

УДК 541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА АЛЮМИНИЙ-ПОЛИЭТИЛЕН, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО НАПОЛНЕНИЯ

В. Г. Гринев, А. И. Исаков, О. И. Кудинова, С. П. Кузнецов, И. В. Мешков,
Л. А. Новокшонова, А. Д. Перекрестенко, Г. М. Тарасова, А. В. Шелагин,
Д. А. Шелагин

Впервые с помощью рассеяния очень холодных нейтронов исследована надмолекулярная структура наполненного дисперсным алюминием полиэтилена. Определены эффективный размер зерна наполнителя, толщина и плотность переходного слоя от зерна к матрице.

Свойства наполненных полиолефинов, представляющих собой гетерогенные системы с развитой поверхностью раздела фаз, определяются многими факторами [1, 2], наиболее важные из которых – структура и свойства переходного слоя на границе раздела фаз полимерная матрица – наполнитель, наличие неоднородностей различной природы. Способ получения наполненных полимерных композиций влияет на эти факторы.

При введении наполнителей в полиолефины на стадии их синтеза (методом полимеризационного наполнения) полимер образуется и кристаллизуется непосредственно на поверхности наполнителя, формируя полимерное покрытие регулируемой толщины на частицах наполнителя [3]. Это определяет особенности надмолекулярной структуры (НМС) образующегося полимера и получаемых наполненных композиционных материалов [4 – 6].

В данной работе с помощью разработанной авторами методики изучения крупномасштабных сложных НМС, использующей свойства очень холодных нейтронов (ОХН), исследованы особенности НМС образцов полиэтилена, полимеризационно наполненного дисперсным алюминием с характерным размером зерна 5 мкм.

Определение параметров структуры образцов в настоящей работе основано на анализе зависимостей полных макроскопических сечений взаимодействия Σ_t ОХН с веществом от скорости нейтронов v . Измерения $\Sigma(v)$ осуществлялись методом пропускания на времяпролетном спектрометре ОХН [7] в диапазоне длин волн $10^2 > \lambda > 1$ нм с разрешением $\delta\lambda/\lambda \simeq 8\%$. Полное макроскопическое сечение взаимодействия ОХН со средой можно представить в виде

$$\Sigma_t = \Sigma_c + \Sigma_H + \Sigma_{ie} + \Sigma_{es} + \Sigma_{es}^B. \quad (1)$$

Здесь: Σ_c – сечение захвата, Σ_H – сечение упругого некогерентного рассеяния на связанном ядре, Σ_{ie} – сечение неупругого рассеяния, Σ_{es} – сечение упругого некогерентного рассеяния на неоднородностях или элементах неупорядоченной НМС, Σ_{es}^B – сечение упругого когерентного рассеяния на упорядоченной НМС образца. В силу того, что сечение упругого некогерентного рассеяния Σ_H не зависит от энергии и определяется только плотностью некогерентно рассеивающих ядер и их амплитудой рассеяния, вычитание его из Σ_t не представляет трудности, если известен химический состав образца. Что касается Σ_c , то в диапазоне ОХН сечения захвата хорошо совпадают со значениями, полученными экстраполяцией из тепловой области по закону $\Sigma_c \sim 1/v$, и их вклад в Σ_t учитывается достаточно надежно. Выделение Σ_{ie} из Σ_t основано на поиске участка $\Sigma_t \sim M/v$ в зависимости $\Sigma_t(v)$ (после вычитания Σ_H из Σ_t) и анализе зависимости "наклона" M от температуры. Появление отклонений от закона $\Sigma_t \sim 1/v$ в зависимостях $\Sigma_t(v)$ указывает на наличие упругого рассеяния на неоднородностях в материале мишени или элементах НМС. Отсутствие брэгговских срывов на кривых $\Sigma_t(v)$ свидетельствует о разупорядоченности НМС и некогерентности рассеяния ОХН.

В качестве объекта исследования в данной работе был выбран сверхвысокомолекулярный полиэтилен, наполненный дисперсным алюминием марки АСД-1 с характерными размерами зерен 5 мкм. Образцы были получены методом полимеризационного наполнения, то есть полимеризацией этилена непосредственно на поверхности активированного катализатором наполнителя [6]. Кроме того, для сравнения полученных результатов исследовался образец чистого сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Исходные материалы для изготовления образцов представляли собой порошки, содержащие частицы алюминия с полиэтиленовым покрытием с массовыми концентрациями наполнителя 10,6%, 40%, 53%. Из расплава этих композиций прессовались пленки толщиной 320 мкм и диаметром 50 мм. Перед началом прессования порошок нагревался в прессе в течение 17 минут от комнатной температуры до 165°C; после достижения этой

