

678
С42
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 678.027.3:678.073:666.481

СКАСКЕВИЧ Александр Александрович

**СТРУКТУРА И ТЕХНОЛОГИЯ МАЛОНАПОЛНЕННЫХ
МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
КОНСТРУКЦИОННЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОКЛАСТЕРАМИ**

**05.17.06 – Технология и переработка пластических
масс, эластомеров и композитов**

**Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Минск 2000

Работа выполнена в Гродненском государственном университете им.
Янки Купалы

Научный руководитель:

доктор технических наук,
профессор **Струк В.А.**

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор **Пинчук Л.С.**

кандидат технических наук,
доцент **Полуянович В.Я.**

Опонирующая организация:

**Федеральное государственное
унитарное предприятие НИИ
синтетического каучука им. С.В.
Лебедева
(г. Санкт-Петербург, Россия)**

Защита состоится «27» декабря 2000г. в 14.00 часов на
заседании совета по защите диссертаций Д.02.08.04 в Белорусском
государственном технологическом университете по адресу:
220630, г.Минск, ул. Свердлова, 13а, тел. 227-73-50

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского
государственного технологического университета

Автореферат разослан 24 ноября 2000г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций



В.Б. Снопков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

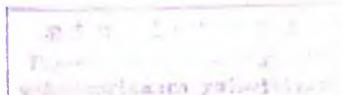
Актуальность темы диссертации. Развитие машиностроения, адекватного современным требованиям по эксплуатационному ресурсу, безопасности, эргономическим показателям и дизайну, базируется на достижениях материаловедения, обуславливающих реализацию конструкторских и технических решений. Наиболее плодотворным подходом к созданию новых машиностроительных материалов на основе полимерных материалов является модифицирование базового компонента функциональными добавками различного состава и механизма действия. Особый интерес представляют собой модификаторы комплексного действия, обеспечивающие реализацию синергического эффекта одновременного улучшения основных служебных характеристик полимерного композита – прочностных, триботехнических, теплофизических и др. К этому типу модификаторов относят компоненты высокой и ультравысокой дисперсности, так называемые наномодификаторы, которые имеют кластерное строение и размеры единичных агрегатов, соизмеримые с молекулярными и надмолекулярными образованиями в полимерной матрице. Например, современная методология создания композитов, на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), модифицированного нанокластерами, базируется на экспериментально установленном факте активного влияния их химического состава и особенностей электронного строения на структуру и свойства граничных слоев, формирующихся под действием силового поля частиц модификатора. Очевидно, что механизм действия и величина синергического эффекта будет определяться особенностями состава и тонкого строения нанокластеров, а также составом и строением полимерной матрицы.

Наиболее широко используемыми в настоящее время наномодификаторами являются керамики различного состава, полученные диспергированием природных или синтезом новых материалов. Содержание ультракерамических модификаторов, обеспечивающее технически значимый эффект в композициях с ПТФЭ, составляет от 2 до 10 мас.%.

В последние годы повышенный интерес материаловедов сосредоточен на ультрадисперсных углеродных продуктах детонационного синтеза. Особый фазовый состав углеродсодержащих материалов, включающий все аллотропические модификации, в сочетании со специфическим строением моночастиц и кластерных агрегатов предполагает реализацию значительного модифицирующего эффекта при сверхмалых степенях наполнения полимерного материала, составляющих 0,001 – 1 мас.%.

Полученные результаты дополняют представления о процессах формирования композиционных материалов, содержащих высокодисперсные

197ap



модификаторы, в частности о механизме модифицирующего действия сверхмалых добавок нанокластеров углерода в термопластичных полимерных матрицах.

Связь работы с крупными научными программами, темами.

Диссертационная работа выполнена в рамках задания ГНП «Материал» (1995-2000г.) и задания «Исследование строения и модифицирующих свойств высокодисперсных кластеров синтетического углерода в термопластичных связующих» межвузовской программы «Машиностроение» (1998-2000г.). Отдельные фрагменты работы выполнены в соответствии с аспирантским грантом Министерства образования Республики Беларусь (№ ГА 1 – 00).

Цель и задачи исследования состояли в установлении механизма модифицирующего действия углеродных нанокластеров в конструкционных термопластах различного строения и создании малонаполненных машиностроительных материалов для конструкций машин и механизмов различного функционального назначения.

В ходе реализации поставленной цели были рассмотрены следующие основные задачи:

- исследование особенностей состава и строения углеродных продуктов детонационного синтеза;
- исследование физико-химических и технологических аспектов модифицирования термопластичных полимеров малыми добавками углеродных нанокластеров;
- разработка малонаполненных машиностроительных материалов с содержанием модификатора 0,001 – 1,0мас.% для функциональных узлов машин и механизмов.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования является технология малонаполненных композиционных материалов, модифицированных углеродными нанокластерами детонационного синтеза.

Предметом исследования являются технологические аспекты формирования и трансформации структуры композитов на основе термопластов, термоэластопластов и их смесей, наполненных малыми добавками углеродных нанокластеров (0,001 – 1,0 мас.%).

Гипотеза исследований состоит в возможности слабых электрических полей, формируемых нескомпенсированной электронной плотностью приповерхностных слоев углеродных нанокластеров, оказывать ориентирующее влияние в граничном слое макромолекул, приводящее к упорядочению аморфной области и увеличению количества надмолекулярных образований в термопластичной матрице.

