

**УДК 687.742.046:541.14**

## **СТРУКТУРА ТА ЗНОСОСТІЙКІСТЬ ПОЛІМЕРНО-КАРБІДНИХ НАНОСИСТЕМ, ОТРИМАНИХ МЕХАНОХІМІЧНИМ СПОСОБОМ**

**Гордієнко В.П.,**

*доктор хімічних наук, професор НДІ з  
переробки штучних та синтетичних  
волокон*

**Касперський А.В.,**

*доктор педагогічних наук, професор*

**Степаненко О.В.,**

*магістр*

**Шевченко В.В.,**

*кандидат педагогічних наук, професор  
Національний педагогічний  
університет імені М.П.Драгоманова*

**Анотація.** Проведено дослідження структури та фрикційних властивостей (стирання по сталі) термопластичних композитів, отриманих спільним диспергуванням компонентів при вібропомелі. Встановлений взаємозв'язок між структурою та зносостійкістю отриманих матеріалів.

**Ключові слова:** *лінійний поліетилен, карбіди, спільне диспергування, структура, зносостійкість.*

Ефективними способами модифікування полімерів, що кристалізуються, є такі: введення наповнювачів неорганічної природи, особливо нанорозмірних добавок, та створення сітчастої (зшитої) структури композиційних матеріалів [1]. Введення нанорозмірних добавок неорганічної природи в термопластичні полімери може бути здійсненим, в основному, методом прямого змішування добавок з розплавом полімера або механохімічним шляхом спільного диспергування компонентів з наступною переробкою наповненого розплаву [2]. Одним з найперспективніших аспектів механохімічного впливу на термопластичні матеріали, що містять добавки неорганічної природи, потрібно вважати модифікування структури і якостей отриманих композиційних матеріалів. Найефективніше таке модифікування відбувається при вальцюванні та вібропомелі термопластичних систем [2].

У ранніх роботах[3] було встановлено, що при вібраційному подрібненні ряду неорганічних речовин в присутності деяких мономерів відбувається їх полімеризація. При цьому здійснюється хімічне щеплення макромолекул на поверхні дисперсних часток неорганічних субстратів [3,4]. Така взаємодія можлива в наслідок утворення макрорадикалів при механічній деструкції компонентів системи: полімер-неорганічна добавка

[5,6]. У роботі [7] показано, що при спільному диспергуванні поліетилену з сажею методом вібропомелу можлива кополімеризація цих компонентів з утворенням еластичного продукту в порівнянні з механічною сумішшю поліетилену та сажі.

Раніше нами було показано [8], що введення в розплав лінійного поліетилену нанорозмірних карбідів кремнію, титану і молібдену супроводжується зміною молекулярної і кристалічної структури композицій, що знайшло свій відбиток на зміні термомеханічних якостей, підвищенні твердості і теплостійкості термопластичних матеріалів.

У даній роботі досліджено вплив спільного диспергування лінійного поліетилену та дисперсних карбідів на структуру (на різноманітних рівнях її організації) і фрикційні якості отриманих термопластичних матеріалів.

Об'єктом дослідження був порошкоподібний поліетилен (ПЕ) високої щільності (середньов'язка молекулярна маса  $9,5 \cdot 10^4$ , ступінь кристалічності 54%). В якості добавок використовували дисперсні карбіди кремнію, титану і молібдену (розмір часток 3-10 мк, питома поверхня  $< 20 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Для порівняння був також використаний нанорозмірний карбід кремнію, що найефективніше впливає на структуру і якості поліетилену [8,9].

Спільне диспергування ПЕ і всіх вказаних карбідів створювали за допомогою лабораторного ексцентрикового вібратора [10] при кімнатній температурі за методикою, аналогічною викладеній у роботах [3,7]. Добавки карбідів у ПЕ складали 0,2-7,0% (об).

