Влияние ультрадисперсного порошка алмаза детонационного синтеза на свойства и структуру термоэластопласта на основе ПВХ

The effect of ultrafine detonation synthesized diamond powder on the properties and structure of PVC-based thermoplastic elastomer

Е.Ю. ЛАПКОВСКАЯ¹, П.О. СУХОДАЕВ¹, В.Е. РЕДЬКИН¹, А.И. ЛЯМКИН^{1,2}, Д.В. ЕРШОВ³

E.YU. LAPKOVSKAYA¹, P.O. SUKHODAEV¹, V.E. RED'KIN¹, A.I. LYAMKIN^{1,2}, D.V. ERSHOV³

¹ ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет

Siberian Federal University

² ОМЭ ФИЦ КНЦ СО РАН

Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences"

³ СибГУ им. М.Ф.Решетнева, г. Красноярск

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

suhodaev7@mail.ru

Получены образцы термоэластопластов на основе поливинилхлорида (ПВХ), модифицированные ультрадисперсными (нано-) алмазами детонационного синтеза. Установлено, что малые добавки наноалмазов улучшают прочностные характеристики и упорядочивают структуру ПВХ. Предложен метод, позволяющий получать равномерное распределение наночастиц в полимерной матрице.

Ключевые слова: термоэластопласты, поливинилхлорид, ПВХ, ультрадисперсные порошки, наноалмазы, модифицирование, упрочнение

Samples of thermoplastic elastomers based on polyvinyl chloride (PVC) modified with ultrafine detonation-synthesized (nano) diamonds were obtained. It was found that small additives of nanodiamonds improve the strength characteristics and arrange the structure of PVC. A method that allows obtaining a uniform distribution of nanoparticles in a polymer matrix is proposed.

Keywords: thermoelastoplast, polyvinylchloride, PVC, nanopowders, nanodiamonds, modification, reinforcement

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-1-2-30-32

Актуальность применения малых частиц для улучшения свойств большинства известных полимеров (высокомолекулярных соединений) не вызывает сомнений [1, 2, 3, 4]. В последнее время термоэластопласты (ТЭП) становятся все более востребованными среди полимерных материалов. Это обуславливается их особенностями: способностью к многократной переработке, экологичностью и целым спектром различных физико-механических свойств, которые позволяют активно применять ТЭП в производстве автомобилей, холодильников, рукавов и труб различного назначения, бытовой техники и т.д. Особенно активно применяются ТЭП на основе поливинилхлорида (ПВХ). Однако для расширения их применения необходимо повысить ряд свойств, таких как прочность, эластичность, стойкость к растрескиванию при низких температурах. В данной работе исследовалось влияние ультрадисперсных частиц на физико-механические показатели и структуру термоэластопластов на основе ПВХ.

Исходные материалы и технология получения композитов

Исходя из литературно-патентного обзора и технического задания предприятия в качестве ТЭП был выбран ПВХ компаунд, так как он является наиболее распространенным среди ТЭП, широко применяется для уплотнений (например, в холодильниках), и на его примере можно проследить влияние ультрадисперсных частиц на физико-механические показатели ТЭП.

В качестве модификатора ПВХ был выбран ультрадисперсный (нано-) порошок детонационного алмаза (УДП-А), получаемого из углеродосодержащих взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом [5, 6, 7, 8, 9].

Наноалмазы обладают рядом преимуществ по сравнению с другими наноматериалами, в частности:

1) кристаллическая структура алмаза способствует повышению модуля упругости, твердости, повышению теплопроводности и

электросопротивления, снижению коэффициента трения, химической стабильности и биологической совместимости модифицируемых материалов;

2) малый размер частиц и узкое распределение по размерам даже после длительного хранения позволяют исключить трудоемкую стадию фракционирования, которое требуется для некоторых других нанопорошков;

3) форма частиц, наиболее близкая к сферической среди других углеродных наноматериалов, например, таких как нанотрубки и графен;

4) высокая удельная поверхность позволяет увеличить межфазную поверхность и максимизировать взаимодействие частиц с матрицей;

5) большое количество поверхностных групп позволяет управлять химией поверхности в широких пределах и оптимизировать межфазное взаимодействие для различных типов матриц [10].

