

04;06

Структурное состояние сверхвысокомолекулярного полиэтилена при одностадийном осаждении наночастиц из плазмы дугового разряда

© Л.Ю. Федоров^{1,2}, И.В. Карпов^{1,2}, А.В. Ушаков^{1,2},
А.А. Лепешев^{1,2}, А.А. Иваненко³

¹ Сибирский федеральный университет, Красноярск

² ФИЦ „Красноярский научный центр СО РАН“

³ Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

E-mail: fedorov.krsk@gmail.com

Поступило в Редакцию 15 февраля 2017 г.

Представлены результаты изучения структурного состояния сверхвысокомолекулярного полиэтилена (морфология, рентгеновская дифракция, ИК-спектры) при совмещении в едином технологическом цикле процессов синтеза наночастиц и их осаждения на поверхность полимерных микрогранул. Установлены технологические условия сохранения исходного состояния сверхвысокомолекулярного полиэтилена при нахождении в зоне термического воздействия плазменного потока. Обсуждаются механизмы деградиационных изменений полимера.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.21.45158.16747

Одним из достоинств технологии синтеза наночастиц методом вакуумного дугового осаждения [1] является потенциальная возможность создавать гибридные материалы, полуфабрикаты и нанокомпозиты с металлсодержащими соединениями в рамках одностадийного процесса. При этом в качестве основы могут быть использованы металлические, керамические, полимерные и углеродные матрицы.

При создании композиционных материалов (КМ) на основе полимеров независимо от используемой технологии выделяют два важнейших фактора. Первый заключается в установлении вида модифицирующего компонента и его оптимальных концентраций, он связан с требованиями поверхностной активности полимерных микрогранул. Необходимо избежать образования монослоя модификатора, препятствующего в дальней-

шем спеканию композита. Второй фактор выражается в предотвращении возможных при тепловых воздействиях деструкционных явлений как следствия локального перегрева полимера по причине его низкой теплопроводности.

В настоящей работе акцент делается на анализе деградиционных изменений сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) при одностадийном процессе нанесения на поверхность порошка наномодификатора CuO. Изменениям молекулярной структуры полимера при различных видах проводимой обработки посвящен ряд работ. В большинстве своем их результаты ориентированы на исследование влияния механоактивации порошков СВМПЭ на формирование надмолекулярной структуры [2,3] либо на последствия обработки полимера радиационным, электронным [4] и лазерным [5] облучением. В [6,7] обсуждаются структурные изменения в СВМПЭ после поверхностной модификации плазмой. Однако при синтезе и осаждении оксидных наночастиц ситуацию усугубляет присутствие в камере молекулярного кислорода, что создает условия, способствующие термоокислительной деструкции полимера.

Особенности технологии синтеза наночастиц CuO подробно освещены в [1,8]. В работе исследованы порошковые материалы исходного СВМПЭ марки GUR 4120 и образцы с нанесенными на поверхность микрогранул наночастицами CuO (полуфабрикаты композиционных материалов) с вариативным временем напыления. Режимы осаждения наночастиц представлены в таблице, при этом основные параметры дугового разряда (ток 90 А, давление в камере 60 Па, соотношение смеси газов $Ag/O_2 = 80/20\%$) оставались неизменными. При нанесении наночастиц порошок СВМПЭ располагался на вращающейся ($\omega = 10 \text{ min}^{-1}$) чаше из нержавеющей стали диаметром 300 мм в плоскости, лежащей на 100 мм ниже плоскости катода; расстояние от края чаши до торца катода 300 мм. Для установления качественных изменений в ИК-спектрах и на рентгенограммах от длительного действия температуры был подготовлен контрольный образец порошка „перегретого“ СВМПЭ (образец № 6).

Полученные образцы полуфабрикатов КМ внешне различались степенью окраски, морфологические особенности материалов представлены на рис. 1. Исходный СВМПЭ представляет собой порошок с частицами неправильной формы размером 50–150 мкм. После обработки в реакционной камере и нанесения на него наночастиц

Режим осаждения наночастиц CuO

Номер образца	Описание	Режим
0	Образец исходного (ненаполненного) СВМПЭ	—
1	Наполнение соответствует обработке 10 min	Непрерывно
2	Наполнение соответствует обработке 20 min	»
3	Наполнение соответствует обработке 30 min	»
4	Наполнение соответствует обработке 40 min	20 min <i>Dep</i> → 10 min <i>P</i> → 20 min <i>Dep</i>
5	Наполнение соответствует обработке 60 min	20 min <i>Dep</i> → 10 min <i>P</i> → 20 min
6	Образец „перегретого“ СВМПЭ	<i>Dep</i> → 10 min <i>P</i> → 20 min <i>Dep</i> Температура 320°С, $\tau = 60$ min

Примечание. *Dep* — нанесение, *P* — пауза. При паузах обрабатываемый порошок из камеры не вынимается, напуск газовой смеси не останавливается.