З композицій, отриманих спільним диспергуванням і гомогенізацією розплаву полімера з добавками карбідів в пластографі Брабендера (40 хв при 453 К), методом гарячого пресування (тиск 35 МПа за температури 443 К протягом 20 хв) виготовлялись зразки для дослідження структури і якостей матеріалів. За аналогічного режиму оброблявся полімер, що не містив добавок карбідів. Визначення змісту гель-фракції (зшитих макромолекул) і кількості прищепленого полімеру на частках карбідів проводилася шляхом видобутку незв'язаних макромолекул ПЕ і вільних часток карбідів киплячим толуолом до постійної ваги залишку так, як в роботах [8,9]. Рентгенографічне дослідження кристалічної структури зразків ПЕ (ступінь кристалічності і висота складки кристалітів) здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3.

Фрикційні властивості зразків ПЕ досліджували на машині для випробувань матеріалів на тертя та зношення МІ-1М. Контртілом слугував сталевий диск (твердість за Роквеллом HRA=80). Визначення зношення і коефіцієнта тертя проводилося при питомому навантаженні на зразки поліетилену 12,4 МПа і швидкості обертання сталевий диск 7 об/с. Фіксувався ваговий знос після кожного кілометра шляху тертя. Характер зношення зразків поліолефінів оцінювався за виглядом стираючих поверхонь на металографічному мікроскопі МІМ-8М при косому освітленні в напрямку перпендикулярному руху контртіла.

Спільне диспергування кристалізуючого термопласту (лінійного поліетилену) з карбідами повинно приводити до зміни структури полімеру на різних рівнях її організації. Вплив добавок дисперсних

карбідів на молекулярну структуру ПЕ можна встановити за кількістю прищепленого полімеру на частках добавок і місткістю гель-фракції в композиціях, що не підлягали і підлягали спільному диспергуванню компонентів, так як були визначені ці параметри в роботі [8] для систем: ПЕ - нанорозмірні карбіди. Для композицій ПЕ, що містять вихідні дисперсні карбіди (SiC-д, TiC-д, MoC-д), що не підлягали спільному диспергуванню з полімером, кількість прищеплених макромолекул ПЕ і вміст гель-фракції зовсім не значна - 2-5%. У той же час, після спільного диспергування ПЕ та вихідних дисперсних карбідів Si, Ti, Mo, спостерігається ефективне щеплення макромолекул полімеру до поверхні часток карбідів і утворення просторової сітки, що обумовлює гель-фракцію в композиційних матеріалах (табл. 1).

Після спалення гель-фракції при температурі 873 К встановлено, що кількість прищепленого полімеру зростає з підвищенням концентрації нанорозмірних карбідів, досягаючи 33-36% в залежності від їх природи, при 7% вмісту добавок. Подібна тенденція дотримується для вмісту гель-фракції ПЕ в цих композиціях. Причому, вміст гель-фракції ПЕ у всіх випадках нижче, ніж кількість прищепленого полімеру на частках карбідів, а ефективність цих процесів має тенденцію до зниження в ряду: SiC-д > TiC-д > MoC-д.

Максимальне значення прищепленого полімеру і гель-фракції ( $P=36\%$ ,  $G=31\%$ ) спостерігається для ПЕ, що містить 7% дисперсного SiC-д. Такі ж значення прищепленого полімеру і вміст гель-фракції не досягаються навіть при введенні в ПЕ такої ж кількості нанорозмірного карбіду кременію.

**Таблиця 1. Вплив концентрації добавок ( $\phi$ ) карбідів Si, Ti, Mo на кількість прищепленого полімера (P) і вміст гель-фракції (G) в композиціях після спільного диспергування компонентів.**

Параметри структури	Добавка	$\phi, \%$		
		1,0	3,0	7,0
P, %	SiC-н	18	22	35
	SiC-д	20	25	36
	TiC-д	19	23	34
	MoC-д	18	21	33
G, %	SiC-н	14	18	28
	SiC-д	16	21	31
	TiC-д	14	18	30
	MoC-д	12	17	28

