

Чердынцев Виктор Викторович

Tcherdyntsev Victor Victorovich

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

National University of Science and Technology "MISIS"

Старший научный сотрудник кафедры Физической Химии НИТУ «МИСиС»

Senior Research Fellow Department of Physical Chemistry NUST "MISA"

Доктор физико-математических наук

E-Mail: wch@isis.ru

Бойков Андрей Анатольевич

Boykov Andrey Anatolievich

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049, Russia

Инженер 1-й категории, аспирант

The engineer of the 1st category, a graduate student

E-Mail: Kink03@gmail.com

**Термическая устойчивость полимерных нанокompозитов на основе
сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полисульфона**

The thermal stability of polymer nanocomposites based on ultra high molecular weight
polyethylene and polysulfone

Аннотация: В данной работе проводится исследование термической устойчивости композиционных материалов на основе полимерной матрицы сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и полисульфона (ПСФ).

Данные исследования проводились с целью определения допустимости применения созданного материала в качестве радиационно-защитного материала, способного работать в условиях жесткого радиационного облучения для обеспечения долговечной и бесперебойной работы электронных устройств мониторинга и контроля объектов ядерного топливного цикла.

The Abstract: In this paper, we investigate the thermal stability of composite materials based on polymer matrix ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) and polysulfone (PSF).

These studies were conducted to determine the permissibility of using the created material as a radiation-shielding material, able to work under strict radiation exposure to ensure durability and smooth operation of electronic devices for monitoring and control of the nuclear fuel cycle.

Ключевые слова: СВМПЭ, термическая устойчивость, полисульфон, композит, полимер, плавление.

Keywords: UHMWPE, thermal stability, polysulfone, composite, polymer, melt.

Введение

Для практического применения полимерных нанокompозитов в условиях повышенных температур большое значение имеет их термическая стойкость [1], которая обеспечивает бесперебойную работу изделий, что, применительно к радиационнозащитным материалам, означает сохранение защитной функции изделий на необходимом уровне. Термическая стойкость полимерных композитов определяется характеристиками материала полимерной

матрицы, так как стойкость используемых неорганических наполнителей на порядок выше, чем для полимеров. Для определения термической стойкости полимерных нанокомпозитов на основе СВМПЭ и ПСФ были проведены испытания с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Методика

Для изучения структурных изменений материалов, в том числе и композитов на полимерной основе, широко применяется метод дифференциальной сканирующей калориметрии). Данный метод основан на регистрации тепловых потоков, сопровождающих структурные изменения в материале (фазовые переходы I и II рода) при изменении его температуры, и, в случае полимерных материалов, используется для определения таких важных характеристик, как степень кристалличности, температуры стеклования, плавления и кристаллизации, тепловые эффекты протекающих процессов.

В данной работе использовался дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 со следующими техническими характеристиками: интервал рабочих температур от -180 до 600 С, скорость сканирования при нагревании или охлаждении 0.001-100 К/мин, предел чувствительности 1.0 μW ; внешний вид калориметра представлен на рисунке 1.

Исследование композиционных материалов на основе СВМПЭ проводили следующим образом: фрагмент экспериментального образца полимерного нанокомпозита загружали в алюминиевый тигель, второй аналогичный тигель оставляли пустым, он служил в качестве эталонного образца, после взвешивания оба тигля устанавливали в камеру калориметра.



Рис. 1. Внешний вид дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1

Для предотвращения окисления датчиков и отвода возможных продуктов горения производилась непрерывная продувка камеры аргоном. Температурная программа проведения исследований была следующей: сначала образец нагревали до 180 $^{\circ}\text{C}$ со скоростью 10 К/мин, затем охлаждали до 35 $^{\circ}\text{C}$ и повторно нагревали с той же скоростью. Все процессы, протекающие в ходе нагрева и охлаждения, автоматически регистрировались с помощью компьютерного программного обеспечения.

Первый нагрев производился для получения информации о том, в каком состоянии находится материал после того или иного вида обработки (механоактивация, термопрессование и т.д.), при этом после нагрева выше температуры плавления происходит стирание предыстории, связанной с изменениями размеров ламеллярных кристаллов и их дефектностью, и при повтором нагреве можно определить обратимость процессов, происходящих в материале.