Средний размер первичных частиц порошка УДП-А (согласно [6–8]) составляет 4–5 нм.

В данной работе распределение частиц порошка по размерам после хранения его в течение не менее 5 лет было измерено методом центрифугирования в градиенте плотности при скорости вращения 24000 об/мин с помощью прибора CPS Disc Centrifuge. График распределения представлен на рис. 1.

Диаметр большей доли частиц, как видно из рисунка, находится в диапазоне 10–20 нм (большой пик), что соответствует размерам из нескольких первичных агрегатов. Малый пик (до 0,01 мкм) представляет собой исходные частицы размером 4–5 нм.

Основная трудность при модифицировании полимеров ультрадисперсными частицами заключается в предотвращении агломерирования порошков и достижении их равномерного распределения в объеме материала.

Для решения этих задач был разработан так называемый «растворный метод». Совмещение модификатора с массой ТЭПа осуществлялось по следующей методике: навеска порошка соединялась с тетрагидрофураном (ТГФ) и обрабатывалась ультразвуком при частоте 22 кГц на диспергаторе УЗДН-А, затем одна треть навески ТЭП растворялась в полученной суспензии, равномерно перемешивалась до однородной консистенции. Полученная смесь распределялась тонким слоем и высушивалась до полного выделения растворителя. Высушенный пласт измельчался и смешивался с исходным ТЭП. Далее происходило смешение на вальцах, после чего изготавливались образцы для испытаний – пластины толщиной 1 мм.

Рис. 1. Распределение по размерам частиц порошка УДП-А.

Температура поверхности вальцов во время смешения поддерживалась в диапазоне $50 \pm 5^\circ\text{C}$. Для придания необходимых размеров смесям ТЭП образцы выдерживались в вулканизационном прессе при 143°C в течение 40 минут.

Модификатор вводился в следующем процентном соотношении: 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 масс.%. На каждую концентрацию, включая нулевую, был изготовлен стандартный комплект образцов для соответствующих испытаний. Образцы выдерживались в пресс-формах в виде шайб и пластин. Затем из пластин на вырубном прессе вырезались образцы для испытаний на твердость, способность к удлинению, сопротивление разрыву, раздиру.

Исследование прочностных свойств и структуры

В таблице 1 приведены измеренные прочностные характеристики полученных образцов ТЭП на основе ПВХ.

Таблица 1. Физико-механические испытания ТЭП.

Показатели	Без модификатора	Концентрация модификатора, масс. %					
		0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Условная прочность при разрыве, МПа	9,7	9,5	9,2	8,6	10,26	10,9	9,7
Остаточное удлинение, %	21,5	21,5	8,6	9,6	20,5	20,0	14,7
Относительное удлинение, %	249	291	240	188	246	253	233
Сопротивление раздиру, кН/м	30	33	30	31	39	38	30
Твердость по Шору А, усл.ед	74	73	72	70	70	75	71

Полученные результаты показывают, что при введении УДП-А в ТЭП повышаются прочностные показатели материала. Существенно возрастает сопротивление раздиру: 29,3% и 25,6% при содержании модификатора 0,6 и 0,8 масс.% соответственно. Полимер становится более эластичным, не теряя прочностных показателей. При этом для некоторых случаев несущественно падает твердость и условная прочность на разрыв, что, возможно, связано с неполным высушиванием ТГФ. Наиболее оптимальными можно назвать концентрации 0,6 и 0,8 масс.%.

Рис. 2. Микроструктура образцов: а – ненаполненный образец; б, в, г – образец, наполненный 0,8% алмазного порошка (УДП-А), увеличение $\times 200$, $\times 1000$, $\times 5000$ соответственно.

