

УДК 678.742

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ, НАПОЛНЕННЫХ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМИ КЛАСТЕРАМИ СИНТЕТИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Е. П. БУЛДЫК¹⁺, М. М. РЕВЯКО¹, В. А. СТРУК², О. М. КАСПЕРОВИЧ¹, А. А. СКАСКЕВИЧ²¹ Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, 220630 г. Минск, Беларусь² Гродненский государственный университет, ул. Ожешко 22, 230023 г. Гродно, Беларусь

Обсуждаются результаты физико-механических и трибологических исследований композиционных материалов на основе полиолефинов, содержащих ультрадисперсные наполнители. Изучены закономерности влияния содержания ультрадисперсных кластеров синтетического углерода на свойства композиционных материалов. Оптимизирован состав композиций по критериям прочности и интенсивности изнашивания образцов.

Введение. Все более широкое применение находят наполненные композиции, где в качестве полимерной основы используются кристаллизующиеся полимеры. Этот класс наполненных полимеров наименее изучен, а результаты экспериментальных исследований, в отличие от других классов наполненных полимеров, не обобщены. Одним из наиболее эффективных способов модификации является введение в полимеры твердых высокодисперсных наполнителей [1, 2]. Особый интерес как наполнитель вызывает высокодисперсный графит. В этом случае получают композиции со специфическим комплексом физико-механических и триботехнических свойств, тесно взаимосвязанных со структурой материала.

Наполнители при разных концентрациях могут по-разному влиять на структуру полимеров. 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, чем сферолиты надмолекулярных образований. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителей (до 40%) приводит к тому, что процесс образования более совершенных надмолекулярных структур становится еще более затруднительным. Это обусловлено тем, что при больших концентрациях наполнителей полимер, в основном, находится в виде тонких прослоек между частями [3, 4].

Целью данной исследовательской работы яв-

лялось изучение свойств композиций на основе полиолефинов (ПО), модифицированных высокодисперсным графитом.

Методика эксперимента. В эксперименте использовались ПО: полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки 277-03 (ГОСТ 16338-85), полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 16204-020 (ГОСТ 16337-85), полипропилен (ПП) марки 2102 (ТУ 6-05-1756-78). В качестве модификаторов исходных ПО применяли синтетический углерод – ультрадисперсные алмазы (УДА) с удельной поверхностью $300 \pm 30 \text{ м}^2/\text{г}$ с размером частиц первичных микрокристаллов 4–8 нм. Частицы УДА имеют округлую изометрическую форму без выраженной кристаллической огранки и фрактальную структуру агрегатов.

Для сравнения использовали наполнители: оксид алюминия (Al_2O_3) и диоксид титана (TiO_2).

Полиолефиновые композиции готовили методом механического смешения исходных ПО с наполнителями. Образцы для испытаний получали методом литья под давлением. Содержание наполнителей в композициях варьировали в пределах от 0,01 до 1,00 мас.%.

В ходе эксперимента прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве определяли на универсальной разрывной машине типа Р-0,5. Испытания проводили на стандартных образцах: в форме лопаток длиной 120 ± 1 мм и толщиной $2 \pm 0,2$ мм.

В качестве образцов для испытаний на абра-

+ Автор, с которым следует вести переписку.

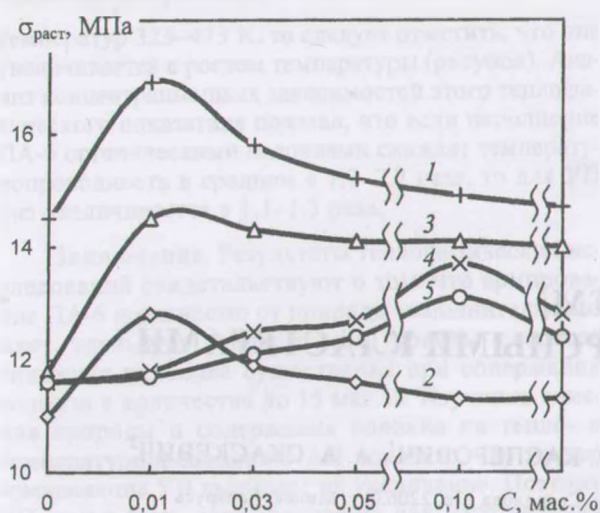


Рис. 1. Влияние концентрации наполнителя на прочность при растяжении: 1 – ПП + графит; 2 – ПЭНД + графит; 3 – ПЭВД + графит; 4 – ПЭВД + Al₂O₃; 5 – ПЭВД + TiO₂

живный износ (истираемость) использовали цилиндры с диаметром $10 \pm 0,4$ мм и высотой 10–12 мм. Применяли машину марки МПИ-1 при нагрузке 19,6 Н.

Для испытаний на водопоглощение и маслостойкость применяли образцы в форме дисков с диаметром 50 ± 1 мм и толщиной $3 \pm 0,2$ мм. При определении водопоглощения испытания проводили в течение 24 ± 1 ч, маслостойкости – 7 сут. В исследовании применяли масло индустриальное И-30. Промежуточные измерения массы образцов производили каждые 12 ч.

