрической поляризации образцов

Вид обработки	Механические показатели			Температуры плавления, К		
	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\varepsilon$ , %	начало	тах пика	окончание
Термообработка + электрическая поляризация	39.49	14.25	214	578	583	590
Только термообработка	29.10	11.73	203	587	593	601
Без обработки	30.33	13.93	216	584	591	598

при растяжении образцов по сравнению с контрольными. Термообработка несколько снижает прочность исходных образцов, по-видимому, вследствие разрушения при отжиге ориентированных надмолекулярных структур, имевшихся в исходных ПТФЭ стержнях. Относительное удлинение  $\varepsilon$  всех образцов практически одинаково.

Прочность зависит от толщины поляризованных образцов (рис. 3). По-видимому, при поляризации на границе с электродами в образцах формируются поверхностные слои, прочность которых выше прочности

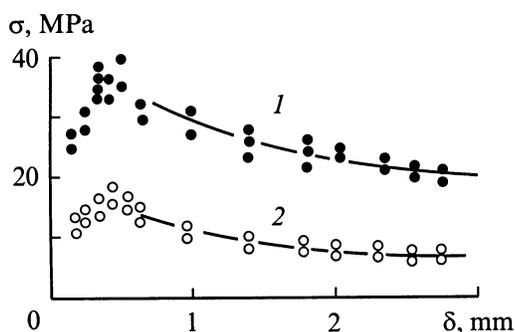


Рис. 3. Зависимости предела прочности (1) и предела текучести (2) ПТФЭ, подвергнутого электрической поляризации, от толщины образцов.

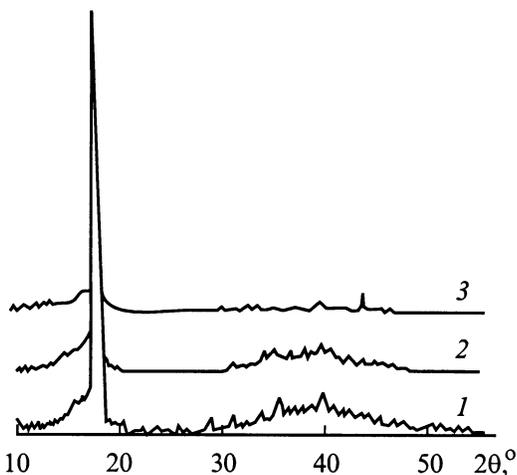


Рис. 4. Рентгенограммы ПТФЭ: 1 — исходного, 2 — после термообработки, 3 — подвергнутого электрической поляризации в процессе термообработки.

ПТФЭ в объеме образца. Максимум на графиках при  $\delta = 400\text{--}500\ \mu\text{m}$  свидетельствует, что толщина упрочненного слоя равна  $\delta/2$ , т.е.  $200\text{--}250\ \mu\text{m}$ . Очевидно, что вклад столь тонкого слоя в удлинение "толстых" образцов при разрыве незначителен.

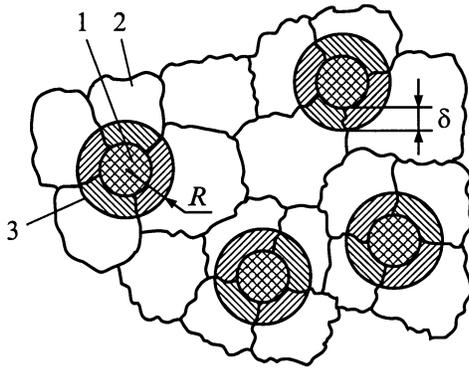
Кристаллизация в электрическом поле сопровождается перестройкой надмолекулярной структуры ПТФЭ. В таблице даны температуры характерных точек эндотермического пика плавления кристаллической фазы ПТФЭ на кривых ДТА образцов. Видно, что температура плавления зависит от зарядового состояния образцов. Ее снижение свидетельствует об увеличении подвижности макромолекул в кристаллической фазе ПТФЭ, что эквивалентно повышению их гибкости. Наиболее вероятная причина этого — ослабление межмолекулярных связей в результате электрической поляризации макромолекул.

Рентгенограммы на рис. 4 имеют типичные для ПТФЭ кристаллический пик ( $2\theta \sim 18^\circ$ ) и гало некристаллической фазы ( $30\text{--}60^\circ\text{C}$ ). Гало наиболее выражено у исходных образцов, уменьшается после термообработки и практически исчезает у поляризованных образцов. Это свидетельствует о превращении характерных для ПТФЭ псевдоструктур в стандартные типы кристаллической решетки и об удалении из образцов технологических добавок.

## Заключение

Приведенные данные позволяют представить механизм упрочнения ПТФЭ при наполнении УС следующим образом. Формирование структуры пластика происходит в прессовке, где частицы ПТФЭ и УС приведены в контакт (рис. 5). Из-за разницы температур плавления УС и ПТФЭ (тысячи К) релаксации спонтанного заряда УС в процессе формирования наполненного пластика практически не происходит. Вблизи частицы УС на расплав ПТФЭ действует электрическое поле поляризационного заряда УС. Если радиус сферы эффективного действия поля  $R$ , а расстояние между частицами меньше  $2R$ , в поле заряда УС находится практически все полимерное связующее.

Основное влияние поле УС оказывает на поверхностный слой (толщиной  $\delta$ ) связующего на границе с



**Рис. 5.** Схема формирования структуры ПТФЭ, наполненного УС: 1 — частица УС, 2 — частица ПТФЭ, 3 — поверхностный слой ПТФЭ на границе с УС,  $R$  — радиус эффективного действия поля спонтанного поляризационного заряда УС,  $\delta$  — толщина поверхностного слоя.

частицей. Его электрическая поляризация может происходить по механизмам Максвелла–Вагнера, инжекции носителей заряда из УС, релаксационной поляризации с образованием гетерозаряда [4]. В результате изменяется кристаллическая структура и возрастает прочность поверхностных слоев, в наибольшей мере определяющих механические свойства наполненных пластиков.

## Список литературы

- [1] Миллер Т.Н. // Неорган. материалы. 1979. Т. 15. № 4. С. 557–561.
- [2] Адрианова О.А., Семенов Я.С., Демидова Ю.В. и др. // Механика композиционных материалов. 1991. № 4. С. 599–603.
- [3] Охлопкова А.А., Виноградов А.В., Краснов А.П. и др. // Трение и износ. 1997. Т. 18. № 1. С. 114–120.
- [4] Electrets / Ed. by G. Sessler. Berlin; New York; London; Paris; Tokyo: Springer Verlag, 1987. P. 432.