На рисунке 2 представлена кривая ДСК исходного СВМПЭ. Пик, направленный вершиной вниз (эндотермический процесс) отвечает за плавление полимера, а пик, направленный вершиной вверх (экзотермический процесс), соответствует процессу кристаллизации при охлаждении. За температуру плавления (кристаллизации) в большинстве случаев принимают температуру, соответствующую вершине пика на ДСК кривой. Тепловой эффект протекающего процесса пропорционален площади, ограничиваемой линией ДСК кривой.

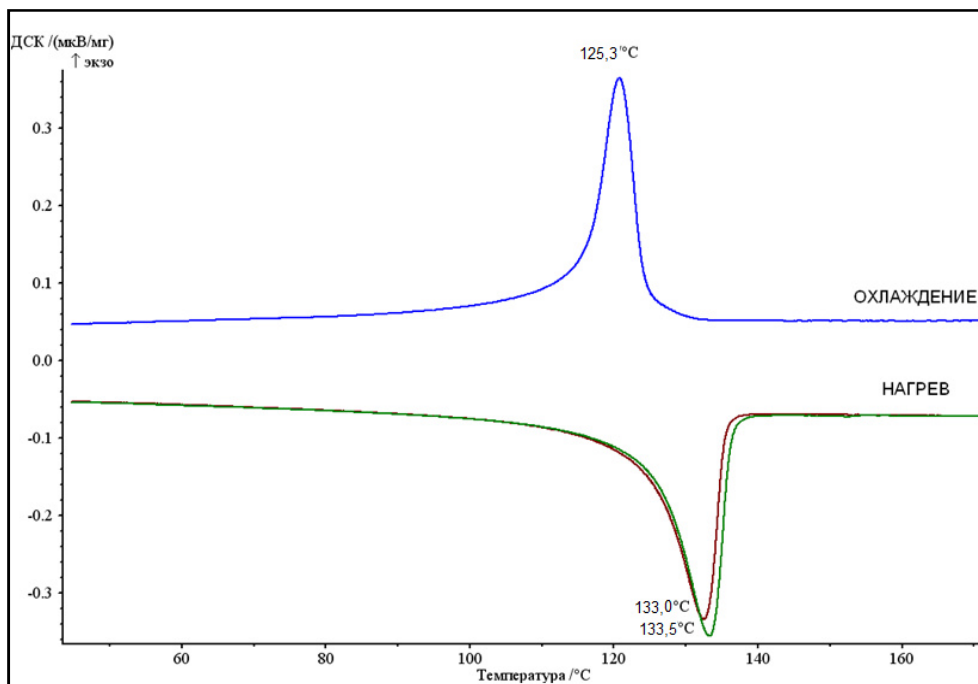


Рис. 2. ДСК кривая чистого СВМПЭ после термпрессования при 160 °С

Таким образом, определив теплоту плавления, можно провести расчет степени кристалличности исследуемого полимера по следующему соотношению:

$$I_{\text{ст.кр.}} = \frac{H_{\text{об.}}}{H_{100}} * 100\% \quad , \quad (1)$$

где $I_{\text{ст.кр.}}$ – определяемая степень кристалличности, $H_{\text{об.}}$ – теплота выделившаяся при плавлении, определяется площадью пика отвечающего за плавление полимера, H_{100} – теплота выделившаяся при плавлении 100% кристаллического полимера, для СВМПЭ $H_{100}=288$ Дж/г. Строго говоря, данный метод может быть применен только при условии сохранения молекулярной длины полимерных цепочек после обработки, однако, даже при изменении длин цепи отклонение степени кристалличности от расчетной невелико и лежит в пределах ошибки измерения.

Из рисунка 3 видно, что исходный порошок плавится при температуре 141,9 °С, и, в соответствии с формулой (1), расчетная степень кристалличности СВМПЭ равна 72 об. %. При повторном нагреве происходит снижение температуры плавления до 133,4 °С, а степени кристалличности до 57 об. %. Это связано с тем, что условия кристаллизации СВМПЭ при его получении отличаются от условий кристаллизации в ходе проведения измерений. Так как процесс охлаждения в калориметре идет достаточно медленно, то количество кристаллической фазы, образовавшееся при этом, значительно меньше, чем в процессе получения исходного материала.