Результаты и их обсуждение. Полученные 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 [5].

Из рис. 1 видно, что максимальным значением прочности обладают композиции, содержащие графит в количестве 0,01% и композиции с добавками Al₂O₃ и TiO₂ в количестве 0,10%.

При дальнейшем увеличении концентрации вводимого модификатора на величинах механических характеристик начинают все сильнее сказываться

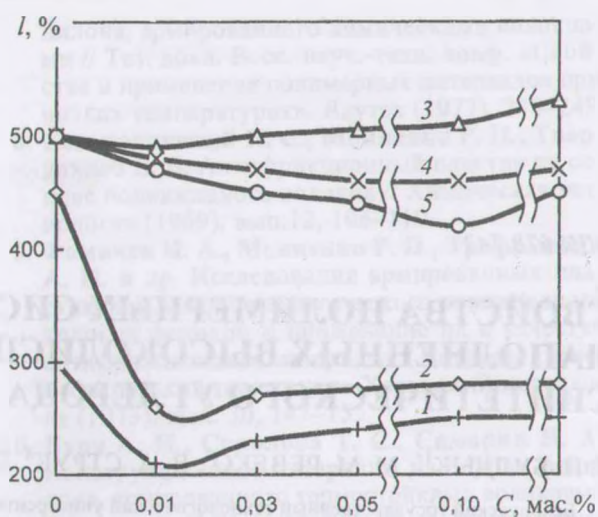


Рис. 2. Влияние концентрации наполнителя на относительное удлинение при разрыве: 1 – ПП + графит; 2 – ПЭНД + графит; 3 – ПЭВД + графит; 4 – ПЭВД + Al₂O₃; 5 – ПЭВД + TiO₂

ваться 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. После достижения минимального значения удлинение при разрыве начинает возрастать (рис. 2).

Первоначально небольшое снижение относительного удлинения связано с тем, что упрочнение полимера (до достижения оптимума) сопровождается увеличением размера кристаллов. Образование более крупных кристаллов приводит к снижению длины проходных цепей в неупорядоченных участках, уменьшению гибкости этих цепей. Поэтому наряду с увеличением прочности происходит некоторое снижение относительного удлинения при разрыве. Дальнейшее увеличение удлинения при концентрации графита более 0,01%, а Al₂O₃ и TiO₂ более 0,10% связано с тем, что вводимый наполнитель распределяется между надмолекулярными структурными образованиями, облегчая перемещение агрегатов макромолекул, делая материал более эластичным.

Были также исследованы некоторые эксплуа-

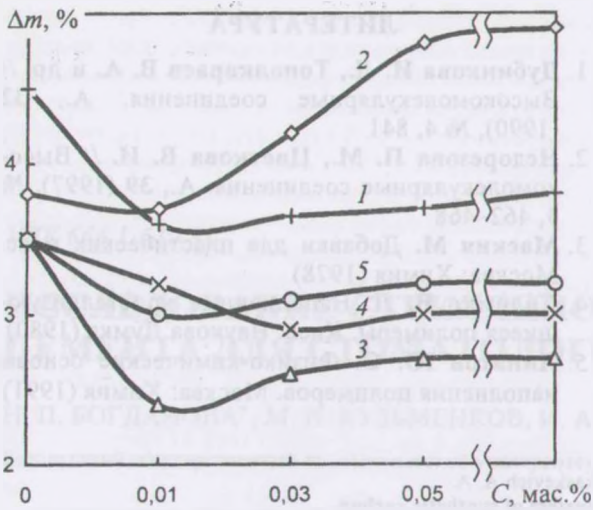


Рис. 3. Изменение абразивных свойств композиций при введении наполнителей: 1 — ПП + графит; 2 — ПЭНД + графит; 3 — ПЭВД + графит; 4 — ПЭВД + Al_2O_3 ; 5 — ПЭВД + TiO_2

тационные свойства полученных композиций. Видно, что введение высокодисперсных наполнителей в ПО влияет на абразивную стойкость исследуемых композиций (рис. 3).

При введении наполнителя, выступающего в роли ИЗС, образуется более совершенная и прочная структура. Это влечет увеличение абразивной стойкости композиций. Оптимальным значением износостойкости обладают образцы, содержащие 0,01% графита и 0,10% оксидов металлов. Абразивную стойкость и сопротивление износу наполненных композиций определяют твердость наполнителя, адгезионная прочность и относительная доля наполнителя.

