

PACS numbers: 62.20.M-, 62.23.Pq, 62.25.Mn, 81.05.Qk, 81.07.Pr, 81.40.Np, 82.35.Np

Влияние микродобавок наноглины на молекулярные процессы и кинетику электрического и механического разрушения полиэтилена

А. Р. Садыгова¹, И. И. Аббасов², Э. С. Сафиев², П. Б. Асилбейли¹,
В. А. Алекперов¹

¹*Институт физики НАН Азербайджана,
просп. Г. Джавида, 33,
AZ1143 Баку, Азербайджан*

²*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
просп. Азадлыг, 20,
AZ1010 Баку, Азербайджан*

Изучена роль добавки в процессе разрушения нанокомпозита, полученного на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с добавкой наноглины (НГ), под воздействием механической нагрузки (σ) и электрического поля (E). Создавая опытным путём взаимосвязь между измеряемыми макропараметрами и характеризующими материал микропараметрами, можно предварительно оценить механическую долговечность (τ_M) и электрическое время жизни (τ_E) образцов. Раскрыт механизм разрушения материала сравнением структурных изменений в образцах под воздействием деструктивных факторов и количества НГ с их механическими характеристиками.

Вивчено роль добавки в процесі руйнування нанокомпозиту, одержаного на основі поліетилену високої густини (ПЕВГ) з добавкою наноглини (НГ), під впливом механічного навантаження (σ) і електричного поля (E). Створюючи дослідним шляхом взаємозв'язок між міряними макропараметрами і мікропараметрами, що характеризують матеріал, можна попередньо оцінити механічну довговічність (τ_M) і електричний час життя (τ_E) зразків. Розкрито механізм руйнування матеріалу порівнянням структурних змін у зразках під впливом деструктивних чинників і кількості НГ з їхніми механічними характеристиками.

The role of the additive in the process of destruction of a nanocomposite obtained on the base of high-density polyethylene (HDPE) with the addition of nanoclay (NC) under the influence of a mechanical load (σ) and an electric field (E) is studied. By revealing experimentally the relationship between the measured macroparameters and microparameters characteriz-

ing the material, one can first estimate the mechanical durability (τ_M) and the electrical lifetime (τ_E) of the samples. The mechanism of destruction of the material is revealed by comparing the structural changes in the samples under the influence of destructive factors and the NC amount with their mechanical characteristics.

Ключевые слова: наноккомпозит, механическая и электрическая прочности, энергия активации, карбонильная группа.

Ключові слова: наноккомпозит, механічна й електрична міцності, енергія активації, карбонільна група.

Key words: nanocomposite, mechanical and electrical strengths, activation energy, carbonyl group.

(Получено 21 февраля 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Гибридизация разных материалов с целью получения новых образцов с оптимальными свойствами всегда привлекала внимание исследователей. В зависимости от условий эксплуатации изготовленные из однородного материала изделия могут быстро разрушаться. Для увеличения долговечности τ_M изделий из полимеров и предотвращения их разрушения в промышленности широко используют композитные материалы. Композитный материал это система образованная не менее двумя фазами с различным химическим составом и строением [1, 2].

Композиты на основе полимеров впервые были получены в 40-х годах прошлого века. Для первой полимерной матрицы были использованы эластомеры и эпоксидные смолы (стеклопластики). Затем как матрица были применены термопластичные полимеры, в том числе полиолефины. В настоящее время для полимерных матриц существуют различные добавки [1]. Вещества, используемые как добавки, подразделяют на два основных класса (вида): а) твёрдые добавки (мель, тальк, гидроокись алюминия, графит и т.д.), предназначенные для увеличения твёрдости, жёсткости, термостойкости, уменьшения газопроницаемости [1, 2]; б) вещества, применяемые с целью экономии органического сырья и уменьшения себестоимости материала.

Проведённые исследования композитов [3–6] на основе полимеров с органическими и неорганическими добавками обнаружили изменения их динамико-механических, электрических, деформационных и оптических свойств и дали сведения о механизме этих изменений.