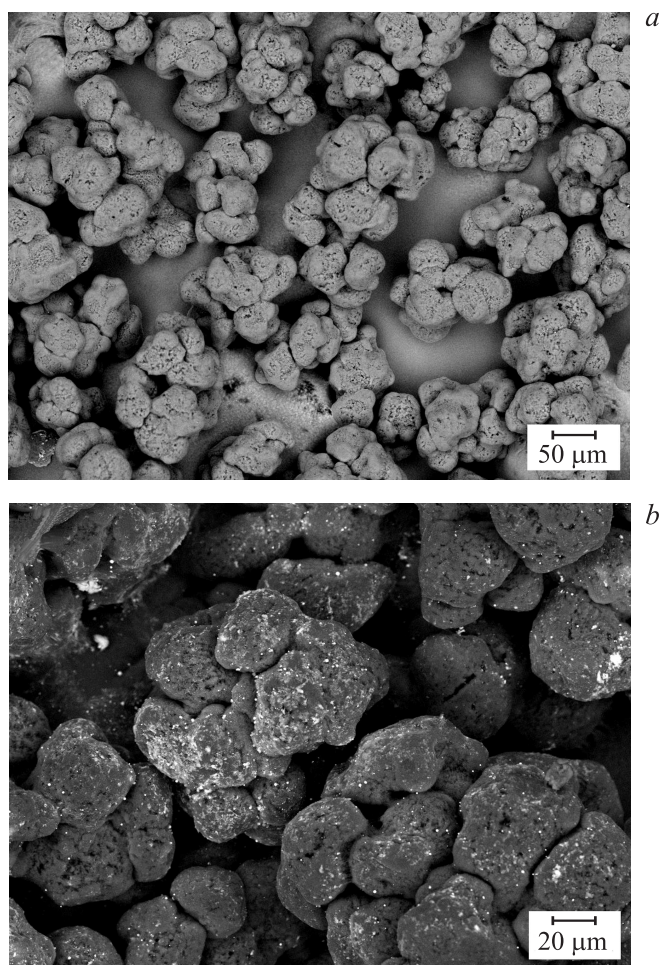


Рис. 1. Сканирующие электронно-микроскопические изображения микрогранул исходного СВМПЭ (*a*), микрогранул с осажденными наночастицами CuO при суммарном времени обработки 60 min (*b*) и микрогранул, подвергнутых перегреву (*c*). Получены на микроскопе Hitachi TM-3000.

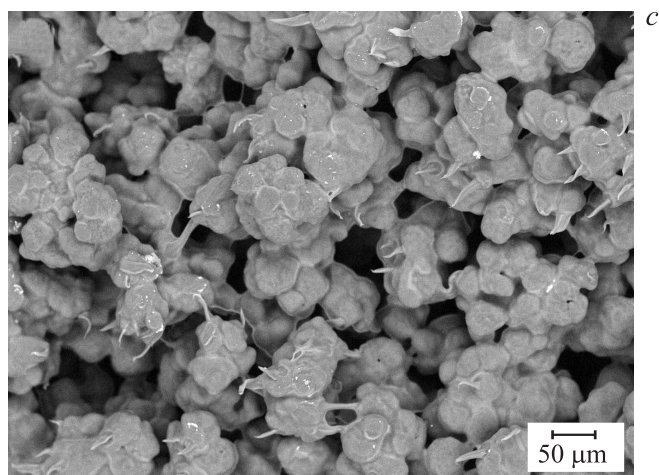


Рис. 1 (продолжение).

структура полимера не претерпевает видимых изменений. Отсутствуют оплавленные или поврежденные от воздействия низкотемпературной плазмы микрогранулы. Можно отметить характерное распределение нанодисперсных частиц по поверхности полимерных микрогранул. Они распределяются равномерной „паутиной“ агломератов переменной толщины по всей поверхности микрочастиц, оставляя „открытыми“ участки полимера.

В то же время для образца порошка СВМПЭ № 6 характерно выраженное оплавление, сфероидизация и коагуляция отдельных микрогранул. И хотя порошок обладает только внешними признаками оплавления, нет оснований полагать, что он не расплавляется полностью. Температура в эксперименте достигала 320°C , что значительно превосходит температуру плавления СВМПЭ, не превышающую 140°C . Очевидно, высокая вязкость расплава СВМПЭ вкпе с условиями эксперимента (пониженное давление в вакуумной камере $\sim 100\text{ Pa}$) не приводит к растеканию расплавленных порошков. Соответственно при последующей кристаллизации они практически сохраняют свою первоначальную форму и в определенной степени внешний вид. Однако изменения структуры таких частиц, как показано далее, существенны.