Методология и методы проведенного исследования. При выполнении работы использованы современные методы исследования структуры и свойств полимеров и наполненных композитов в т.ч., ИК- и

ЭПР-спектроскопия, рентгеноструктурный и дифференциально-термический анализы, оптическая, растровая электронная и атомная силовая микроскопия, а также традиционные методы определения основных физико-механических, триботехнических, теплофизических, адгезионных, реологических и др. характеристик.

Научная новизна и значимость полученных результатов состоит в установленном механизме комплексного модифицирующего действия углеродных нанокластеров детонационного синтеза в композиционных материалах на основе конструкционных термопластов класса полиолефинов, полиамидов и их смесей, основанном на формировании в объеме композита пространственной сетки лабильных физических связей между активными центрами полимерных молекул и нанокластеров, обеспечивающем реализацию синергического эффекта увеличения прочностных, триботехнических, теплофизических и других функциональных характеристик материалов при содержании модификатора в пределах 0,001 – 1,0 мас.%.

Практическая (экономическая, социальная) полезность работы заключается в:

- разработанных машиностроительных материалах на основе конструкционных полиамидов и полиолефинов, а также их смесей, модифицированных малыми добавками ультрадисперсных кластеров углерода, с повышенной прочностью, термостойкостью, износостойкостью и адгезионной прочностью соединений с металлами;
- разработанной технологии изготовления и переработки малонаполненных полимерных композитов, содержащих углеродные нанокластеры;
- опытно-промышленной проверке и внедрении изделий из новых материалов в конструкциях автомобильных амортизаторов, карданных валов большегрузных автомобилей.

Выполненные разработки позволят повысить ресурс работы комплектующих карданных валов, и автомобильных амортизаторов, изготавливаемых из термопластичных полимерных материалов.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- технология формирования и переработки малонаполненных полимерных материалов, основанная на впервые установленном эффекте ориентационного влияния нанокластеров углеродных продуктов детонационного синтеза в аморфной фазе полимерной матрицы посредством формирования сетки физических узлов сшивки;
- синергический эффект комплексного повышения основных эксплуатационных характеристик термопластов класса полиамидов и полиолефинов, достигаемый при введении в состав термопластичных матриц малых добавок наномодификаторов;

- составы композиционных полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Личный вклад соискателя заключается в формулировании основных направлений, постановке задач, разработке методологии, проведении экспериментов и обобщении их результатов, а также в написании рукописей следующих печатных работ (нумерация по списку работ, приведенных в автореферате), посвященных изучению особенностей структуры наномодификаторов [1,6,9,10] и малонаполненных полимерных материалов, модифицированных высокодисперсными кластерами [3,4,19], а также различным свойствам нанокompозитов [5,8,11-17,21-23]. В остальных публикациях личный вклад соискателя связан с обсуждением полученных результатов и совместном формулировании выводов [2,7,8,18,20,24-28].

Апробация результатов диссертации состоялась на научно-технических конференциях в т.ч.:

- Республиканские научные конференции студентов и аспирантов “Физика конденсированных сред” V, VI, VII, VIII (г. Гродно 1997, 1998, 1999, 2000 гг.);
- Международные научно-технические конференции «Поликом-98», «Поликом-2000» (г. Гомель 1998, 2000 гг.);
- Научно-техническая конференция «Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии» (г. Гродно 1998 г.);
- Международная научно-техническая конференция «Славполиком-99» (г. Киев 1999 г.);
- Международная научно-техническая конференция «Машиностроение и техносфера на рубеже XXI века» (г. Севастополь 1999 г.);
- World polymer congress IUPAC MACRO 2000, (Warsaw, 2000).

Опубликованность результатов. Основные результаты исследований и разработок опубликованы в 28 печатных работах, включающих 6 статей в научных журналах, 4 статьи в сборниках и 18 тезисов докладов на конференциях. Подана заявка на патент РБ №А20000456 от 13.05.2000 г.

Общее количество опубликованных материалов составляет 70 страниц.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 154 наименования, и приложения. Изложена на 128 страницах, содержит 30 иллюстраций на 18 страницах, 11 таблиц на 9 страницах и приложение на 13 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит характеристику работы и краткое описание основных положений.

Глава 1 посвящена критическому анализу современных представлений о механизме модифицирующего действия наполнителей различного состава, строения и дисперсности в композиционных материалах на основе полимерных связующих.

Для модифицирования термопластичных полимерных связующих используют материалы неорганического и органического происхождения – стекловолокна, металлы и их оксиды, углеродные материалы, измельченные горные породы, древесные частицы и др. дисперсностью от 10-100 мкм до 2-3 мм. Традиционно, содержание твердофазного наполнителя в полимерной матрице не превышает 30-50 мас%, что позволяет сохранить основные технологические показатели наполненных композитов, прежде всего, достаточно низкую вязкость расплава, обеспечивающую возможность их переработки общепринятыми методами – литьем под давлением, экструзией, вакуум-пневмоформованием и др. Академиком Ениколоповым Н.С. и сотрудниками были разработаны высоконаполненные композиционные материалы – норпласты, содержащие до 80-90 % минеральных наполнителей, преимущественно измельченных горных пород. Однако, для переработки норпластов необходимо специальное технологическое оборудование с высокими параметрами давления впрыска, что существенно снижает эффективность их применения в машиностроении.