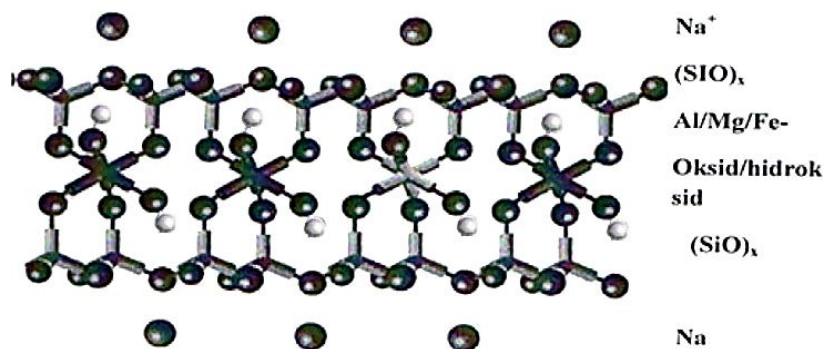
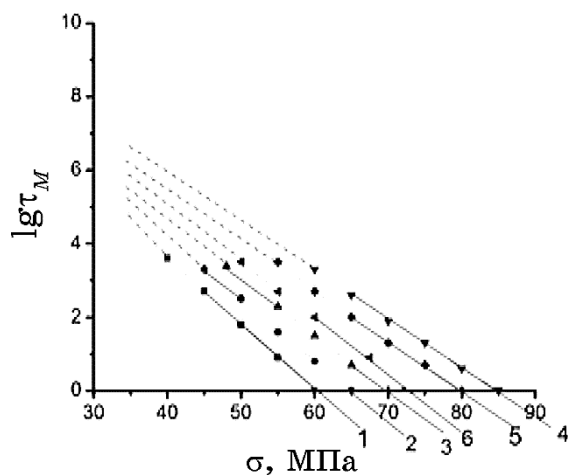
В начале 90-х годов прошлого столетия в Японии впервые был

получен композиты на основе нейлона-6 с добавкой слоистого силикат-монтмориллонита, исследованы их механические и тепловые свойства [7, 8]. В этих нанокompозитах по сравнению с чистым нейлоном-6 увеличился модуль эластичности 1,7, а механическая прочность 1,4 раза. При количестве добавки 4,7% было обнаружено значительное улучшение механических свойств, уменьшение коэффициента теплового расширения 1,5 раза, увеличение температуры размягчения с 65 до 152°C. Одновременно выявлено уменьшение коэффициента диффузии для различных газов [9,10]. При количестве добавок 2–3% обнаружены изменения температуры стеклования (T_C), плавления (T_P) и термоактивации (T_A), динамико-механических и деформационных свойств нанокompозитов [10]. Как для полимерных композитов, так и полимерных нанокompозитов распределение добавок в полимерной матрице является важнейшим фактором, изменяющим их физические свойства. В нанокompозитах с основой ПЭВП с добавкой НГ изучение изменений в их механических и электрических свойствах под воздействием механической нагрузки и электрического поля имеет важное практическое и научное значение.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ

После того как НГ в виде порошка в разных процентных соотношениях (1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0%) механически смешивается с полиэтиленом, методом горячей прессовки (425 К, 150 МПа, 10 мин) получены тонкие образцы (50–70 мкм). Так как оба компонента находятся в виде порошка и имеют приблизительно одинаковую плотность, получается однородная смесь. Используемой добавкой НГ являются слоистые монтмориллонитные (ММ) силикаты; размеры этих слоёв приблизительно таковы: длина 200 нм, ширина 1 нм [11]. На рисунке 1 показано строение кристаллической клетки ММ. В центре находятся атомы Al, Mg и Fe, они окружены слоем окиси кремния. Внутри глины с таким строением увеличивается нарушение электростатического равновесия и ожидается увеличение отрицательных частиц на наружной части слоя. Абсорбцией катионов Na^+ , Ca^+ нейтрализуются отрицательно заряженные частицы. Частицы ММ имеют форму плоскости; они, упорядоченно ложась, на своих поверхностях вместе с полимерной матрицей образуют слоистую структуру. Равномерное распределение глины внутри полимера указывает на отличительную структуру нанокompозита.