Окрім цього, спільне диспергування ПЕ з нанорозмірним карбідом кременію (SiC-н) також показує нижчі значення P і G в інтервалі концентрацій добавки 1,0 - 7,0 в порівнянні з цими параметрами композицій після спільного диспергування систем: ПЕ-дисперсний SiC-д. Такі зміни в молекулярній структурі композицій ПЕ, що містять карбіди, у процесі спільного диспергування компонентів можуть бути обумовлені утворенням дрібніших, аж до нанорозмірних, часток карбідів, володіючих свіжоутворюваною поверхнею. Очевидно, при вібропомелі ПЕ з карбідами

вище температури склування і нижче температури плавлення полімеру відбувається хімічне щеплення макромолекул на свіжій поверхні часток карбідів. Цей ефект може підсилюватися в процесі подальшого термомеханічного впливу в розплаві ПЕ з утворенням просторової сітки полімеру, що містить хімічно прищеплені частки карбідів [8,9].

В одній із ранніх робіт [11] було зроблено припущення, що кристалізація лінійного ПЕ може початися з макромолекул, хімічно зв'язаних з поверхнею твердих дисперсних часток, зокрема діоксиду титану. У роботах [8,9,12,13] це припущення було доведено при кристалізації лінійного ПЕ з нанорозмірними частками карбідів, діоксидів кремнію і титану, дисульфиду молібдену. У даній роботі вплив спільного диспергування полімеру і карбідів на параметри кристалічної структури ПЕ показані в табл. 2.

**Таблиця 2. Вплив концентрації добавок ( $\phi$ ) карбідів на параметри кристалічної структури ПЕ: чисельник - без спільного диспергування компонентів; знаменник - після спільного диспергування компонентів.**

Параметри структури	Добавка	$\phi, \%$		
		1,0	3,0	7,0
K, %	SiC-н	<u>64</u>	<u>63</u>	<u>61</u>
		66	65	62
	SiC-д	<u>56</u>	<u>54</u>	<u>52</u>
		68	66	64
	TiC-д	<u>56</u>	<u>54</u>	<u>52</u>
		67	65	63
	MoC-д	<u>54</u>	<u>53</u>	<u>52</u>
		65	63	60
$L_{002}, \text{Нм}$	SiC-н	<u>23,0</u>	<u>23,0</u>	<u>22,0</u>
		24,0	24,0	23,0
	SiC-д	<u>21,0</u>	<u>20,5</u>	<u>20,0</u>
		24,5	23,0	22,0
	TiC-д	<u>20,5</u>	<u>20,0</u>	<u>19,5</u>
		23,0	22,5	21,5
	MoC-д	<u>20,5</u>	<u>20,0</u>	<u>19,0</u>
		22,5	22,0	21,0
Примітки: $\phi$ — концентрація добавок, K - ступінь кристалічності (вих. ПЕ - 54%), $L_{002}$ — висота складки кристалітів (вих. ПЕ - 20,0 нм)				

Бачимо, що при кристалізації полімеру в присутності добавок карбідів кремнію, титану і молібдену, диспергованих з ПЕ, відбувається одночасне підвищення ступеня кристалічності полімеру і висоти складки його кристалітів. Найефективніше збільшення параметрів кристалічної структури ПЕ спостерігається при вмісті 1,0% добавок карбідів у полімері. Підвищення вмісту карбідів трохи знижує ефективність впливу цих часток на кристалічну структуру ПЕ.

