06

Влияние нановолокон оксида алюминия на физико-механические свойства минералонаполненного полиэтилена: экспериментальное исследование

© А.А. Куулар[1], М.М. Симунин[1–3], Т.В. Бермешев[2], А.С. Воронин[1,2], С.С. Добросмыслов[1,2], Ю.В. Фадеев[1], М.С. Молокеев[2,4], М.Н. Волочаев[3,4], С.В. Хартов[1]

[1] Федеральный исследовательский центр „Красноярский научный центр СО РАН“, Красноярск, Россия
[2] Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
[3] Сибирский университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнёва, Красноярск, Россия
[4] Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия
E-mail: ayraana.kuular@mail.ru

Поступило в Редакцию 30 июня 2020 г.
В окончательной редакции 17 августа 2020 г.
Принято к публикации 6 сентября 2020 г.

Представлены результаты экспериментального исследования повышения физико-механических характеристик минералонаполненного полиэтилена (МНПЭ) посредством добавки высокоаспектных нановолокон оксида алюминия. Показано, что при весовой концентрации нановолокон оксида алюминия 0.1 wt.% предел прочности на растяжение повышается с 3.82 ± 0.04 до 6.70 ± 0.07 MPa, а модуль Юнга увеличивается с 1.08 ± 0.01 до 1.38 ± 0.01 GPa (относительно МНПЭ). Композит МНПЭ/нановолокна Al_2O_3 можно описать моделью слабого адгезионного взаимодействия наполнителя с матрицей с высоким трением.

Ключевые слова: минералонаполненный полиэтилен, нановолокна оксида алюминия, физико-механические свойства, повышение прочности.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.24.50419.18443

В настоящее время большое внимание исследователей по всему миру уделяется вопросам создания и исследования полимерных композитов, в которых удается получить более высокие физико-механические характеристики (модуль Юнга, предел прочности на разрыв и изгиб, микротвердость и т.д.) по сравнению с таковыми для чистой полимерной матрицы [1,2]. Во многих областях применения, таких как строительство, аэрокосмическая промышленность, автомобилестроение и медицина, использование композитных полимерных материалов является единственным возможным инженерным решением благодаря соотношениям прочности и массы композитов.

Развитие 3D-печати диктует необходимость интенсифицирования исследований в области полимерных композитов, в частности исследования и оптимизации параметров наполненных полимерных композиций, таких как минерало-, дерево- и металлонаполненные системы, для имитации свойств конкретных материалов. Также минералонаполненные полимеры применяются в производстве сандвич-панелей в строительстве и используются для облегчения конструкции. Наполненные полимерные композиты характеризуются высокой массовой долей наполнителя, находящейся в рамках 50–80%. Высокая концентрация наполнителя и слабая межфазная адгезия матричного полимера к наполнителю ведет к охрупчиванию композита.

В работе рассматриваются получение и исследование физико-механических и морфологических свойств сложносоставных композитов на основе матричного полиэтилена, наполненного минеральной смесью гидроксида магния и карбоната кальция (60 wt.%), с малыми добавками высокодисперсных нановолокон оксида алюминия с массовой концентрацией 0.05, 0.1 и 0.5 wt.%.

Композиты на основе минералонаполненного полиэтилена (МНПЭ) с добавкой нановолокон оксида алюминия были получены на одношнековом экструдере с многократным замешиванием (пять циклов экструдирования), за счет чего было достигнуто гомогенизированное распределение нановолокон оксида алюминия в МНПЭ. Экструзия включает следующие этапы: получение однородного расплава в экструдере, формование, охлаждение заготовки, натяжение и нарезка. При изготовлении композита как с добавкой нановолокон оксида алюминия, так и без нее образцы подвергались многократному экструдированию по одинаковой схеме. Таким образом, можно сделать вывод, что материал как с добавкой, так и без нее подвергся механической обработке единообразно.