Измерены механическая долговечность и электрическое время жизни нанокompозитов при разных процентных содержаниях НГ и при разных температурах. В этих измерениях определили время (долговечность) образца с момента его нагрузки до разрыва

Рис. 1. Атомная структура монтмориллонита.¹Рис. 2. Зависимость механической долговечности нанокompозитов от σ при 293 К: 1 — ПЭВП; 2 — ПЭВП + 1% НГ, 3 — ПЭВП + 2% НГ, 4 — ПЭВП + 3% НГ; 5 — ПЭВП + 4% НГ; 6 — ПЭВП + 6% НГ.²

при различных механических напряжённостях. Устройство для определения механической долговечности должно удовлетворить следующее условие: при каждом опыте механическая напряжённость и температура должны быть постоянными. В опыте для компенсации механической напряжённости при удлинении образца и для уменьшения силы постоянной нагрузки используют фигурный рычаг [3].

Для исследования силовой зависимости механической прочности изготавливают образцы, с помощью специального ножа двукратно лопатообразной формы, шириной 1,5 мм и длиной 10 мм. Создавая связь между макропараметрами, характеризующими механическую и электрическую прочности (τ_M , τ_E , σ , E , T) и

микропараметрами, характеризующими структуру материала (τ_0 , U_0 , W_0 , γ , χ , R) показан механизм его разрушения. Для исследования структурных изменений методом инфракрасной (ИК) спектроскопии в диапазоне частот $400\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ рассчитана оптическая плотность (D) карбонильной группы С=О, соответствующая частоте волны 1720 см^{-1} , сопоставлением её с механическими свойствами.

3. ОБЪЯСНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТА

Для изучения изменений в нанокompозитах ПЭВП + НГ под воздействием механической нагрузки и электрического поля построены зависимости долговечности τ_M от механической напряжённости σ (рис. 2) и времени жизни τ_E от электрической напряжённости E (рис. 3).

Как видно из рисунка, логарифмические зависимости долговечности и времени жизни от σ и E — это семейство прямолинейных зависимостей. Запишем эти уравнения:

$$\lg \tau_M = \lg A - \alpha\sigma; \lg \tau_E = \lg B - \beta E. \quad (1)$$

Уравнения (1) перепишем в другом виде:

$$\tau_M = A \exp(-\alpha\sigma); \tau_E = B \exp(-\beta E). \quad (2)$$

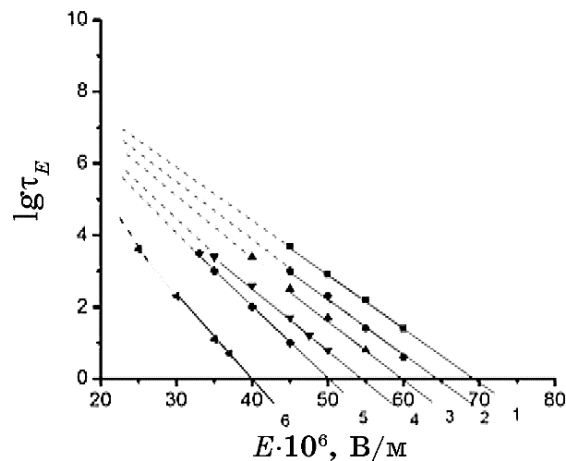


Рис. 3. Зависимость электрического времени жизни нанокompозитов от E при 293 К: 1 — ПЭВП; 2 — ПЭВП + 1% НГ; 3 — ПЭВП + 2% НГ; 4 — ПЭВП + 3% НГ; 5 — ПЭВП + 4% НГ; 6 — ПЭВП + 6% НГ.³

Уравнения (2) — это уравнения зависимости долговечности и времени жизни от σ и E . Как видно из графиков, в зависимости от количества НГ увеличивается механическая прочность и после 3% наблюдается её уменьшение. По сравнению с ПЭВП электрическая прочность нанокompозитов в зависимости от количества НГ уменьшается (рис. 4). Поэтому нанокompозиты с 3%-добавкой НГ и ПЭВП должны быть исследованы в сравнительном виде.

