

УДК 678.046

**О.М. Касперович, А.Ф. Петрушеня,
А.В. Касперович, А.С. Лесогорова**

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ

Аннотация. В настоящей работе приведены данные по исследованию влияния введения дисперсных наполнителей с повышенной теплопроводностью на основе оксидов различных металлов на свойства полиэтилена, с целью дальнейших разработок в области повышения теплопроводности полимерных композиционных материалов.

**V.M. Kasperovich, A.F. Petrushenya,
A.V. Kasperovich, A.S. Lesogorova**

Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

POLYMER COMPOSITE MATERIALS WITH METAL OXIDES AS A FILLER

Abstract. This paper presents data on the study of the effect of the introduction of dispersed fillers with increased thermal conductivity based on oxides of various metals on the properties of polyethylene, with the aim of further developments in the field of increasing the thermal conductivity of polymers.

На сегодняшний день существует большое количество областей применения полимерных материалов с повышенной теплопроводностью. Среди них можно назвать энергетическое оборудование, трансформаторы, силовые кабели, трубы для их прокладки, электронные устройства, телефоны, гибкие дисплеи, светотехническое оборудование, теплопроводящие детали одежды специального назначения, например, скафандров космонавтов, медицинских средств индивидуальной защиты, изделия машино- и авиационно-строительного назначения, космических аппаратов.

Теплопроводящие полимеры дешевле, технологичнее и намного легче металлических конструкций, устойчивы к агрессивным средам и обладают низкой электропроводностью. Однако, их теплопроводность ограничена значениями 0,1–0,5 Вт/м·К [1], чего явно недостаточно для эффективного теплоотвода.

Наполнитель как один из компонентов играет ведущую роль в формировании основных характеристик полимерного композиционного материала (ПКМ). От наполнителя в значительной степени зависят эксплуатационные и технологические свойства композитов и возможности их переработки в изделия. Влияние дисперсного наполнителя на механические и прочие свойства полимера зависит в значительной степени от свойств самого наполнителя и его концентрации. Поэтому для целенаправленного и научно-обоснованного создания ПКМ с заданными свойствами путем наполнения необходимо знать как характеристики наполнителей, так и оптимальные концентрации их введения, исходя из концентрационных зависимостей наиболее важных эксплуатационных характеристик материала. Для повышения теплопроводности полимерных композиций широко используются наполнители с высокими теплопроводящими свойствами [2, 3].

К тому же не стоит забывать о том, что введение дисперсных наполнителей в полимерную матрицу, способную к кристаллизации, так же будет приводить как к повышению физико-механических свойств, так и к некоторому повышению теплопроводности за счет упорядочения молекулярной структуры. Однако тут просматривается прямая зависимость степени кристалличности от концентрации наполнителя. При концентрациях порядка 0,1 мас.% наполнители способствуют образованию в полимере большого числа центров кристаллизации, повышая ее скорость. Увеличение концентрации до средних значений (10%) способствует развитию менее совершенных надмолекулярных образований. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителей (до 40%) приводит к тому, что процесс образования совершенных надмолекулярных структур становится еще более затруднительным. Это обусловлено тем, что при больших концентрациях наполнителей полимер, в основном, находится в виде тонких прослоек между частицами [4].

В качестве перспективных наполнителей для целей повышения теплопроводности полимерных композитов были рассмотрены пудра алюминиевая пигментная ПАП-2, наноксид цинка, оксид титана и оксид магния.

В ходе исследований предстояло определить изменение физико-механических свойств композиций на основе полиэтилена при введении наполнителей, обладающих высокой теплопроводностью.

В исследовании использовался полиэтилен марки М3204RUP, который представляет собой линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), доступный в форме порошка, с показателем текучести

расплава 4 г/10 мин, пигментная алюминиевая пудра марки ПАП-2 (ГОСТ 5494-95), с насыпной плотностью 0,15-0,3 г/см³, оксид цинка, с размером частиц 21-23 нм, диоксид титана с массовой долей диоксида титана 92%, насыпной массой 800 кг/м³, размером кристаллов 0,25 мкм, оксид магния с насыпной плотностью 3,5 г/см³. Концентрации наполнителей составили от 5 до 60 мас.%

В работе нам хотелось изучить возможность введения наполнителя в достаточно большом процентном соотношении, что важно для создания теплопроводящих структур. Основным смесительным оборудованием являлся двухшнековый экструдер.