За ефектом впливу на кристалічну структуру поліетилену, дисперговані з полімером карбіди розподіляються в такій послідовності: SiC-д > TiC-д >

МоС-д, що корелює зі ступенем щеплення макромолекул ПЕ на поверхні часток добавок і вмістом гель-фракції полімеру (зр. табл. 1 і 2). Отже, максимальне збільшення рівня кристалічності (на 14%) і висоти складки кристалітів (на 4,5 нм) має місце в зразках ПЕ, що містить 1,0% диспергованого SiC-д. Очевидно, дія часток карбідів у якості ініціаторів кристалізації ПЕ реалізується лише у випадку хімічного щеплення макромолекул на поверхні часток добавок. Ініціатори кристалізації сприяють утворенню термодинамічно зрівноваженої і досконалої кристалічної структури полімеру. Потрібно також врахувати, що дисперговані частки карбідів можуть бути сумірними з висотою складки кристалітів ПЕ. Це в значній мірі повинно впливати на кінетику і термодинаміку кристалізації полімеру і його надмолекулярну структуру. Підвищення в полімері вмісту гель-фракції (зшитих макромолекул), що локалізуються в аморфних областях ПЕ, повинно затруднювати кристалізацію термопластичного матеріалу, що і спостерігається при збільшенні концентрації карбідів у полімері (табл. 1, 2). Порівнюючи дані табл. 2 і результати табл. 3 роботи [8], можна побачити, що дисперговані з ПЕ карбіди Si, Ti, Mo не поступаються за ефективністю модифікування кристалічної структури полімеру в порівнянні з нанорозмірними частками тих же карбідів.

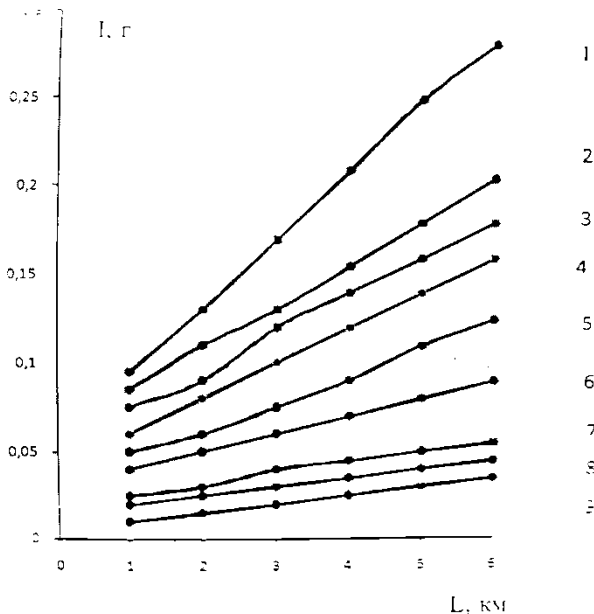


Рис. 1. Залежність зносостійкості ПЕВП від шляху тертя при вмісті карбідів: вих. ПЕ (1), МоС-д (2, 6), TiC-д (3,7), SiC-д (4, 8), SiC-н (5, 9), Зоб.% (2, 3, 4, 5), 7об.% (6, 7, 8, 9).

Становить інтерес вплив твердості (рис. 2 роботи [9]) композиційних матеріалів на основі ПЕВП, що містять карбіди, на їх зносостійкість. На наявність такого зв'язку між зносостійкістю і твердістю для деяких полімерів вказувалося раніше [14, 15]. Виходячи із значень

твердості досліджуваних зразків поліетилену, була визначена зносостійкість матеріалів з добавками карбідів.

Бачимо (рис. 1), що зносостійкість досліджуваних матеріалів значно підвищується при введенні в полімер карбідів. Це явище відбувається як при малих, так і значних концентраціях добавок неорганічної природи. Причому, чим вища концентрація карбідів у полімері, тим їх зношуваність менша.

Очевидно, підвищенню зносостійкості поліетилену при введенні малих концентрацій (до 1,0 об.%) карбідів сприяє виключно збільшення рівня кристалічності, висоти складки кристалітів полімеру і, як наслідок, підвищення їх твердості. При вмісті в полімері більше 1,0 об.% карбідів, не дивлячись на деяке зменшення їх рівня кристалічності і досконалості кристалітів, зносостійкість матеріалів продовжує зростати. Введення в поліетилен 7,0 об.% карбідів приводить до мінімального зношення матеріалів при стиранні їх по сталі.