Исследована температурная зависимость (при $T = 293, 333, 373$ К) механической долговечности нанокompозитов ПЭВП и ПЭВП + 3,0% НГ при различных значениях σ . Эта зависимость приведена на рис. 5.

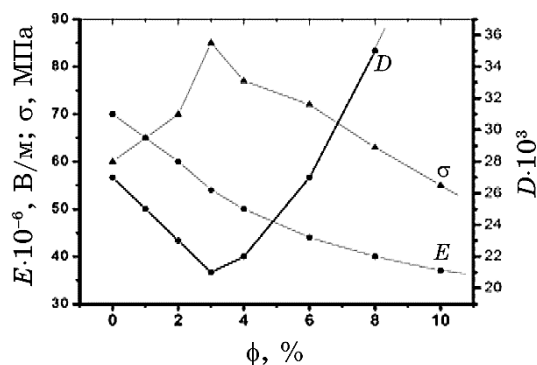


Рис. 4. Зависимость механической долговечности, электрического времени жизни и оптической плотности от количества НГ.⁴

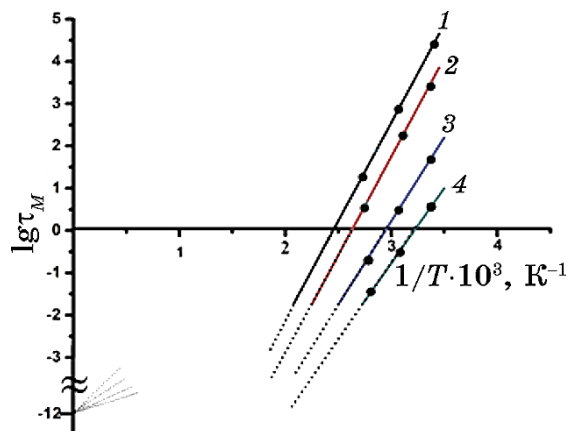


Рис. 5. Зависимость механической долговечности от температуры при различных значениях механического напряжения: 1, 2 — приведена на рис. 5; 2, 3 — ПЭВП; 1, 4 — ПЭВП + 3% НГ; 1, 3 — 50 МПа; 2 — 40 МПа; 4 — 80 МПа.⁵

Из графика можно вывести уравнение для этих прямых линий для разных значений σ :

$$\lg \tau_M = \lg \tau_0 + \alpha(\sigma) \frac{1}{T}.$$

Здесь $\alpha(\sigma)$ — это угол наклона образованный между прямыми линиями и температурной осью. Если написать это уравнение без логарифмов и умножить знаменатель и числитель выражения под экспонентой на k (постоянная Больцмана), получим уравнение долговечности при различных значениях T :

$$\tau_M = \tau_0 \exp\left(\frac{U(\sigma)}{kT}\right). \quad (3)$$

Здесь $U(\sigma)$ — это энергия активации механического разрушения, τ_0 — период колебания атомов и молекул вещества при равновесном состоянии.

Из уравнения (3) можно получить зависимость энергии активации механического разрушения от σ при различных температурах для чистого ПЭВП и нанокомпозита с 3,0% НГ (рис. 6). Как видно из графика для чистых и нанокомпозитных образцов, прямые линии пересекаются в одной точке на оси $U(\sigma)$. U_0 — начальная энергия активации разрушения. U_0 изменяется при изменении химической структуры вещества при его обработке (внедрение добавок, воздействие внешних факторов). Постоянство значения U_0 связано с изменением физической структуры (надмолекулярная структура) нанокомпозитов с добавками НГ.