Морфология и геометрические характеристики нановолокон оксида алюминия исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа Hitachi HT7700 (Japan). Рентгенограмма нановолокон была получена методом порошковой дифракции. Запись рентгенограммы осуществлялась при комнатной температуре с использованием порошкового дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (Germany) (CuK_α-излучение) и линейного детектора VANTEC. Ве-

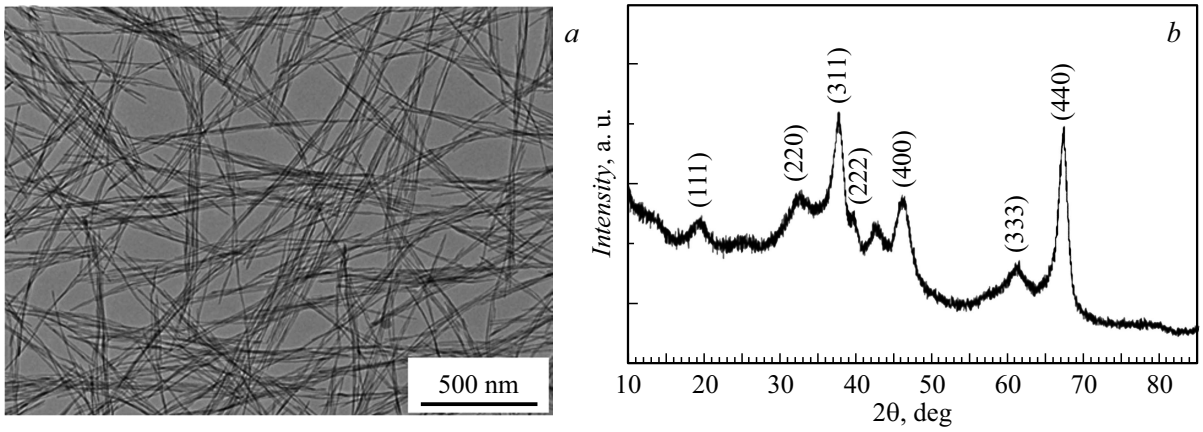

Рис. 1. ПЭМ-изображение (a) и порошковая дифрактограмма (b) образца нановолокон оксида алюминия.

личина шага 2θ составляла 0.016°, а время счета — 0.5 s на шаг. Морфологическое исследование композитов проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi TM3000 (Japan).

Экспериментальные исследования механических свойств, таких как предел прочности при растяжении и предел прочности на изгиб, проводились на универсальной разрывной машине LFM 20 kN, которая оснащена программным обеспечением DION pro. Механические свойства композитов изучались с помощью испытаний на растяжение и изгиб согласно ГОСТ 11262-2017 и ГОСТ 4648-2014. Исходя из упругой части кривой нагружения был вычислен модуль Юнга.

На рис. 1, a представлено ПЭМ-изображение нановолокон оксида алюминия. Согласно ПЭМ-изображению, средний диаметр нановолокон составляет 9 ± 2 nm. Диспергируемость используемых в работе нановолокон оксида алюминия выгодно отличается от таковой для наиболее популярного 1D-наполнителя — углеродных нанотрубок, имеющих склонность к запутыванию с образованием клубков, что существенно влияет на фрактальную размерность и физико-механические свойства композита [3].

Результаты исследования образца нановолокон Al_2O_3 методом порошковой дифракции представлены на рис. 1, b. На дифрактограмме определяются пики, характерные, согласно карте № 77-396, для γ-Al_2O_3, а именно (111), (220), (311), (222), (400), (333), (440), которым соответствуют величины углов $2\theta \sim 18.83$, 31.85, 37.48, 38.97, 46.04, 60.71, 67.07°. Материал нановолокон принадлежит к кубической сингонии со структурой шпинели ($MgAl_2O_4$), относящейся к пространственной группе $Fd3m$, с параметром решетки $a = b = c = 7.906$ Å. Уширение дифракционных пиков указывает на высокодисперсное состояние материала [4], что подтверждают результаты ПЭМ.

На рис. 2, a представлено СЭМ-изображение скола образца МНПЭ, в котором четко выделяются фазы $Mg(OH)_2$ — крупные пластинчатые частицы размером до $10\,\mu$m — и $CaCO_3$ в виде сферических частиц размером $1-3\,\mu$m. На рис. 2, b представлено СЭМ-изображение образца с добавкой 0.5 wt.% нановолокон Al_2O_3. На изображении видна добавка нановолокон оксида алюминия в виде пучков волокон на фоне полимерной матрицы и частиц минерального наполнителя. В процессе экструзии и интенсивного перемешивания происходит измельчение нановолокон частицами $Mg(OH)_2$ и $CaCO_3$. Их размеры находятся на уровне $1-50\,\mu$m, тогда как размеры брикетов добавляемого в полимер материала нановолокон оксида алюминия имеют величину около 1 cm.