ДСК анализ чистого СВМПЭ после термопрессования не выявил существенных различий в поведении полимера при первом и повторном нагреве (рисунок 3). Рассчитанная по тепловому потоку при первом нагреве степень кристалличности равна 58,4 об. %, отличие между $I_{ст.кр}$ монолитного образца и $I_{ст.кр}$ при повторном нагреве исходного порошка связано с тем, что компактирование осуществляется под давлением, а давление термопрессования может сказываться на степени кристалличности СВМПЭ. Следует отметить некоторое снижение температуры плавления полимера, которое может быть объяснено частичным уменьшением длины цепи и, соответственно, большей подвижностью молекул полимера. При увеличении подвижности полимерных цепочек температура плавления будет снижаться, что и наблюдается в эксперименте. Наблюдаемое снижение является незначительным и не должно вести к значительным изменениям в физико-механических свойствах полимера.

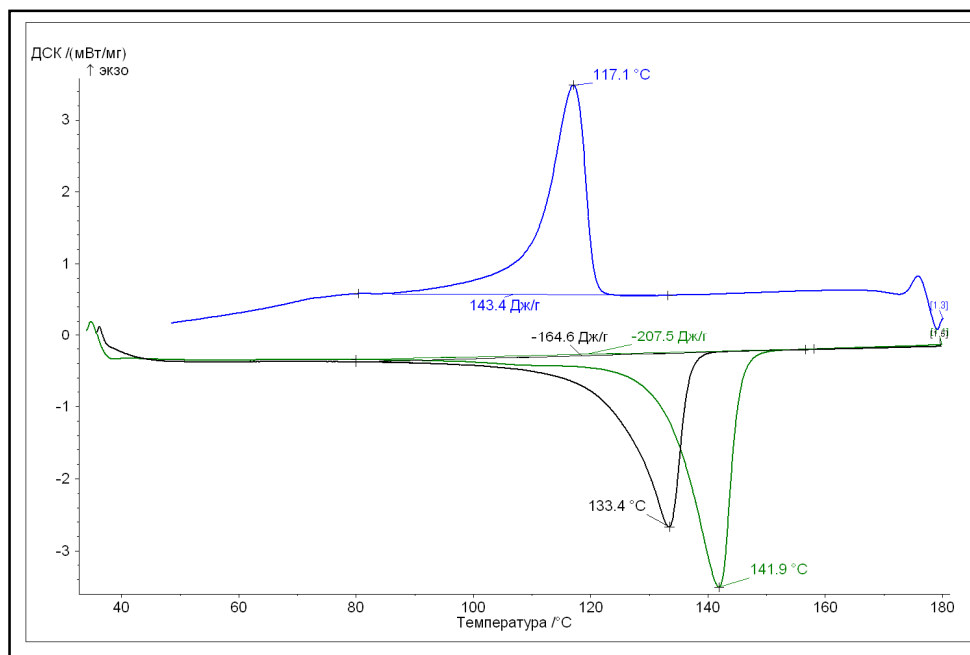


Рис. 3. ДСК кривая исходного порошка СВМПЭ в состоянии поставки

Вид ДСК кривых композиционных материалов на основе СВМПЭ при использовании различных наполнителей не претерпевает заметных изменений и не отличается от приведенных на рисунках 2 и 3. В таблице 1 приведены результаты ДСК анализа экспериментальных образцов. Изменения в температуре плавления для всех образцов минимальные, в пределах погрешности измерения, отсюда следует, что введение наполнителей не приводит к заметному изменению структурного состояния композитов на основе СВМПЭ, а так же к изменению степени кристалличности. Анализ результатов теплового потока при плавлении ΔH показал его систематическое уменьшение при увеличении содержания наполнителей в полимерной матрице.