Все большее применение находят наполнители ультравысокой дисперсности, получаемые специальными методами синтеза: термолитом металлосодержащих соединений в защитной среде, детонационным синтезом, вакуумным распылением и плазменным диспергированием. Применение коллоидных металлов и их оксидов обусловлено не только повышением физико-механических характеристик полимера, но реализацией эффекта нецепной стабилизации термоокислительного старения полимерной матрицы. Высокая эффективность ультрадисперсных наполнителей типа сиалонов и керамик в композитах на основе ПТФЭ показана Виноградовым А.В. и Охлопковой А.А.. В фундаментальной работе Охлопковой А.А. выдвинута гипотеза о преобладающем влиянии нескомпенсированной электронной плотности наполнителя кластерного строения на ориентационные эффекты граничных слоев макромолекул, обеспечивающие формирование структуры с большей степенью упорядочения по сравнению с композитами, наполненными традиционными дисперсными наполнителями. Исследования последних лет, проводимые в различных научных центрах, подтверждают плодотворность данной гипотезы. Необходима экспериментальная проверка

эффективности модифицирующего действия нанокластеров различного строения в полимерных связующих.

Углеродные нанокластеры детонационного синтеза являются специфическим веществом, содержащим не только различные структурные модификации углерода – графито-, алмазо- и сажеподобную, но и имеющим размеры, сравнимые с размерами молекул, высокую активность поверхностных слоев единичных частиц и нанокластеров, обусловленную их специфическим строением. Исходя из вышеизложенного, была сформулирована цель и задачи исследования.

Вторая глава диссертационной работы посвящена разработке методики исследования физико-химических явлений, протекающих в процессе создания композиционных материалов, наполненных углеродными нанокластерами детонационного синтеза и эксплуатации изделий из них в узлах трения и конструкциях машин и механизмов. Для модифицирования полимерных термопластичных связующих использовали продукт детонационного синтеза бризантных веществ, получаемый при отрицательном кислородном балансе – углеродную шихту – ультрадисперсный алмазосодержащий графит (УДАГ). Некоторые характеристики шихты приведены в табл. 1.

Таблица 1
Сравнительные характеристики некоторых типов углеродных модификаторов

№ п/п.	Характеристика	Показатель для модификатора			
		Графит коллоидный	Углеграфитовые волокна	Технический углерод (ТУ)	Углеродная шихта (УДАГ)
1.	Удельный вес, г/см ³	2,7	3,3	2,6	3,2
2.	Дисперсность, мкм	1-10	20-100	0,1-0,5	0,03-0,05
3.	Форма частиц (метод АСМ)	пластинчатая	нитевидная	сферическая	сферическая
4.	Удельная поверхность, м ² /г	-	-	100	300±30
5.	Содержание кристаллической фракции, %	90	-	-	60-75

Композиционные материалы с различным содержанием модификатора перерабатывали методом литья под давлением на шнековом термопластавтомате при режимах, рекомендованных для переработки базового термопластичного материала.

Исследование фазового состава и строения модификаторов и композиционных материалов проводили методом рентгеноструктурного анализа на установке ДРОН 2.0. Изменения молекулярного состава и строения композиционных малонаполненных материалов оценивали методом ИК-спектроскопии. Надмолекулярную структуру композитов, топографию и морфологию нанокластеров, поверхностей трения и разрушения исследовали с помощью оптической, электронной растровой и атомной силовой микроскопии. Молекулярную подвижность в композиционных материалах изучали методом ЭПР-спектроскопии. Теплофизические характеристики модификаторов и композиционных материалов изучали методом дифференциально-термического анализа.

Влияние малых добавок высокодисперсных модификаторов на служебные характеристики конструкционных термопластов оценивали, исследуя физико-механические, триботехнические и реологические характеристики, а также стойкость к растрескиванию под нагрузкой и стойкость к термоокислительному старению.

Обработку экспериментальных данных проводили методом математической статистики с использованием специальных программ.

Третья глава диссертационной работы содержит результаты исследования влияния особенностей строения углеродных нанокластеров на структуру и свойства полимерных материалов на основе термопластов. Исследовано тонкое строение ультрадисперсных углеродных порошков. Согласно литературным данным предполагалось преимущественно кластерное строение частиц УДАГ. Методом атомной силовой микроскопии показано, что углеродная шихта представляет собой механическую смесь кластерных агрегатов различного размера от 30-50 нм до 1500 нм. Размеры кластеров определяются технологией синтеза и практически не зависят от способа обработки. Суспензии углеродных продуктов в воде и нефтяном масле имеют близкие размеры кластерных агрегатов. Вероятно, существование частиц с меньшими размерами (5-7 нм) энергетически невыгодно, в связи с чем, происходит агрегирование единичных частиц в наиболее крупные кластеры.