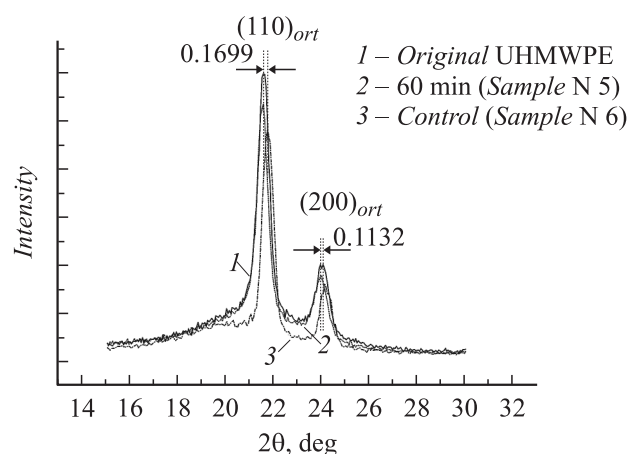


Рис. 2. Фрагмент рентгеновских дифрактограмм исходного СВМПЭ (1), образца, полученного при времени обработки 60 min (2), и „перегретого“ СВМПЭ (3). Рентгенограмма образца № 5 (2) совпадает с рентгенограммой для исходного образца (1). Получены на рентгеновском дифрактометре Bruker D8.

Такие изменения вызваны интенсивной термодеструкцией с существенным снижением молекулярной массы.

Результаты рентгенофазового анализа образцов представлены на рис. 2. На дифрактограммах явно выявляются рефлексы кристаллической орторомбической субъединицы полиэтилена с ориентацией кристаллитов преимущественно по плоскости (110) при $2\theta \sim 21.54^\circ$ и (200) при $2\theta \sim 23.85^\circ$. Обнаруженные изменения пика (110) у „перегретого“ СВМПЭ (образец № 6), вероятно, можно объяснить трансформацией в результате нагрева метастабильной моноклинной фазы, присутствующей в исходном СВМПЭ при $2\theta \sim 19.5^\circ$ и накладывающейся на основной пик орторомбической фазы. Основанием для такого вывода послужили результаты, описанные в работе [9], в которой обсуждаются условия формирования, существования и выявления моноклинной фазы в порошках СВМПЭ. Условия при перекристаллизации расплавленных ранее порошков СВМПЭ (образец № 6) способствуют кристаллизации полимера в орторомбической фазе, поскольку плавная скорость понижения температуры благоприятствует процессу релакса-

ции проходных молекул аморфных областей, снижая напряжения на образуемых кристаллитах.

На рентгенограммах образца № 6 наблюдаются как снижение интенсивности основных рефлексов, так и некоторое их смещение, сужение и видимое уменьшение аморфной составляющей. Следует отметить, что для образца № 6 был интересен только сам факт качественных изменений его показателей после действия температуры, а также сравнение экспериментальных данных с образцом № 5, для которого, как предполагалось, такие изменения могли быть.

На дифрактограмме образца, содержащего нанодисперсный наполнитель, не удалось выделить фазы непосредственно наночастиц CuO на фоне основных пиков СВМПЭ большой интенсивности. Изменения на дифрактограмме полуфабриката КМ (образец № 5) незначительны в сравнении с исходным СВМПЭ (образец № 0), что указывает на отсутствие деструктивных явлений при обработке полимера в реакционной камере.

Текстуры на рентгенограммах всех исследуемых проб не обнаруживаются, поскольку рентгенографические исследования проводились только на образцах порошковых материалов, что не позволяет с большой долей вероятности увидеть преимущественную ориентацию кристаллитов.

Анализ ИК-спектров (рис. 3) образцов как чистого СВМПЭ, так и СВМПЭ, подвергнутого разному времени обработки, указывает на присутствие и совпадение всех основных пиков для характеристических частот: полосы 2917 и 2848 cm^{-1} , отвечающие за асимметричные и симметричные валентные (stretching) колебания C-H связей соответственно, дублет в области $1472-1462 \text{ cm}^{-1}$, обусловленный деформационными (bending) колебаниями CH_2 -групп, а также маятниковые (rocking) колебания CH_2 -групп (дублет при $730-717 \text{ cm}^{-1}$). Полученные экспериментальные спектры хорошо согласуются как с теоретическими расчетными данными для орторомбической субъчейки полиэтилена (указаны линиями на рис. 3), так и с известными литературными данными [2,4]. Расхождения с расчетными данными не превышают 1% и лежат в пределах инструментальной ошибки спектрометра. Для исследуемых образцов, прошедших процедуру нанесения наночастиц, изменений в спектрах не наблюдается по сравнению со спектром исходного (original) СВМПЭ в отличие от контрольного образца (№ 6), для которого такие изменения значительны.