Таблица 1

Результаты ДСК анализа экспериментальных образцов

№	Композиция	Содержание наполнителей, %масс.	Степень кристалличности полимерной матрицы I _{ст.кр.} , %	Тпл. По ДСК
-	СВМПЭ	0	58,5	136,2
1	СВМПЭ/W/B ₄ C	10/8	53,1	136,3
2	СВМПЭ/W/B ₄ C	10/12	53,0	136,1
3	СВМПЭ/W/B ₄ C	18/12	54,1	135,3
4	СВМПЭ/W/B ₄ C	30/20	53,4	133,0
5	СВМПЭ/W/B ₄ C	60/8	56,2	135,7
-	ПСФ	0	-	287,0
1	ПСФ /W/B ₄ C	10/8	-	276,4
2	ПСФ /W/B ₄ C	10/12	-	278,5
3	ПСФ /W/B ₄ C	18/12	-	274,4
4	ПСФ /W/B ₄ C	30/20	-	269,4
5	ПСФ /W/B ₄ C	60/8	-	267,0

Полученные данные могут быть объяснены тем, что частицы твердого наполнителя не распределяются по матрице, а находятся только в верхнем слое полимерного материала, и не могут являться гетерогенными центрами кристаллизации. Поэтому при введении наноразмерного порошка в полимерную матрицу не происходит никакого заметного увеличения степени кристалличности полимера.

Так как в исследуемом интервале температур не происходит никаких изменений в структуре используемых наполнителей, они не вносят вклад в наблюдаемые тепловые эффекты. Но в то же время, для расчета ΔH используется масса загружаемого в тигель образца, которую можно разбить на два слагаемых: масса полимерной матрицы и масса наполнителей; и чем больше содержание наполнителей, тем в образце меньше полимерной матрицы, дающей тепловой эффект. Исходя из того, что ΔH в исследуемых композитах подчиняется правилу аддитивности, для расчета степени кристалличности СВМПЭ был проведен перерасчет наблюдаемого теплового эффекта по формуле:

$$\Delta H = \Delta H_n + \Delta H_n * M_n, \quad (2)$$

где ΔH_н – наблюдаемый тепловой эффект,

M_н – степень наполнения.

Результаты расчета степени кристалличности порошковых и компактированных образцов представлены на рисунках 4 и 5. Исходный порошок СВМПЭ имеет степень кристалличности 72 об. %, проведенные испытания показали, что совместная деформационная обработка в течение 90 минут порошков СВМПЭ, вольфрама и карбида бора приводит к снижению I_{ст.кр} на 10 - 15 об. %, что объясняется частичной деструкцией СВМПЭ в процессе механообработки, в ходе которой под воздействием ударно-сдвиговых нагрузок

соударяющихся шаров происходит разрыв молекулярных цепей. Еще одной причиной изменения кристалличности полимерной матрицы может быть увеличение температуры внутри барабана, что приводит к нагреву полимера и соответственно при достаточно сильном увеличении этой температуры к частичному плавлению. Частичное плавление полимерной частицы может также происходить в месте локального соударения шаров, так как энергия шаров превращается в деформационную энергию материала и частично высвобождается в виде тепла.