В таблице приведены значения модуля Юнга для композитов МНПЭ/нановолокна Al_2O_3. МНПЭ имеет модуль Юнга 1.08 ± 0.01 GPa, в то время как для ненаполненного полиэтилена высокой плотности он составляет порядка 0.80 ± 0.01 GPa [5]. Согласно данным таблицы, величина модуля Юнга для композита МНПЭ/нановолокна Al_2O_3 последовательно возрастает для всей исследуемой линейки образцов. Максимальная величина модуля Юнга для композита с добавкой нановолокон Al_2O_3 0.5 wt.% составляет 1.38 ± 0.01 GPa. Характер роста упругого отклика материала с ростом концентрации добавки указывает на то, что исследуемый в работе композит МНПЭ/нановолокна Al_2O_3 можно описать моделью слабого адгезионного взаимодействия наполнителя с матрицей с высоким трением. Данная модель характеризуется следующей зависимостью для увеличения модуля Юнга: $E_c/E_m \sim 1 + \varphi$, где φ — объемная доля наполнителя [6].

Следует отметить, что рост модуля Юнга также указывает на рост работы когезии полимерной матрицы в целом, т.е. нановолокна оксида алюминия упрочняют ее. Адгезионное взаимодействие между олефиновой матрицей, не имеющей полярных функциональных групп, и крупнодисперсными наполнителями слабое, имеющее в основном ван-дер-ваальсов характер. Оно пропорционально площади поверхности. Крупные частицы $Mg(OH)_2$ и $CaCO_3$ имеют достаточно низкую

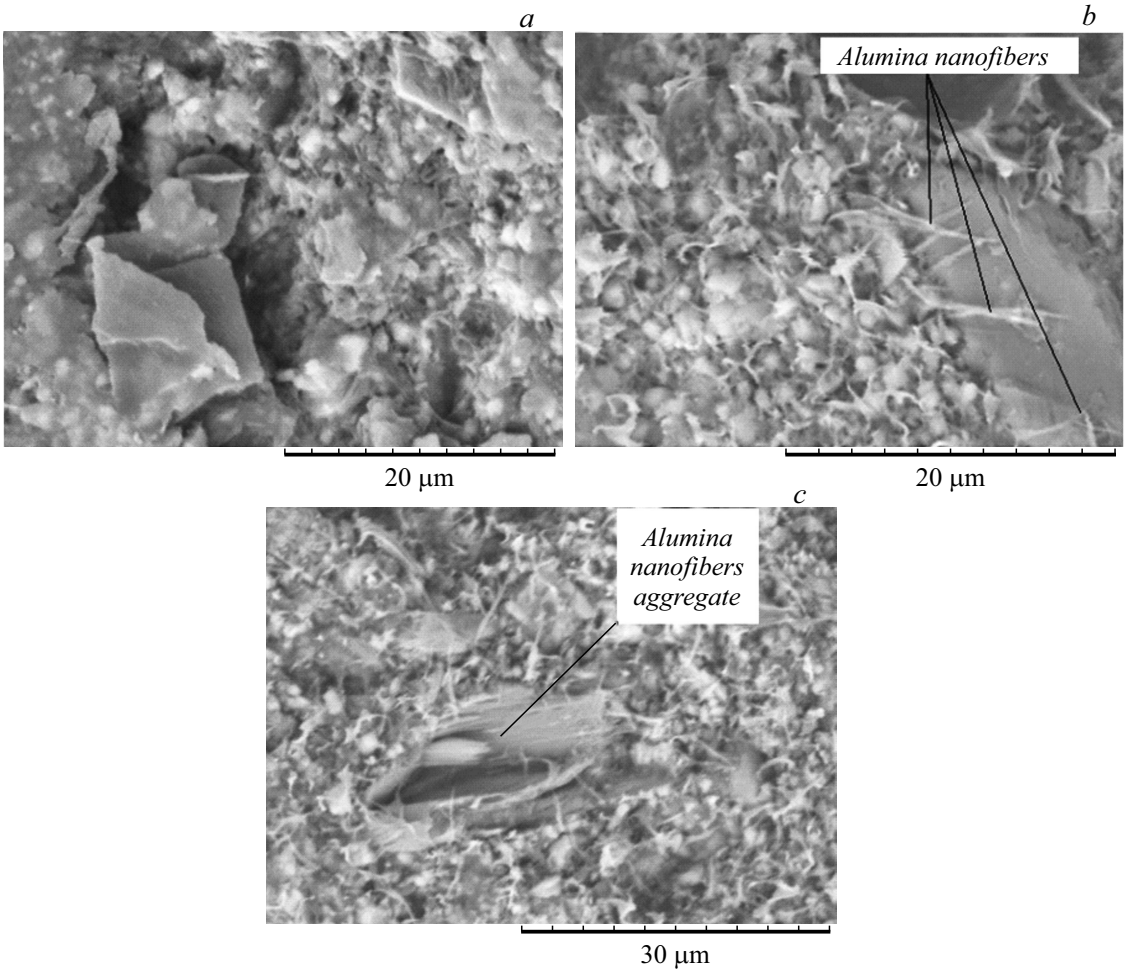

Рис. 2. Морфология МНПЭ без добавки нановолокон (*a*), распределение нановолокон Al_2O_3 на сколе полимера (*b*) и морфология агрегатов нановолокон Al_2O_3 (*c*).