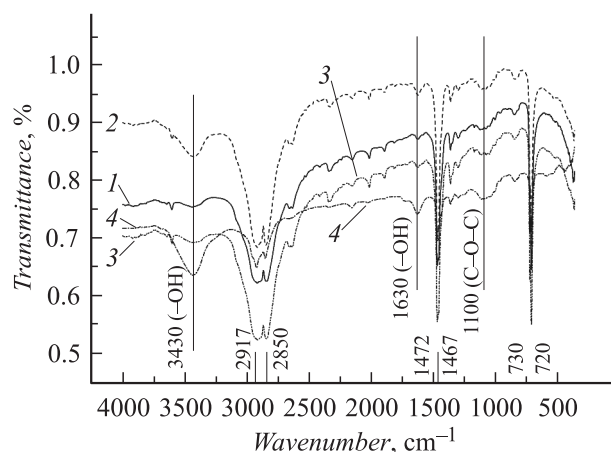


Рис. 3. ИК-спектры пропускания образцов исходного СВМПЭ (1), полуфабрикатов КМ с временем обработки 30 (2), 60 min (3) и „перегретого“ СВМПЭ (4). Линиями обозначены расчетные данные для соответствующих полос орторомбической субъячейки полиэтилена, экспериментальные значения приведены в тексте. Спектры получены на вакуумном Фурье-спектрометре Vertex 80V (Bruker).

Характерной особенностью спектра образца СВМПЭ, подвергнутого перегреву, является усиление полос пропускания при 3430 и 1630 см⁻¹, ответственных за колебания гидроксильных ОН-групп с одновременным снижением пиковой интенсивности валентных С–Н и деформационных колебаний СН₂-групп. Это, а также некоторое усиление интенсивности линий С–О–С в области 1100 см⁻¹, по-видимому, может быть объяснено разрывом углеводородных цепей макромолекул СВМПЭ с образованием связей –ОН и С–О. В меньшей степени это выражено в спектрах образцов с осажденными наночастицами, что подтверждает сохранение структуры исходного СВМПЭ при обработке. Отмечающееся большее усиление линий С–О у образца, обработанного в течение 30 min, по сравнению с образцом, обработанным в течение 60 min, можно объяснить режимом нанесения наночастиц (30 min непрерывно, а 60 min — осаждение по 20 min с паузами); таким образом, устанавливается ограничение непрерывного воздействия плазмы.

В работе получены полуфабрикаты нанокомпозитов системы СВМПЭ–оксид меди и исследованы особенности их морфологии, структуры и химического строения. Методами рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии установлены ограничения при непрерывном осаждении наночастиц оксида меди на полимерный порошок СВМПЭ, составляющие 20 min при установленных параметрах. Порошок СВМПЭ как до, так и после обработки демонстрирует выраженные рефлексы от орторомбической субъячейки и характерный набор полос поглощения в ИК-спектрах. Превышение непрерывного времени обработки приводит к возникновению процессов термоокислительной деструкции полимера и отражается на характере ИК-спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00137 мол_а „Исследование процессов формирования полимерных композитов, модифицированных нанодисперсными наполнителями оксида меди“.

Список литературы

- [1] Карпов И.В., Ушаков А.В., Лепешев А.А., Федоров Л.Ю. // ЖТФ. 2017. Т. 87. В. 1. С. 140–145.
- [2] Панин В.Е., Панин С.В., Корниенко Л.А. и др. // Трение и износ. 2010. Т. 31. В. 2. С. 168–176.
- [3] Senatov F.S., Baranov A.A., Muratov D.S. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 615. P. S573–S577.
- [4] Wang H., Hu L., Hu J. et al. // Rad. Phys. Chem. 2015. V. 115. P. 88–96.
- [5] Fernandez-Pradas J.M., Naranjo-Leon S., Morenza J.L., Serra P. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 9256–9259.
- [6] Кудинов В.В., Мамонов В.И., Корнеева Н.В. и др. // Физика и химия обраб. материалов. 2013. В. 5. С. 36–39.
- [7] Liu H., Pei Y., Xie D. et al. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. P. 3941–3945.
- [8] Ushakov A.V., Karпов I.V., Lepeshev A.A., Petrov M.I. // Vacuum. 2016. V. 133. P. 25–30.
- [9] Аулов В.А., Кучкина И.О. // Высокомолекуляр. соединения А. 2009. Т. 51. В. 8. С. 1440–1443.