Детонационный синтез углеродных кластеров осуществляется при отрицательном кислородном балансе, что создает предпосылки для незавершенности процесса карбонизации и графитизации, а также образования углеродных фрагментов с некомпенсированной электронной плотностью. Рентгеноструктурный анализ шихты свидетельствует о наличии

в ее составе алмазо-, графито- и сажеподобной модификаций углерода. Учитывая, что число атомов углерода в частицах нанокластеров с размером 5-7 нм соизмеримо с числом поверхностных атомов, следует предположить, что строение поверхностного слоя наночастиц определяет их модифицирующее действие в полимерных композитах. Данные ИК-спектроскопических исследований свидетельствуют о наличии в составе шихты органической компоненты, являющейся радикальными продуктами детонационного синтеза. В области ИК-спектра $700 - 1200 \text{ см}^{-1}$ и $2800 - 3300 \text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы поглощения, которые могут быть отнесены к ароматическим и оксидным соединениям. Термическая обработка шихты на воздухе при 673 К в течение часа приводит к значительному снижению интенсивности данных полос. Данное предположение подтверждают результаты ДТА-анализа. На термограммах шихты отчетливо наблюдается экзотермический эффект в области температур 500-800 К, относящийся к последовательным процессам термического окисления и деструкции органической компоненты и некристаллической фазы углерода. Термограммы модельных навесок коллоидного графита и ультрадисперсных алмазов не содержат низкотемпературных экзотермических эффектов в области температур 613-743 К и 800-1000 К.

Проведенные исследования подтверждают предположение о высокой поверхностной активности детонационных углеродных нанокластеров, в частности, в реакциях присоединения с передачей \bar{e} . В пользу этого свидетельствуют результаты ЭПР-спектроскопии углеродной шихты. Исследования показывают наличие у шихты собственного ЭПР-спектра, который при диффузионной обработке парами парамагнитного зонда (ПМЗ) стабильного нитроксильного радикала трансформируется в вырожденный триплет. Очевидно, собственные радикальные продукты шихты взаимодействуют со стабильными радикалами ПМЗ с образованием нового продукта. Активность частиц шихты сохраняется в течение длительного времени после синтеза (2-3 года), что свидетельствует о существовании на поверхности нанокластера устойчивой локализованной электронной плотности, подобной стабильному радикалу. Высокотемпературная обработка шихты концентрированной азотной кислотой приводит к окислению некристаллических фракций, однако, оставшаяся алмазоподобная фракция сохраняет собственный ЭПР-спектр, характеризующий наличие свободных валентных электронов. Таким образом, проведенные исследования позволяют характеризовать углеродные нанокластеры детонационного синтеза, как образования сложного строения, имеющие поверхностный слой с активными фрагментами, обладающими свободными валентными электронами. Такое строение частиц предполагает их повышенную активность в полимерных композициях на основе термопластов.

Рентгеноструктурные исследования свидетельствуют о влиянии малых добавок углеродных нанокластеров (0,001 – 1,0 мас.%) на структурное упорядочение композитов на термопластичной основе. Так, степень кристалличности, рассчитанная по отношению площадей огибающих аморфные гало $2\theta = 16-28^\circ$, заметно увеличивается при введении в состав полимерной матрицы малых добавок наномодификатора (табл. 2). Размеры кристаллических образований при этом изменяются незначительно, что свидетельствует об ориентационном влиянии нанокластеров на укладку полимерных макромолекул. Характерным является факт, что эффект увеличения степени кристалличности проявляется при очень малом содержании модификатора и практически не зависит от его содержания в области концентраций 0,01 – 0,05 мас.%. Очевидно, существует некоторая пороговая концентрация нанокластеров, обеспечивающая переход всех макромолекул в ориентированное состояние, подобное состоянию граничного слоя,

Таблица 2
Влияние содержания УДАГ на степень кристалличности полиолефинов

Материал	Содержание УДАГ, %			
	0	0,01	0,05	0,1
ПЭВД	60	73	70	67
ПП	80	85	87	85
СЭВА116	23	35	37	35

превышение которой не вызывает дополнительного эффекта упорядочения. Расчеты, сделанные из предположения, что ориентирующее действие нанокластеров распространяется на расстояние, равное двум молекулярным слоям, показывают, что для перехода всей матрицы в состояние, подобное состоянию граничных ориентированных слоев, достаточно содержание модификатора в пределах 0,05–0,1 мас.%. Учитывая наличие в частицах некомпенсированных валентных электронов можно предположить, что ориентирующий эффект по типу слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий распространяется на большее расстояние. Поэтому значимый модифицирующий эффект должен наблюдаться при содержании модификатора 0,001 – 0,01 мас.%.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают активное ориентационное влияние углеродных нанокластеров на строение полимерных связующих. В результате исследования полос поглощения, характерных для новых химических связей, в композитах не установлено. Наблюдается перераспределение оптической плотности полос поглощения в области ИК-

спектра 1378 и 720 см^{-1} , характерных для кристаллических модификаций полиолефинов.

В четвертой главе диссертационной работы исследованы физико-химические аспекты модифицирующего действия углеродных нанокластеров детонационного синтеза в композиционных материалах на основе конструкционных термопластов. Малонаполненные композиты на базе полиолефинов (ПЭНД, ПЭВД, ПП, СЭВА) и полиамидов (ПА-6, ПА-11) характеризуются повышенными физико-механическими показателями при содержании модификатора в пределах 0,01 – 0,05 мас.%. Одновременно, увеличивается прочность при одноосном растяжении (рис.1), модуль упругости, твердость по Шору А модифицированных термопластов. Превышение некоторого оптимального содержания наномодификатора (0,3 – 1,0 мас.%) приводит к снижению деформационно-прочностных показателей полимеров, однако, они превосходят аналогичные показатели базовых термопластов. При этом малонаполненные композиты сохраняют значения показателя текучести расплава (ПТР), достаточные для их переработки в изделия методом литья под давлением и экструзии. На зависимостях ПТР от содержания модификатора в области концентраций 0,01