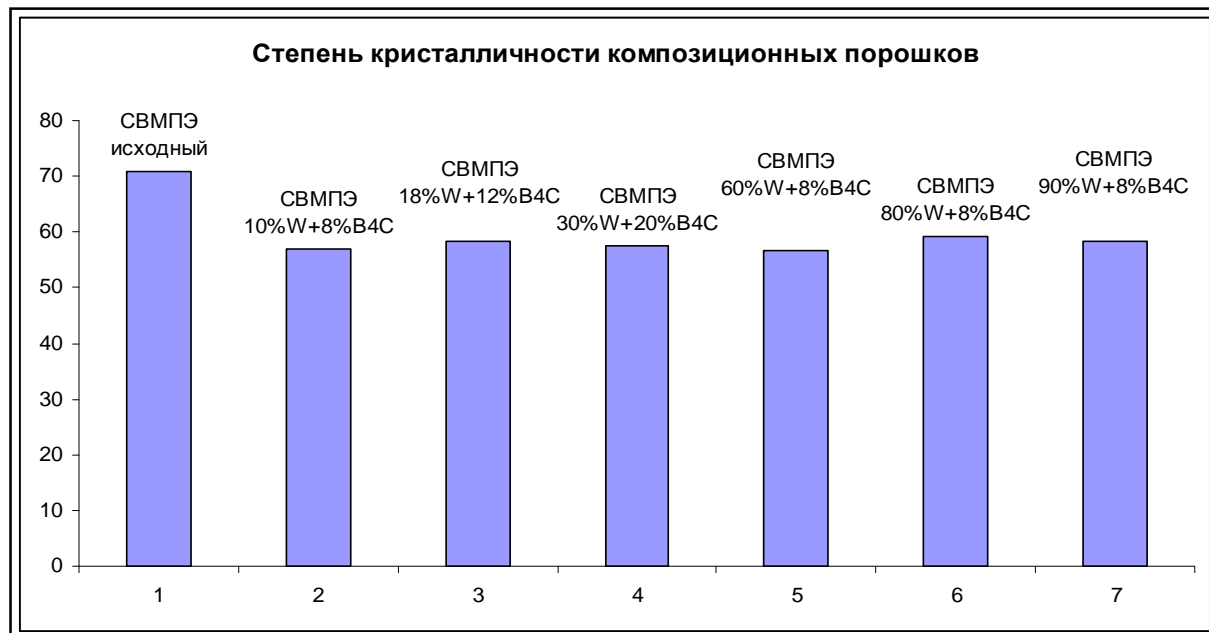


Рис. 4. Степень кристалличности порошковых композитов на основе СВМПЭ наполненных W и B₄C

Существующие оценки показывают, что фоновая температура внутри барабана может достигать сотни градусов по Цельсию, а локальная температура может намного превышать фоновую. Частичной деструкцией полимерных цепей можно объяснить и небольшое изменение температуры плавления полимерной матрицы.

В процессе компактирования происходит нагрев полимерной матрицы выше температуры плавления, что ведет к перекристаллизации СВМПЭ, при этом, как видно из рисунка 5, степень кристалличности монолитных образцов практически не отличается от степени кристалличности исходных механообработанных порошков. Обнаруженные изменения степени кристалличности при использовании различных наполнителей незначительны, и находятся в пределах ошибки измерений. При этом для композитов можно отметить, незначительный рост степени кристалличности с возрастанием содержания наполнителей - вольфрама и карбида бора. Возможно, на поверхности частицы вольфрама все-таки играют роль гетерогенного зародышеобразователя и способствуют увеличению степени кристалличности. Однако так как все частицы сосредоточены на поверхности полимеров, то это увеличение не может являться значительным.