Характерна зміна зношеності ПЕВП з добавками карбідів різноманітної природи в залежності від їх концентрації. На рис. 2а показане фіксоване вагове зношення зразків ПЕВП після 6 км шляху тертя по сталюму диску. Присутність в поліетилені високої щільності карбідів супроводжується при стиранні по сталюму диску зниженням зношення матеріалів при вмісті у них вказаних добавок всього 0,2-1,0 об.%, значніше для SiC. Вищі концентрації в полімері вже в меншій мірі впливають на зношення композиційних термопластичних матеріалів. Коефіцієнт тертя цих матеріалів має таку ж залежність від вмісту високодисперсних добавок карбідів. Для переведення вихідного ПЕВП в антифрикційні матеріали (коефіцієнт тертя по сталі має бути менше 0,3) достатньо присутності в полімері до 1,0 об.% карбідів (рис. 2б). Бачимо також, що зносостійкість композиційних матеріалів підвищується, а коефіцієнт тертя знижується в ряді добавок: MoC-д < TiC-д < SiC-д < 8iC-н. При 6 км шляху тертя вказані параметри змінюються відповідно в 3-7 і 2-5 разів.

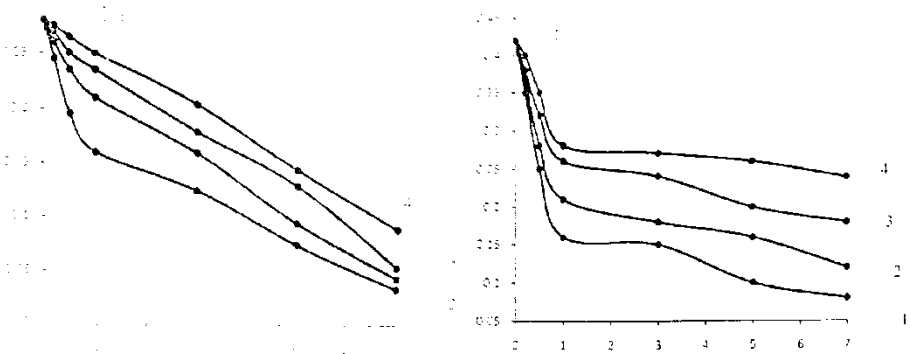


Рис. 2. Залежність зношення (а) і коефіцієнта тертя (б) ПЕВП від вмісту ( $\varphi$ ) добавок: SiC-н (1), SiC-д (2), TiC-д (3), MoC-д (4).

Відомо [14, 15], що в залежності від складу композиційних полімерних матеріалів змінюється характер зношення цих матеріалів, який, у свою чергу, залежить від відношення таких простіших фізико-механічних характеристик, як коефіцієнт тертя і твердість. Раніше було показано [15], що є два основні види зношення полімерних матеріалів: абразивний і втомлюваний. Абразивне зношення здійснюється в результаті мікрорізання поверхні матеріалу. При цьому відділення часток полімерного матеріалу відбувається за один або кілька актів деформування поверхні. Втомлюване зношення відбувається за рахунок багаторазового деформування поверхні матеріалу виступами контртіла. При оцінюванні характеру зношення за виглядом поверхні полімерного матеріалу після стирання абразивне зношення проявляється у вигляді смуг, паралельних напрямку тертя. Втомлювальне зношення дає картини еластичних зламів і смуг, перпендикулярних напрямку руху. У даному випадку для всіх зразків поліетилену, що містять карбіди, характер зношуваності був абразивний.

Таким чином, вплив добавок карбідів на зношення ПЕВП добре узгоджується із змінами в структурі полімеру, міцністю і коефіцієнтом тертя матеріалів. Високодисперсні частки карбідів здійснюють помітний вплив на зміни молекулярної і надмолекулярної структури лінійного ПЕ. Особливо потрібно відзначити можливість хімічної взаємодії на межі розділу ПЕВП - карбіди при введенні добавок у полімер внаслідок механохімічних процесів [2].