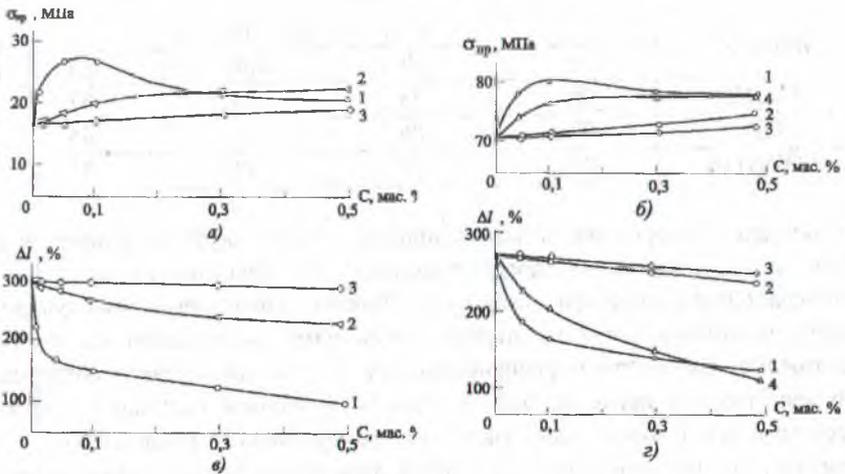


Рис. 1 Зависимость предела прочности (а, в) и относительного удлинения (б, г) при одноосном растяжении от содержания наполнителя для композиций на основе ПЭНД (а,б) и ПА6 (в,г)

1 – композиция, модифицированная УДАГ; 2 – SiO_2 ; 3 – ТУ; 4 – КМ

– 0,05 мас.%. проявляется экстремум, совпадающий с экстремальным изменением прочностных показателей композитов. Увеличение давления экструзии, температуры, кратности переработки сохраняет более низкие

значения ПТР по сравнению с базовыми связующими. Вероятной причиной данного эффекта является формирование в объеме полимерной матрицы пространственной сетки лабильных физических связей, обуславливающих изменения сегментальной подвижности макромолекул и степени их упорядочения. Подтверждением данному предположению служат результаты ЭПР-спектроскопических исследований малонаполненных композиционных материалов. Расчет показателя времени корреляции τ_c стабильного нитроксильного радикала свидетельствует о существовании на зависимостях $\tau_c = f(c)$ экстремума в области концентраций УДАГ 0,01 – 0,1 мас.% (табл. 3). Положение экстремума практически не зависит от типа связующего (ПЭНД, ПЭВД, ПП, СЭВА), что подтверждает возможность формирования адсорбционных связей по месту активных центров макромолекул полимерной матрицы и активных фрагментов периферии нанокластерных частиц.

Формирующиеся связи в объеме композиционных материалов качественно изменяют механизм адгезионного взаимодействия на границе раздела «композит – металлический субстрат». Прочность адгезионного взаимодействия покрытий на подложках из металлов (Cu, Fe, Al)

Таблица 3

Время корреляции ПМЗ в модифицированных полимерах

№	Образец	$\tau_{эф}, 10^{-10} \text{ с}$
1	ПЭНД	19
2	ПЭНД + 0,01 УДАГ	21
3	ПЭНД + 0,05 УДАГ	23
4	ПЭНД + 0,1 УДАГ	25
5	ПЭНД + 0,5 УДАГ	23
6	ПП	47
7	ПП + 0,01 УДАГ	57
8	ПП + 0,03 УДАГ	60
9	ПП + 0,05 УДАГ	60
10	ПП + 0,1 УДАГ	60
11	ПП + 0,5 УДАГ	60
12	ПА6	230
13	ПА6 + 0,005 УДАГ	300
14	ПА6 + 0,01 УДАГ	280
14	ПА6 + 0,03 УДАГ	260
15	ПА6 + 0,05 УДАГ	230
16	ПА6 + 0,1 УДАГ	240

увеличивается на 20 – 300 % в зависимости от состава полимерной матрицы. Наибольший эффект характерен для материалов на основе

термоэластопластов: сополимера этилена и винилацетата марок СЭВА 113, 116, 117 и дивинилстирольного термоэластопласта марки ДСТ-30.

С увеличением эластичности полимерной матрицы упрочняющий эффект усиливается. Высокие значения адгезионной прочности модифицированных покрытий, как на активных (Cu, Fe) так и на неактивных (Al) подложках подтверждают высказанную гипотезу о формировании в объеме композита адсорбционных связей на границе раздела «нанокластер-полимерная матрица». В пользу механизма модифицирующего действия углеродных нанокластеров, основанного на образовании адсорбционных физических связей, свидетельствуют результаты исследований процесса набухания композитов в полярных и неполярных средах, а также триботехнические исследования. Износостойкость малонаполненных термопластов при трении по абразивному полотну существенно повышается по сравнению с базовыми материалами (рис. 2). При этом изменяется характер топографии поверхностей трения. Высотные характеристики поперечных волн на поверхности трения скольжения, свойственные адгезионному механизму изнашивания, уменьшаются при введении нанокластеров, и при дальнейшем трении они превращаются в неориентированные образования. На поверхностях трения образцов после абразивных испытаний также отмечено отсутствие поперечных волн типа волн Шалломаха и формирование рельефа, характерного для абразивного