Зависимость модуля Юнга и предела прочности на растяжение и изгиб для композитов МНПЭ/нановолокна Al_2O_3 при различной концентрации нановолокон

Параметр	Доля нановолокон Al_2O_3, wt.%			
	0	0.05	0.1	0.5
Модуль Юнга, GPa	1.08 ± 0.01	1.19 ± 0.01	1.29 ± 0.01	1.38 ± 0.01
Предел прочности на растяжение, MPa	3.82 ± 0.04	6.21 ± 0.06	6.70 ± 0.07	6.05 ± 0.06
Предел прочности на изгиб, MPa	0.56 ± 0.01	0.50 ± 0.01	0.56 ± 0.01	0.52 ± 0.01

удельную поверхность. Ввиду этого предел прочности на растяжение для МНПЭ составляет $\sim 3.80 \pm 0.04$ MPa (см. таблицу). Добавка нановолокон Al_2O_3 в количестве 0.1 wt.% увеличивает предел прочности на растяжение материала до $\sim 6.70 \pm 0.07$ MPa. При малых концентрациях (0.05 и 0.1 wt.%) нановолокна свободно распределяются в матрице полиэтилена и формируют субструктуру, которая отвечает за рост прочности на разрыв. Дальнейшее падение прочности на разрыв с ростом концентрации (0.5 wt.%) связано с тем, что выше порога перколяции нановолокон повышается вероятность образования агрегатов нановолокон Al_2O_3, которые являются центрами зарождения трещин и снижают прочность материала (рис. 2, *c*). Механизмы изменения предела прочности на растяжение композита напрямую связаны с особенностью субструктуры, формируемой минеральным наполнителем и нановолокнами оксида алюминия.

Предел прочности на изгиб для исследуемых композитов (см. таблицу) не демонстрирует существенных изменений, что, вероятно, связано с тем, что разрушение всегда происходит по границе раздела полимера и

минерального наполнителя. Таким образом, нановолокна оксида алюминия, увеличивая работу когезии в полимерной матрице, не улучшают ее адгезию к минеральному наполнителю.

В работе изучено влияние добавки нановолокон оксида алюминия в МНПЭ. Это удобная модельная система, позволяющая транслировать результат на другие наполненные полимерные композиции. Показано, что добавление 0.1 wt.% нановолокон оксида алюминия в МНПЭ приводит к увеличению прочности на разрыв с 3.82 ± 0.04 до 6.70 ± 0.07 MPa и увеличению модуля Юнга с 1.08 ± 0.01 до 1.38 ± 0.01 GPa. Это обусловлено тем, что нановолокна оксида алюминия увеличивают работу когезии в полимерной матрице, но их взаимодействие с минеральным наполнителем не приводит к улучшению адгезии полимерной матрицы к минеральному наполнителю. Наблюдаемые результаты могут быть описаны моделью слабого адгезионного взаимодействия наполнителя с матрицей с высоким трением.

Благодарности

Исследования методом порошковой дифракции, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии выполнены на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории „Интеллектуальные материалы и структуры“ проекта „Разработка многофункциональных интеллектуальных материалов и структур на основе модифицированных полимерных композиционных материалов, способных функционировать в экстремальных условиях“ (номер темы FEFE-2020-0015).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] *Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R.E.* // J. Compos. Mater. 2006. V. 40. N 17. P. 1511–1575.
[2] *Козлов Г.В.* // УФН. 2015. Т. 185. № 1. С. 35–64.
[3] *Микитаев А.К., Козлов Г.В.* // ЖТФ. 2016. Т. 86. В. 10. С. 99–103.
[4] *Гусев А.И., Курлов А.С.* // Металлофизика и новейшие технологии. 2008. Т. 30. № 5. С. 679–694.
[5] https://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d_417.html
[6] *Кнунянц Н.Н., Ляпунова М.А., Маневич Л.И., Ошмян В.Г., Шаулов А.Ю.* // Механика композитных материалов. 1986. Т. 22. № 2. С. 231–234.