Така взаємодія була помічена раніше [7-9, 11-13] для лінійного ПЕ, що містить дисперсні добавки сажі, діоксидів титану, кремнію, дисульфиду молібдену. Механізм впливу хімічної взаємодії ПЕВП з карбідами на фрикційні якості композиційних матеріалів пояснюється наступним чином. Щеплення макромолекул на твердій поверхні карбідів супроводжується сприятливими умовами кристалізації ПЕВП, що призводить до підвищення твердості термопластичних матеріалів [9] і в результаті до позитивної зміни його зносостійкості та коефіцієнту тертя. Практично мінімальне зношення і коефіцієнт тертя полімерних матеріалів відповідають максимальному підвищенню їх твердості.

Враховуючи важливість міцного зв'язку на межі розділу, полімер - неорганічна добавка при створенні полімерних композиційних матеріалів, результати цієї роботи належить використовувати при розробці антифрикційних матеріалів на основі термопластів, що кристалізуються. Найефективнішою зміною структури термопластичних матеріалів при спільному диспергуванні компонентів є утворення "монолітних композитів". Такі гібридні нанокомпозити мають унікальні якості.

#### **Інформаційні джерела:**

1. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наукова думка, 1980. -264с.

2. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978. - 384с.
3. Платз Н.А., Прокопенко В.В, Каргин В.А. Полимеризация некоторых мономеров при диспергировании неорганических веществ // Высокомолекулярные соединения. -1959. -№11. - С.1713-1720.
4. Каргин В.А., Платз Н.А. О химической прививке на кристаллических поверхностях//Высокомолекулярные соединения. -1959. - №2. - С.330-331.
5. Бутягин П.Ю., Берлин А.А., Калмансон А.Е., Блюменфельд Л.А. Об образовании макрорадикалов при механической деструкции застеклованных полимеров // Высокомолекулярные соединения. -1959. -№6. -С. 865-868.
6. Милинчук В.К., Клишпонт Е.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. -264 с.
7. Каргин В.А., Платз Н.А., Журавлева В.Г., Шibaев В.П. О структуре и свойствах продукта совместного диспергирования полиэтилена и сажи // Высокомолекулярные соединения. -1961. -№4. -С.650-654.
8. Гордиенко В.П., Касперский А.В., Ковалева Г.Н. Структура и физико-механические свойства композиционных материалов на основе линейного полиэтилена и наноразмерных карбидов // Пластические массы. -2014. -№9-10. -С.7-10.
9. Гордиенко В.П., Мустяца О.Н., Ковалева Г.Н. Влияние совместного диспергирования полиэтилена и карбидов на структуру и физико-механические свойства композиционных материалов // Пластические массы. -2015. -№5-6. С.3-6.
10. Аронов М.Н. Лабораторная эксцентриковая вибротельница // Приборы и техника эксперимента. -1959. -№1. -С. 153-154.
11. Акутин М.С., Озеров Г.М., Каргин В.А. О механизме взаимодействия структурообразователей с кристаллическими полимерами. // Пластические массы. - 1966. - № Д2. -С.32-33.
12. Гордиенко В.П., Мустяца О. Н., Сальников В.Г. Влияние дисперсности частиц неорганической добавки на структуру и свойства линейного полиэтилена // Пластические массы. -2007. -№12. -С.11-13.
13. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. Позитивное влияние агрессивных факторов на структуру и свойства термопластичных материалов, содержащих высокодисперсные добавки неорганической природы // Пластические массы. - 2010. -№5. -С.25-32.
14. Ратнер С.Б., Фарберова И.И., Радюкевич О.В., Лурье Е.Г. Связь износа с другими механическими свойствами пластмасс // Пластические массы. -1963. - №7. -С.38-42.
15. Фарберова И.И., Ратнер С.Б. Влияние наполнения и пластификации на износостойкость пластмасс // Пластические массы. - 1967. - №4. - С.68-71.