температуры расплав выдерживался 10 минут без давления, затем при той же температуре под давлением 100 кг/см^2 в течение 10 минут происходило прессование и, наконец, при том же давлении образец охлаждался проточной водой до 50°C в течение 5 минут. Характеристики исследованных образцов и условия проведения измерений приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1
Характеристики образцов

№ образца	Концентрация наполнителя, Al, % масс.	Толщина пленки, мкм	Температура при проведении измерений, К
1	10,6	320 ± 8	300, 250
2	40	320 ± 5	300, 190
3	53	320 ± 17	300, 250
4	0	320 ± 5	300, 190

После вычитания макроскопических сечений упругого некогерентного рассеяния на ядрах водорода из зависимостей $\Sigma_t(v)$ отклонения от закона $\Sigma \sim 1/v$ в пределах точности измерений не наблюдались во всем исследованном диапазоне скоростей нейтронов ($10 - 100 \text{ м/с}$) для образцов с низкой концентрацией наполнителя (0 и 10,6%). Однако после увеличения концентрации наполнителя, как видно из рис. 1, отклонения от вышеупомянутого закона, свидетельствующие о появлении вклада Σ_{es} в Σ_t , наблюдаются для образцов N 2 и N 3 при всех температурах. Отсутствие брэгговских срывов на кривых $\Sigma_t(v)$ объясняется, как уже отмечалось выше, неупорядоченностью НМС исследуемых образцов.

Зависимости $\Sigma_{es}(v)$ были определены вычитанием из полных сечений Σ_t сечений процессов, удовлетворяющих закону $\Sigma \sim 1/v$. На рис. 2 изображена типичная кривая $\Sigma_{es}(v)$, полученная для образца N 2.

Предварительная обработка кривых и, в частности, обнаружение особенности в виде "ступеньки" (для образца N 2 при $v = 23 \text{ м/с}$) показали, что рассеяние ОХН в данном случае происходит на зернах Al, окруженных переходным слоем толщиной $l \approx 13,5 \text{ нм}$.

Проведенный на основе разработанной авторами методики [9] более точный анализ экспериментальных данных с использованием критерия значимости χ^2 показал, что для образца N 2 (рис. 2) радиус зерна Al $a = 5,9 \text{ мкм}$; толщина переходного слоя

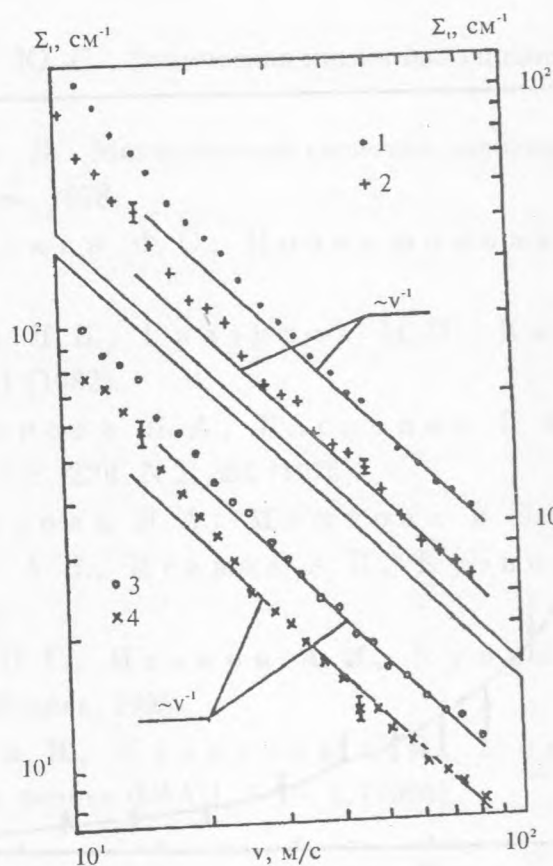


Рис. 1. Зависимость $\Sigma_t(v)$ для образца N 2 (1 - $T = 300$ K, 2 - $T = 190$ K) и образца N 3 (3 - $T = 300$ K, 4 - $T = 240$ K).

$l = 10,0$ нм, и потенциал переходного слоя $U = 0,80 \cdot 10^{-7}$ эВ; для образца N 3 соответственно получено $a = 6,98$ нм, $U = 0,69 \cdot 10^{-7}$ эВ, $l = 20$ нм. Следует отметить, что основной вклад в сечение рассеяния вносит рассеяние на внешней поверхности зерна, и этот факт понижает точность метода при определении a . Тем не менее, средний размер зерна, определенный нами, удовлетворительно соответствует оценкам, полученным ранее другими методами (5 мкм).

Плотность переходного слоя легко определить, учитывая табличные значения амплитуды рассеяния нейтронов на ядрах Al и O. Для образца N 2 плотность переходного слоя составляет $2,23$ г/см³, а для образца N 3 - $1,98$ г/см³. Сравнивая с табличной плотностью Al_2O_3 ($3,96$ г/см³), можно сделать вывод, что переходным слоем в исследуемом образце является оксид алюминия.