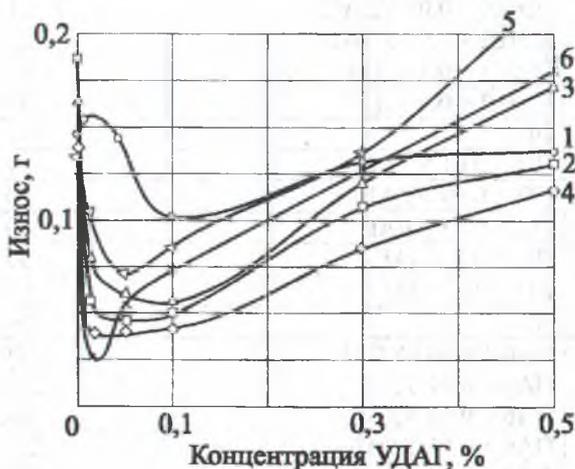


Рис. 2 Зависимость абразивного износа полимеров от содержания модификатора в полимерной матрице.

1 – СЭВА 11708-1250; 2 – СЭВА 11306-075; 3 – СЭВА11607-040; 4 – ПЭВД 158; 5 – ПЭНД 277-03; 6 – ПП 2102

изнашивания высоконаполненных сшитых композитов.

Важным показателем, характеризующим эксплуатационные характеристики машиностроительных материалов, является их стабильность в течение длительной эксплуатации под статической нагрузкой. Установлено, что устойчивость к растрескиванию под нагрузкой малонаполненных композиций на основе ПЭНД увеличивается соответственно с 12 ч до 24 ч и зависит от содержания нанокластеров в полимерном материале. Оптимальным содержанием модификатора является концентрация 0,1 мас. %.

Углеродные нанокластеры являются эффективным модификатором полимерных смесей типа «термопласт – термопласт», «термопласт – термоэластопласт». Введение модификатора в композиционные материалы ПА6 – ПЭНД и ПА6 – ДСТ-30 повышает не только их физико-механические характеристики, но и совместимость составляющих компонентов. Вероятной причиной является активное адгезионное взаимодействие наномодификаторов на границе раздела полимерных фаз.

Наличие нескомпенсированных валентных электронов на внешней оболочке нанокластеров позволяет предположить их активное участие в окислительно-восстановительных процессах старения полимерной матрицы. Установлен эффект синергического действия антиоксидантов класса производных гетероциклических тионов в смеси с углеродными нанокластерами, а также смеси нанокластеров металлов и углерода. При введении в полиамид синергических смесей реализуется не только эффект упрочнения полимерной матрицы, но и повышения стойкости к воздействию термоокислительных сред. Так, высокое значение разрушающего напряжения при одноосном растяжении модифицированных композитов сохраняется и после экспозиции в течение 500 ч для материалов на основе полиамида, в то время как базовое связующее теряет более 70 % прочности после 100 ч экспозиции.

Пятая глава диссертационной работы содержит результаты опытно-промышленной проверки разработанных малонаполненных материалов с наномодификаторами.

Разработаны составы композиционных материалов с повышенной стойкостью к растрескиванию под нагрузкой, абразивной стойкостью, стойкостью к воздействию термоокислительных сред. Технологические процессы изготовления и переработки малонаполненных композитов базируются на технологии базовых связующих, что позволяет использовать традиционное технологическое оборудование.

Разработаны рецептуры композиционных материалов для изготовления деталей автомобильных амортизаторов и карданных валов из малонаполненных композитов. Изготовлены опытно-промышленные партии изделий и проведена их эксплуатационная проверка в дорожных условиях.

Применение ультрадисперсных модификаторов позволяет использовать для изготовления деталей автомобильных амортизаторов промышленно выпускаемые в республике полимеры взамен дорогостоящих импортных аналогов. Долговечность кожуха автомобильного амортизатора рассчитанная по показателю стойкости к растрескиванию под нагрузкой, увеличивается не менее чем в 2 раза. При выпуске кожухов 500 тыс. шт. в год это позволит экономить более 7 млн. рублей.

Введение нанокластеров углерода обеспечивает высокие служебные характеристики композиционных материалов на основе регенерированного сырья, не уступающие первичному. Это позволяет при сохранении традиционной технологии рециклинга выпускать полноценные машиностроительные материалы на основе регенерата и обеспечивает экономно не менее 200 тыс. рублей на тонну материала (цены на 01.09.2000г.). Разработана нормативная документация для выпуска композиционных материалов и изделий из них (технические условия и технологические регламенты).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлен механизм модифицирующего действия нанокластеров углерода детонационного синтеза в конструкционных термопластах и их смесях, основанный на явлении образования лабильных физических связей адсорбционного типа между активными центрами полимерных макромолекул и активными фрагментами поверхностного слоя нанокластеров, обуславливающий эффект изменения комплекса физико-механических, теплофизических, адгезионных и триботехнических характеристик [1-6,13,14,18,26].

2. Установлен эффект аномального изменения показателя текучести расплава композитов при содержании модификатора 0,001 – 0,05 мас.%, обусловленный изменением молекулярной подвижности вследствие образования межмолекулярных физических связей. Эффект увеличения вязкости расплава сохраняется при повышении температуры переработки, давления, кратности циклов переработки. При содержании нанокластеров свыше 0,5 – 1,0 мас.% вязкость расплава композита уменьшается, однако, превышает значение вязкости исходного связующего [11,15,16,21].