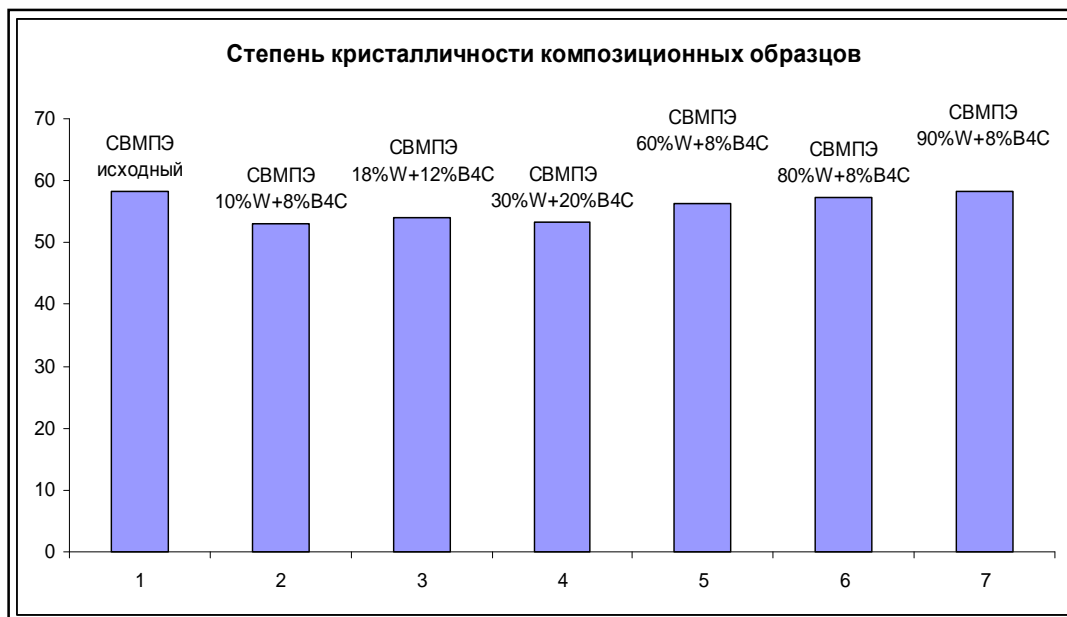


Рис. 5. Степень кристалличности композитов на основе СВМПЭ после компактирования

ПСФ, как было показано ранее, имея полностью аморфную структуру, не претерпевает фазовых превращений в процессе механоактивационной обработки, в том числе и совместно с твердыми частицами неорганического наполнителя, и последующего высокотемпературного компактирования. Типичные кривые ДСК для экспериментальных образцов на основе ПСФ приведены на рисунке 6. Видно, что эндотермический максимум, отвечающий температуре плавления ПСФ, в результате введения в полимер неорганических наполнителей незначительно смещается в сторону низких температур. Результаты представлены в таблице 1.

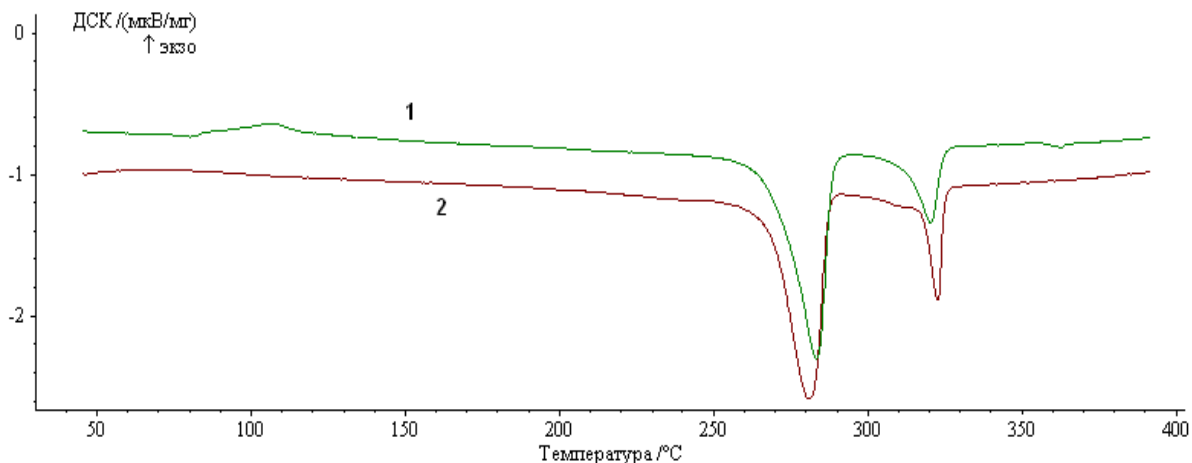


Рис. 6. ДСК кривые чистого ПС и нанокompозита, содержащего 18 масс. % W и 12 масс. % B₄C (нормированные на единицу массы ПС)

Выводы

Таким образом, испытания термической стойкости с применением метода ДСК показали, что экспериментальные образцы полимерных нанокомпозитов характеризуются очень близкими к матричным полимерам степенью кристалличности (для СВМПЭ) и температурой плавления, что говорит об отсутствии или незначительности процессов деструкции полимера при используемом методе получения композитов. Полученные значения температур плавления полимерных нанокомпозитов указывают на то, что для всех экспериментальных образцов лежат в допустимых пределах.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы», ГК 16.513.11.3148 от 15.06.2012.

ЛИТЕРАТУРА

- 1) Аверко-Антонович И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров, 2002, 605 с.

Рецензент: Калошкин Сергей Дмитриевич, Директор института новых материалов и нанотехнологий НИТУ «МИСиС», доктор физико-математических наук.