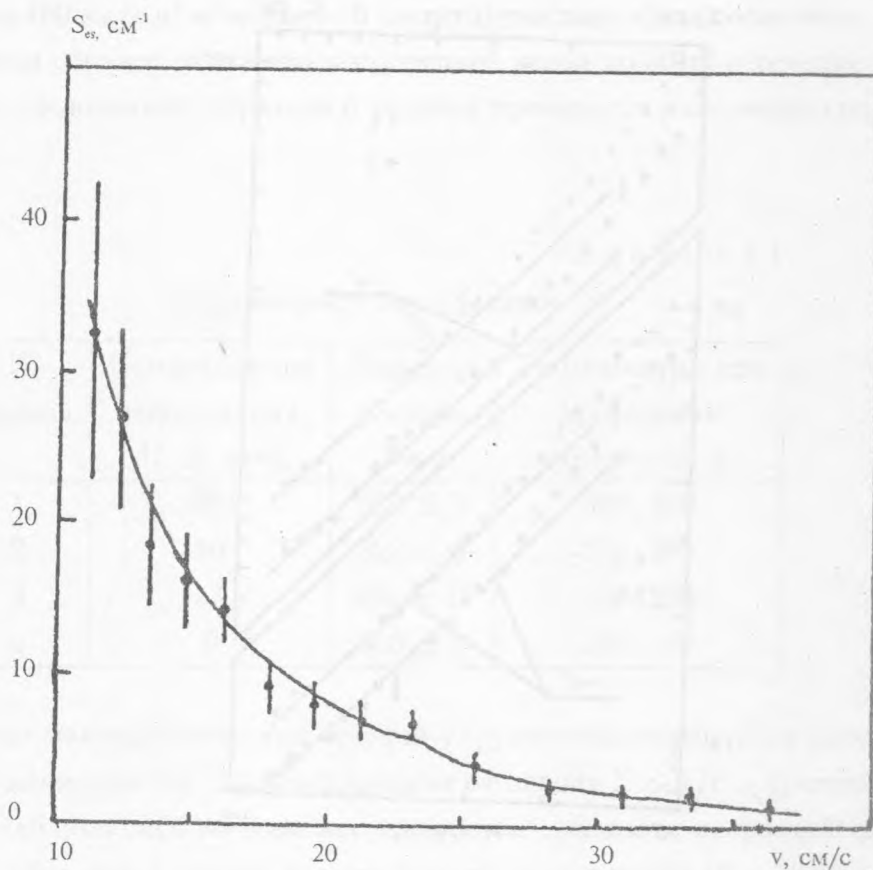


Рис. 2. Зависимость $\Sigma_{es}(v)$ для образца N 2: точки - экспериментальные данные; кривая рассчитана для $U = 0,8 \cdot 10^{-7}$ эВ, $a = 5,9$ мкм, $l = 10$ нм.

дованной системе является пористый слой окиси алюминия, частично или полностью заполненный полимером. Результаты, полученные с охлажденными образцами, требуют дополнительного анализа и в данной работе не обсуждаются.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Ю. А. Лапушкину и П. В. Ефимову за помощь в проведении экспериментов.

Данная работа выполнена по программе "Исследование структуры наполненных полиолефинов с помощью очень холодных нейтронов", финансируемой Российским фондом фундаментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Л и п а т о в Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. Химия, Москва, 1977.
- [2] Н и л ь с о н Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. Химия, Москва, 1978.
- [3] Д ь я ч к о в с к и й Ф. С., Н о в о к ш о н о в а Л. А. Успехи химии, 3, N 2, 200 (1984).
- [4] Н и к и т и н Л. Н., Г л а з у н о в М. П., К и с е л е в М. Р. и др., Пласт. массы, N 2, 61 (1982).
- [5] Н о в о к ш о н о в а Л. А., Р а с п о п о в Л. Н., Р у с с и я н К. Н. и др., Докл. АН СССР, 224, N 2, 384 (1975).
- [6] Н о в о к ш о н о в а Л. А., М е ш к о в а И. Н. ВМС, 36, N 4, 629 (1994).
- [7] А н т о н о в А. В., И с а к о в А. И., К у з н е ц о в С. П. и др., ФТТ, 26, N 6, 1585 (1984).
- [8] Г р и н е в В. Г., И с а к о в А. И., К у д и н о в а О. И. и др., Препринт ФИАН N 1, Москва, 1995.
- [9] И с а к о в А. И., К у з н е ц о в С. П., М е ш к о в И. В. и др., Краткие сообщения по физике ФИАН, N 1 - 2, (1996).

Поступила в редакцию 6 декабря 1995 г.