Для того, чтобы выяснить равномерность распределения частиц порошка алмаза в матрице ТЭП, были сделаны фотографии его микроструктуры на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7001F (рис. 2).

На снимках видно, что введение модификатора делает структуру матрицы более упорядоченной и мелкозернистой. Предположительно, матрица с более упорядоченной структурой, равномерно упрочненной наночастицами, лучше сопротивляется внешним воздействиям и различного рода деформациям, что согласуется с физико-механическими испытаниями.

Также, равномерно распределяясь в полимерной матрице и связывая отдельные цепочки полимера, ультрадисперсные частицы препятствуют возникновению и распространению дефектов, тем самым повышая прочностные характеристики ТЭПов.

Выводы

Из полученных опытных результатов можно сделать вывод, что малые концентрации ультрадисперсного порошка при равномерном распределении в полимерной матрице могут существенно улучшить физико-механические показатели ТЭПа на основе ПВХ.

Заметное влияние небольших добавок ультрадисперсных порошков, таких как УДП-А, на механические свойства материалов представляет интерес для исследований в данной области.

Целесообразно продолжить исследования влияния нанодисперсных частиц на другие типы полимерной матрицы, такие как стирольные сополимеры (СЭБС), а также расширить гамму нанодисперсных частиц с использованием природных алюмосиликатных глин типа монтмориллонитов.

Авторы благодарят сотрудников Центра коллективного пользования СФУ и заведующую лабораторией прикладной электронной микроскопии СФУ к.т.н. Зеер Г.М. за помощь в проведении исследований.

Литература

1. Адрианова, О.А. Применение ультрадисперсного алмазографита в качестве модификатора морозостойких уплотнительных эластомеров / О.А. Адрианова, М.Д. Соколова, С.Н. Попов // Каучук и резина. – 1999. – №6. – С. 11–15.
2. Получение, свойства и применение детонационного нанокристаллического углерода в эластомерных композициях / А.И. Лямкин [и др.] // Каучук и резина. – 2005. – №5. С. 25–29.
3. О повышении эффективности применения нанодисперсных углеродных наполнителей различной природы в эластомерных композициях / Д.В. Ершов [и др.] // Каучук и резина. 2015. – № 4. – С.28–31.
4. Гаврилов, Ю.Ю. Исследование влияния модификации порошками различной структурной иерархии на физико-механические характеристики композиционных материалов на основе СВМПЭ / Ю.Ю. Гаврилов, Г.Е. Селютин, О.Е. Попова, В.Е. Редькин // Пластические массы. – 2018. – №7–8. – С.13–15.
5. Ставер, А.М. Ультрадисперсные алмазные порошки, полученные с использованием энергии взрыва / А.М. Ставер, Н.В. Губарева, А.И. Лямкин, Е.А. Петров // Физика горения и взрыва – 1984. – Т. 20. – № 5.– С. 100–103.
6. Получение алмазов из взрывчатых веществ / А.И. Лямкин [и др.] // Доклады АН СССР. – 1988. – Т. 302. – №4. – С. 611–613.
7. ТУ 40-2067910-01-91 Порошок ультрадисперсный алмазографитовый (шихта). Технические условия. Красноярск: – Красноярский центр стандартизации и метрологии. 1991. – С.12.
8. ТУ 3974-001-10172699-94 Алмазы синтетические детонационные ультрадисперсные. Технические условия. Красноярск: – Красноярский центр стандартизации и метрологии. 1994. – С. 11.
9. Чиганова, Г.А. Исследование поверхностных свойств ультрадисперсных алмазов / Г.А. Чиганова // Коллоидный журнал. – 1994. – Т.56. – №2. – С. 266–268.
10. Mochalin, V. N. Nanodiamond–polymer composites / V. N. Mochalin, Y. Gogotsi // Diamond and Related Materials. – 2015. – Т. 58. – С. 161–171.