Согласно рисунку 6, можно написать: $U(\sigma) = U_0 - \gamma\sigma$. Учитывая

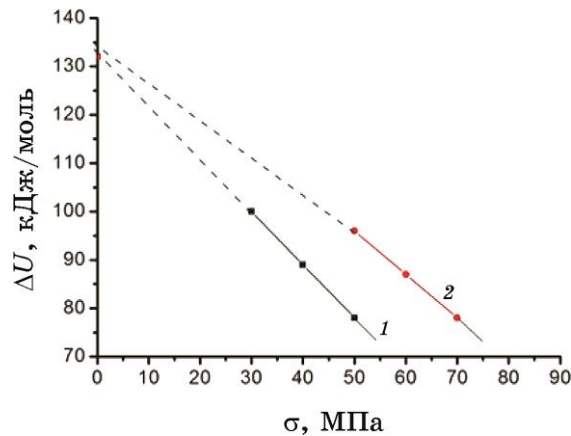


Рис. 6. Зависимость энергии активации от механического напряжения: 1 — ПЭВП; 2 — ПЭВП + 3% НГ.⁶

это в уравнении (3), получим температурную зависимость долговечности для нанокомпозитов:

$$\tau_M = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{RT}. \quad (4)$$

Зависимость (4) — это уравнение, связующее микропараметры и макропараметры, характеризующие нанокомпозиты. По уравнениям (4) и (2) получим следующие выражения:

$$\alpha = \frac{\gamma}{RT}; A = \tau_0 \exp \frac{U_0}{RT}.$$

Аналогично уравнению (4), получено уравнение для времени жизни:

$$\tau_E = \tau_0 \exp \left(\frac{W_0 - \chi E}{RT} \right). \quad (5)$$

Сравнивая уравнения (5) и (2), имеем:

$$\beta = \frac{\chi}{RT}; B = \tau_0 \exp \frac{W_0}{RT}.$$

Полученные для нанокомпозитов уравнения зависимости долговечности и времени жизни от σ , E и T такие же, как и для твёрдых тел и чистых полимеров. Анализируя уравнения с учётом опытных данных, можно заметить, что, раскрывая физический смысл параметров τ_0 , U_0 , W_0 , χ и γ , можно получить подробную информацию о процессе разрушения нанокомпозитов. Одновременно, это уравнение является уравнением, связующим макропараметры (τ , T , σ , E) и микропараметры. Измеряя опытным путём макропараметры, можно произвести расчёт микропараметров. Результаты расчётов приведены в табл.

Как видно из таблицы и графиков, с увеличением количества НГ уменьшается τ_E , а коэффициент χ , соответственно, увеличивается. В механических свойствах в зависимости от количества НГ изменение τ_M , σ и γ носит экстремальный характер. При 3,0%-содержании НГ τ_M и σ имеют максимальное, а γ — минимальное значения. В таблице имеются три параметра (τ_0 , U_0 , W_0), которые не зависят от количества НГ.

U_0 и W_0 — это энергии связи между атомами и молекулами, образующими макромолекулы. Одновременно, это — начальная энергия активации разрушения под воздействием механической нагрузки и электрического поля. Изменение U_0 указывает на разрывы в химических связях ПЭВП и нанокомпозитах. Постоянство U_0 и W_0 для всех образцов указывает на то, что внедрён-

ТАБЛИЦА. Результаты расчётов.⁷

Образцы	$E \cdot 10^{-6}$ В/м ($T = 293$ К)	σ , МПа ($T = 293$ К)	γ , (кДж/мол) МПа ⁻¹	τ_0 , с	U_0 , кДж/мол	$\chi \cdot 10^3$, кДж/мол·м/В	W_0 , кДж/мол
Чистый ПЭ	70	60	0,422	10^{-12}	132	0,328	119
ПЭ + 1,0% НГ	65	65	0,398	10^{-12}	132	0,352	119
ПЭ + 2,0% НГ	60	70	0,305	10^{-12}	132	0,398	119
ПЭ + 3,0% НГ	54	85	0,281	10^{-12}	132	0,445	119
ПЭ + 4,0% НГ	50	78	0,328	10^{-12}	132	0,469	119
ПЭ + 6,0% НГ	40	72	0,352	10^{-12}	132	0,586	119

ная добавка не действует на межатомную химическую связь, образующую цепь. По результатам опыта выявлено, что для чистых и нанокompозитных материалов $\tau_0 = 10^{-12}$ с; оно является периодом колебаний атомов и молекул около равновесного состояния. Опыты показывают, что, независимо от химического состава, структуры и вида связи, для всех веществ τ_0 является постоянным и принимает значения в промежутке $10^{-12} - 10^{-14}$ с.