3. Установлен эффект синергического антиокислительного действия углеродных нанокластеров в сочетании с нанокластерами металлов и антиоксидантами серусодержащих гетероциклических соединений. Наличие в частицах нанокластеров нескомпенсированных связей при содержании 0,001 – 0,1 мас.% приводит к пассивации молекулярных фрагментов и активных

функциональных групп, участвующих в реакциях присоединения кислорода [19].

4. Установлены концентрационные зависимости структурных и эксплуатационных характеристик малонаполненных композитов, модифицированных углеродными нанокластерами [9,10,23,27]. Показано, что нанокластеры при содержании 0,01 – 0,1 мас.% обеспечивают упорядочение аморфной составляющей и увеличение степени кристалличности композиционного материала вследствие формирования пространственной сетки лабильных адсорбционных межмолекулярных связей на границе раздела фаз нанокластер – полимерная матрица. С увеличением содержания нанокластеров до 0,5–1,0 мас.% формируются преимущественно внутримолекулярные связи и агрегаты модификатора, снижающие деформационно-прочностные характеристики и стойкость к термоокислительному старению на воздухе [22].

5. Установлено увеличение износостойкости композитов, содержащих 0,01 – 0,05 мас.% нанокластеров, обусловленное изменением механизма адгезионного взаимодействия в зоне фрикционного контакта вследствие формирования межмолекулярных физических связей в объеме материала [7,12,20,28].

6. Разработаны машиностроительные материалы на основе конструкционных термопластов, термоэластопластов и их смесей, модифицированных нанокластерами детонационного углерода [8,17,24,25,29]. Проведена опытно-промышленная проверка изделий из композиционных материалов в узлах трения и конструкциях автомобильных амортизаторов, карданных валов. Разработана нормативная документация, регламентирующая применение новых материалов в машиностроении (технические условия, технологические регламенты).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Струк В.А., Скаскевич А.А., Ревяко М.М. Ультрадисперсные кластеры синтетического углерода как активный модификатор полимерных материалов // Доклады НАН Беларуси. – 1999. – Т.43, №5. – С. 119-121.
2. Свойства полимерных систем, наполненных высокодисперсными кластерами синтетического углерода / Е.П. Булдык, М.М. Ревяко, А.А. Скаскевич и др. // Материалы, технологии, инструменты. – 1998. – №3. – С. 41-44.
3. Исследование свойств полиолефинов, модифицированных углеродными наполнителями / Е.П. Булдык, О.М. Касперович, А.А. Скаскевич и др. // Материалы, технологии, инструменты. – 1999. – №3. – С. 64-66.

4. Структура и триботехнические свойства углероднаполненного полиэтилена / А.А. Скаскевич, В.А. Струк, Е.В. Овчинников, В.И. Кравченко // Трение и износ. – 1999. – Т.21, №1. – С. 52-58.
5. Скаскевич А.А. Особенности применения ультрадисперсных частиц в качестве активных модификаторов полимерных материалов // Вестник ГрГУ. Серия 2 – 1999. – №2. – С.62-67.
6. Скаскевич А.А., Струк В.А., Холодилов О.В. Механизм модифицирующего действия ультрадисперсных кластеров синтетического углерода // Материалы, технологии, инструменты. – 2000. – Т. 5, №2. – С. 47-51.
7. Струк В.А., Скаскевич А.А., Овчинников Е.В., Беляй А.И. Триботехнические характеристики термопластов, наполненных ультрадисперсными кластерами синтетического углерода // III Белорусский семинар по сканирующей зондовой микроскопии: Сб. докл. / ОИР НАН Б. – Гродно, 1998. – С.61-62.
8. Struk V.A., Skaskevich A.A., Kravchenko V.I. Tribotechnical materials because of thermoplastics, modified bu ultra dispersibilities clasters of carbon // VII th International sumposium: Tribological problems in exposed friction systems / The High Tatras, 1999. – p. 149-154.
9. Струк В.А., Скаскевич А.А. Ультрадисперсные кластеры синтетического углерода – новый тип полимерных модификаторов // III науч.-техн. конф. «Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии»: Тез. докл. / ОИР НАН Б. – Гродно, 1998. – С. 193.
- 10.Струк В.А., Скаскевич А.А. Ультрадисперсные модификаторы полимерных материалов // Междун. науч.-техн. конф. «Поликом-98»: Тез. докл. / НАН Б, ИММС, Инфотрибо. – Гомель, 1998. – С. 198-199.
- 11.Скаскевич А.А., Зверев Д.Н. Адгезионные и реологические характеристики термопластов, модифицированных кластерами углерода // V Республ. науч. конф. студ. и аспиr. по ФКС: Тез. докл. / ГрГУ. – Гродно, 1997. – С. 158.
- 12.Скаскевич А.А., Зверев Д.Н. Триботехнические характеристики термопластов, модифицированных кластерами углерода // V Республ. науч. конф. студ. и аспиr. по ФКС: Тез. докл. / ГрГУ. – Гродно, 1997. – С. 159.
- 13.Скаскевич А.А. Физико-механические свойства термопластов и термоэластопластов, модифицированных ультрадисперсными кластерами углерода // VI Республ. науч. конф. студ. и аспиr. по ФКС: Тез. докл. / ГрГУ. – Гродно, 1998. – С. 187.
- 14.Скаскевич А.А., Кулак Ю.С. Прочностные характеристики малонаполненных композиционных материалов, модифицированных