Полученные в ходе исследований экспериментальные данные позволяют предположить, что вводимые наполнители выступают в роли искусственных зародышей структурообразования (ИЗС). Механизм действия добавок заключается в том, что на поверхности твердых частиц зародышеобразователя в результате адсорбции возникают упорядоченные области полимера, играющие роль центров кристаллизации. При этом происходит измельчение сферолитов, распределение их по размерам, повышение плотности упаковки внутри них, увеличение размера кристаллитов, уменьшение гибкости участков макромолекул, находящихся в аморфных областях. Такой характер изменений в надмолекулярной структуре сопровождается повышением прочности при растяжении.

При дальнейшем увеличении концентрации вводимого модификатора на величинах механических характеристик начинают все сильнее сказываться ослабляющие факторы, связанные с ростом менее совершенных сферолитов и других надмолекулярных образований, ухудшением распределения их по размерам. Переход к крупным сферолитам сопровождается появлением большого количества дефектов в виде трещин, проходящих по границам сферолитов. Поэтому после достижения оптимальных значений происходит снижение прочностных характеристик. Таким образом, полученный характер зависимостей механических характеристик от концентрации высокодисперсного наполнителя соответствует данным, приведенным в литературе. Одновременно с увеличением прочности образцов при введении модификаторов наблюдается снижение эластичности и уменьшение относительного удлинения при разрыве.

Наполнители оказывают различное влияние на полимерную матрицу, и каждый из них формирует определенный комплекс деформационно-прочностных свойств.

Диоксид титана и оксид цинка приводят к аналогичному влиянию на полимерную матрицу. Введение этих наполнителей

приводило к незначительному снижению прочности при растяжении и росту таких характеристик как прочность при разрыве и предел текучести.

В то же время при концентрации наполнителей около 5 мас.% наблюдалось значительное повышение относительного удлинения при растяжении со 110% до 250%, после которого следовало резкое снижение этого показателя до 10% при наполнении более 30 мас.%.

Алюминиевая пудра и оксид магния проявляли аналогичные закономерности. При увеличении содержания наполнителя происходит снижение всех деформационно-прочностных показателей. Однако, для алюминиевой пудры при содержании 5 и 10 мас.% наблюдался рост прочности при растяжении с 10 МПа для чистого полиэтилена до 13,5 МПа для наполненной композиции.

Для деформационных характеристик происходило резкое снижение относительного удлинения со 110% до 20% уже при 5-10%-ном наполнении композиции.

Модуль упругости всех композиций монотонно возрастал и достигал значений около 1000 МПа при наполнении 50 мас.%

Показатель текучести расплава (ПТР) монотонно снижался. При этом снижение ПТР более выражено для композиций с алюминиевой пудрой и оксидом магния (до 0,3 г/10 мин при 50%-ном наполнении). Для оксида цинка и диоксида титана значения ПТР сохранялись на уровне 2-3 г/10 мин даже при наполнении 50 мас.%.

Список использованных источников

1. Xuyen, N.T.; Ra, E.J.; Geng, H.-Z.; Kim, K.K.; An, K.H.; Lee, Y.H. Enhancement of conductivity by diameter control of polyimide-based electrospun carbon nanofibers. *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 11350–11353.

2. Lin, Z.; Mcnamara, A.; Liu, Y.; Moon, K.; Wong, C.-P. Exfoliated hexagonal boron nitride-based polymer nanocomposite with enhanced thermal conductivity for electronic encapsulation. *Compos. Sci. Technol.* 2014, 90, 123–128.

3. Wang, X.; Wu, P. Preparation of Highly Thermally Conductive Polymer Composite at Low Filler Content via a Self-Assembly Process between Polystyrene Microspheres and Boron Nitride Nanosheets. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 19934–19944.

4. Булдык Е.П., Ревяко М.М., Струк В.А., Касперович О.М., Скаскевич А.А. Свойства полимерных систем, наполненных высокодисперсными кластерами синтетического углерода // *Материалы, технологии, инструменты*, №3, 1998, -С. 41-44.