При изготовлении образцов они подвергаются воздействию внешних факторов (температура, давление). Для изучения изменений структуры, образованной НГ, с помощью метода ИК-спектроскопии в диапазоне частот $400 - 2500$ см⁻¹ для чистых и нанокompозитных образцов рассчитана оптическая плотность группы С=О, соответствующая частоте волны 1720 см⁻¹.

Из рисунка 4 видно, что в зависимости от количества D_{1720} уменьшается до 3%-значения НГ, а затем увеличивается. При изготовлении образцов под воздействием температуры и давления образуются карбонильные группы С=О, и они окисляются. НГ предотвращает окисление до определённого процентного содержания и, соответственно этому, увеличивается механическая прочность. Из рисунка 4 видно, что в зависимости от содержания НГ электрическая прочность постепенно уменьшается.

По мере увеличения количества добавок число карбонильных групп растёт; это — результат большой проводимости добавок по сравнению с проводимостью матрицы. Значит нанокompозитные образцы нельзя использовать как электроизоляционный материал.

Изучением влияния добавок НГ на электропроводность нанокompозитов и температурно-частотную зависимость электропроводности можно получить новые полимерные нанокompозитные материалы для различных отраслей промышленности (радио-, оптическая и акустическая электроника, нелинейная оптика, вычислительная техника и т.д.).

4. ВЫВОД

Механическая прочность нанокompозита по сравнению с ПЭВП растёт при 3,0%-содержании НГ, а электрическая прочность в зависимости от НГ уменьшается. По результатам опыта энергия активации процесса механического и электрического разрушения для всех образцов остаётся постоянной. Неизменность U_0 и W_0 связана с тем, что НГ не действует на межатомные связи, образующие полимерные молекулы. Так как НГ увеличивает взаимосвязь между макромолекулами, механическая прочность изменяется. Антиоксидантное свойство НГ предотвращает образование карбонильных групп С=О как в процессе получения, так и в процессе разрушения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Шевченко, *Основы физики полимерных композиционных материалов* (Москва: МГУ имени М. В. Ломоносова: 2010).
2. S. K. Khanna, R. M. Winter, P. Ranganathan, S. B. Yedilab, M. Kalukani-muttamb, and K.Paruchuri, *Composite Part A*, **34**: 53 (2003).
3. Y. L. Özcanlı, F. Ş. Boydağ, V. A. Alekperov, İ. Hikmet, and M. Cantürk, *Modern Physics Letters B*, **21**: 1415 (2007).
4. A. Akınçı and J. Reinf, *Plast. Compos.*, **29**: 957 (2010).
5. M. A. Ramazanov, A. A. Hadiyeva, V. A. Alekperov, *Journal of Ovonic Research*, **10**: 101 (2014).
6. M. A. Ramazanov, S. A. Abasov, R. L. Mamedova, and A. A. Resulova. *Engineering and Applied Electrochemistry*, **47**, No. 6: 5 (2011).
7. W. S. Chow, Z. A. Mohdishak, J. Karger-Kocsis, A. A. Apostolov, and U. S. İshiaku, *Polymer*, **44**: 7427 (2003).
8. Е. М. Антипов, М. А. Гусева, В. А. Герасин, Ю. М. Королёв, А. В. Ребров, Н. Р. Fisher, И. В. Разумовская, *Высокомол. соед. А*, **45**: № 11: 1885 (2003).
9. Е. М. Antipov, М. А. Guseva, V. A. Gerasin, Yu. M. Korolev, A. V. Rebrov, Н. Р. Fisher, and I. V. Razumovskaya, *Высокомол. соед А*, **45**, № 11: 1874 (2003).
10. J. H. Chang and K. M. Park, *Polym. Engng. Sci.*, **41**: 226 (2001).
11. R. A. Vaia, H. İshii, and E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**: 29 (1996).
12. В. Р. Регель, А. И. Слущкер, Э. Е. Томоцевский, *Кинетическая природа прочности твердых тел* (Москва: Наука: 1974).