Оценивая результаты измерения водопоглощения образцов, представленных в таблице, можно сделать вывод, что введение наполнителя ока-

Зависимость водопоглощения композиций от концентрации УДА

Концентрация, мас.%	ПП + графит	ПЭНД + графит	ПЭВД + графит	ПЭВД + Al_2O_3	ПЭВД + TiO_2
0	1,6	0,9	1,2	1,2	1,2
0,01	1,3	0,7	1,3	1,6	1,1
0,03	0,9	0,6	1,3	1,7	1,0
0,05	0,8	0,4	1,5	1,8	1,0
0,10	0,8	0,3	1,7	1,6	0,9
1,00	0,8	0,3	1,7	1,6	1,0

Примечание. Водопоглощение оценивали приращением массы образцов в мг

зывает не существенное влияние на водопоглощение композиций (приращение массы не более 1 мг). Надо полагать вследствие того, что адсорбционное взаимодействие полимера с наполнителем сильнее взаимодействия с водой, и молекулы воды практически не адсорбируются на поверхности полимера.

Кинетика маслостойкости исследуемых образцов представлена на рис. 4.

В отличие от воды, адсорбция масла поверхностью полимера более значительна. Это можно объяснить тем, что адсорбционное взаимодействие полимера с маслом сильнее, чем с водой. Анализ графических зависимостей показывает, что минимальным предельным значением маслостойкости обладают композиции с 0,01% графита и 0,10% оксидов. Но колебания маслостойкости в зависимости от концентрации наполнителя незначительные (0,2–0,4%).

Заключение. Таким образом, на основании полученных данных можно считать оптимальной композицией с точки зрения улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств состав: ПО+0,01% графита. При этой концентрации наполнителя наблюдается наибольшее повышение прочности при растяжении и увеличение износо-

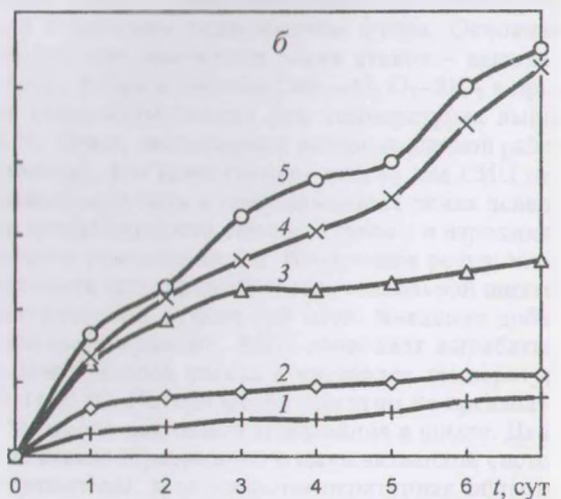
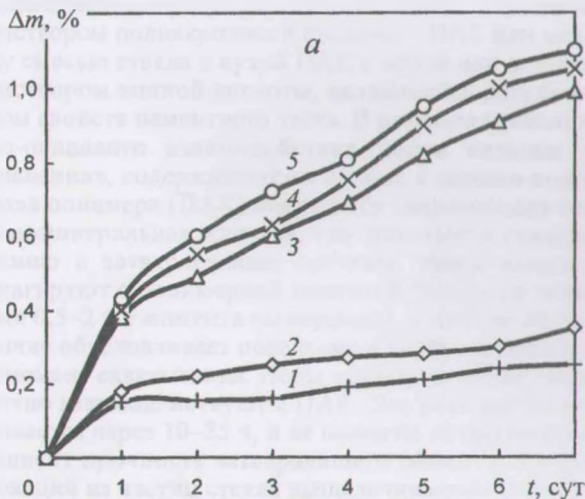


Рис. 4. Зависимость маслостойкости композиций от содержания наполнителя и времени выдержки: 1 — ПП + графит; 2 — ПЭНД + графит; 3 — ПЭВД + графит; 4 — ПЭВД + Al_2O_3 ; 5 — ПЭВД + TiO_2 . Концентрация УДА: а — 0%; б — 0,01%

стойкости композиций. Улучшение характеристик связано с тем, что в таких количествах наполнитель выступает в роли ИЗС, он концентрируется в кристаллической фазе полимера, приводя к его упрочнению.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

$\sigma_{\text{раст}}$ – прочность при растяжении; УДА – ультрадисперсные алмазы; C – концентрация УДА; l – относительное удлинение при разрыве; t – время выдержки; Δm – приращение массы.

Buldyk E. P., Revyako M. M., Struk V. A., Kasperovich O. M., Skaskevich A. A.

Properties of the polymer systems filled with ultradispersed clusters of synthetic carbon.

The results of physical-mechanical and tribological investigations of composite materials on the base of polyolefines with ultradispersed fillers are considered. The effect of ultradispersed clusters of synthetic carbon on properties of the composite materials has been studied. The composition of the materials has been optimized taking into account strength and wear resistance of the samples.

Поступила в редакцию 14.10.97.

© Е. П. Булдык, М. М. Ревяко, В. А. Струк, О. М. Касперович, А. А. Скаскевич, 1998.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дубинкова И. Л., Тополкараев В. А. и др. // Высокомолекулярные соединения. А., 32 (1990), № 4, 841
2. Недорезова П. М., Цветкова В. И. // Высокомолекулярные соединения. А., 39 (1997), № 3, 462–468
3. Маския М. Добавки для пластических масс. Москва: Химия (1978)
4. Соломко В. Л. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наукова Думка (1980)
5. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. Москва: Химия (1991)