REFERENCES

1. V. G. Shevchenko, *Osnovy Fiziki Polimernykh Kompozitsionnykh Materialov* (Moscow: MGU imeni M. V. Lomonosova: 2010) (in Russian).
2. S. K. Khanna, R. M. Winter, P. Ranganathan, S. B. Yedilab, M. Kalukani-muttamb, and K. Paruchuri, *Composite Part A*, **34**: 53 (2003).
3. Y. L. Özcanlı, F. Ş. Boydağ, V. A. Alekperov, İ. Hikmet, and M. Cantürk, *Modern Physics Letters B*, **21**: 1415 (2007).
4. A. Akinçi and J. Reinf, *Plast. Compos.*, **29**: 957 (2010).
5. M. A. Ramazanov, A. A. Hadiyeva, V. A. Alekperov, *Journal of Ovonic Research*, **10**: 101 (2014).
6. M. A. Ramazanov, S. A. Abasov, R. L. Mamedova, and A. A. Resulova. *Engineering and Applied Electrochemistry*, **47**, No. 6: 5 (2011).
7. W. S. Chow, Z. A. Mohdishak, J. Karger-Kocsis, A. A. Apostolov, and U. S. İshiaku, *Polymer*, **44**: 7427 (2003).
8. E. M. Antipov, M. A. Guseva, V. A. Gerasin, Yu. M. Korolev, A. V. Rebrov, H. R. Fisher, and I. V. Razumovskaya, *Vysokomol. Soed. A*, **45**: No. 11: 1885 (2003) (in Russian).
9. E. M. Antipov, M. A. Guseva, V. A. Gerasin, Yu. M. Korolev, A. V. Rebrov, H. R. Fisher, and I. V. Razumovskaya, *Vysokomol. Soed. A*, **45**, No. 11: 1874 (2003).
10. J. H. Chang and K. M. Park, *Polym. Engng. Sci.*, **41**: 226 (2001).
11. R. A. Vaia, H. İshii, and E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**: 29 (1996).
12. V. R. Regel', A. I. Slutsker, and Eh. E. Tomoshchevskiy, *Kineticheskaya Priroda Prochnosti Tverdykh Tel* (Moscow: Nauka: 1974) (in Russian).

¹*Institute of Physics of the N.A.S. of Azerbaijan,
G. Javid Avenue, 33,
AZ1143 Baku, Azerbaijan*

²*Azerbaijan State University of Oil and Industry,
Azadlig Avenue, 20,
AZ1010 Baku, Azerbaijan*

¹ Fig. 1. Atomic structure of montmorillonite.

² Fig. 2. Dependence of the mechanical durability of nanocomposites on σ at 293 K: 1—HDPE; 2—HDPE + 1% NC, 3—HDPE + 2% NC, 4—HDPE + 3% NC; 5—HDPE + 4% NC; 6—HDPE + 6% NC.

³ Fig. 3. Dependence of the electrical lifetime of nanocomposites on E at 293 K: 1—HDPE; 2—HDPE + 1% NC, 3—HDPE + 2% NC, 4—HDPE + 3% NC; 5—HDPE + 4% NC; 6—HDPE + 6% NC.

⁴ Fig. 4. Dependence of mechanical durability, electrical lifetime and optical density on the quantity of NC.

⁵ Fig. 5. Dependence of the mechanical durability on temperature at various values of mechanical stress: 1, 2 are shown in Fig. 5. 2, 3—HDPE; 1, 4—HDPE + 3% NC; 1, 3—50 MPa; 2—40 MPa; 4—80 MPa.

⁶ Fig. 6. Dependence of activation energy on mechanical stress: 1—HDPE; 2—HDPE + 3% NC.

⁷ TABLE. Calculation results.