- высокодисперсными частицами // VII Республ. науч. конф. студ. и аспирантов по ФКС: Тез. докл. / ГрГУ. – Гродно, 1999. – С. 231-232.
15. Скаскевич А.А., Новикова В.В. Реология малонаполненных композиционных материалов, модифицированных высокодисперсными частицами оксида кремния // VII Республ. науч. конф. студ. и аспирантов по ФКС: Тез. докл. / ГрГУ. – Гродно, 1999. – С. 232-233.
 16. Скаскевич А.А., Новикова В.В. Реологические свойства полимерных смесей на базе полиолефинов, модифицированных ультрадисперсными наполнителями // VIII Республ. науч. конф. студ. и аспирантов по ФКС: Тез. докл. / ГрГУ. – Гродно, 2000. – С. 291-292.
 17. Скаскевич А.А., Осирко И.Н. Комплексное модифицирование полиамида-6 // VIII Республ. науч. конф. студ. и аспирантов по ФКС: Тез. докл. / ГрГУ. – Гродно, 2000. – С. 293-294.
 18. Овчинников Е.В., Струк В.А., Скаскевич А.А., Ларин И.Ю. Геомодификаторы для термопластичных полимерных материалов // IV науч.-техн. конф. «Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов»: Тез. докл. / ОПР НАН Б. – Гродно, 2000. – С. 80.
 19. Струк В.А., Скаскевич А.А. Полимерные малонаполненные композиты с зарядовыми нанокластерами // Междун. науч.-техн. конф. «Поликом-2000»: Тез. докл. / НАН Б, ИММС, Инфотрибо. – Гомель, 2000. – С. 60-61.
 20. Структура и триботехнические свойства углеродсодержащего полиэтилена / В.А. Струк, А.А. Скаскевич, В.И. Кравченко и др. // Темат. сб. «Современные материалы, оборудование и технологии упрочнения и восстановления деталей машин». – Новополоцк, 1999. – С. 113-114.
 21. Струк В.А., Скаскевич А.А. Реологические свойства термопластов и термоэластопластов, модифицированных малыми добавками высокодисперсных наполнителей // Междунар. семинар-выставка «Современные материалы, технологии, оборудование и инструменты в машиностроении»: Тез. докл. / АТМ Украины. – Киев, 1999. – С. 128-129.
 22. Струк В.А., Скаскевич А.А. Адгезионные свойства термопластов и термоэластопластов, модифицированных малыми добавками высокодисперсных наполнителей // Междунар. конф.-выставка СЛАВПОЛИКОМ-99: Тез. докл. / АТМ Украины. – Киев, 1999. – С. 179-180.
 23. Струк В.А., Скаскевич А.А. Влияние малых добавок ультрадисперсных кластеров углерода на прочностные характеристики термопластичных материалов // Сб. тр. VI Междунар. науч.-техн. конф. «Машиностроение и техносфера на рубеже XXI века» / ДонГТУ. – Донецк, 1999. – С. 74-76.
 24. Композиционные триботехнические материалы на базе модифицированного термопласта / В.А. Струк, Е.В. Овчинников, А.А.

- Скаскевич // Междунар. симпоз. «О природе трения твердых тел»: Тез. докл. / НАН Б, ИММС, Инфотрибо. – Гомель, 1999. – С. 49-50.
25. Композиционные материалы на базе термопластичных полимеров и геомодификаторов / Е.В. Овчинников, В.А. Струк, А.А. Скаскевич, И.Ю. Ларин // Сб. тр. междунар. конгр. ПРОТЕК-2000 / МГТУ. – Москва, 2000. – С. 343.
26. X-ray investigations of polymers modified by ultradispersic carbon additives / V.A. Liopo, V.A. Struk, V. Krupich, L.V. Mihaylova, A.A. Skaskevich // World polymer congress IUPAC MACRO 2000 / Warsaw University of Technology. – Warsaw, 2000. – p. 578.
27. Ультрадисперсные модификаторы для термопластичных полимеров / В.А. Струк, Е.В. Овчинников, А.А. Скаскевич и др. // Матер. междунар. науч.-техн. конф. “Проблемы и пути реализации научно-технического потенциала военно-промышленного комплекса” / АТМ Украины. – Киев, 2000. – С. 170-171.
28. Струк В.А., Овчинников Е.В., Скаскевич А.А. Триботехнические свойства тонких пленок фторсодержащих олигомеров // Матер. 15-й ежегодной междунар. науч.-техн. конф. ТЕХНОЛОГИЯ-2000 / АТМ Украины. – Киев, 2000. – С. 233-234.
29. Заявка на патент Республики Беларусь №А20000456 от 13.05.2000 г. Композиция на основе полиолефинов с повышенными прочностными свойствами. Струк В.А., Скаскевич А.А., Кравченко В.И.



РЭЗЬЮМЕ

СКАСКЕВІЧ Аляксандр Аляксандравіч

СТРУКТУРА І ТЭХНАЛОГІЯ МАЛАНАПОЎНЕННЫХ МАШЫНАБУДАЎНІЧЫХ МАТЭРЫЯЛАЎ НА АСНОВЕ КАНСТРУКЦЫЙНЫХ ТЭРМАПЛАСТАЎ, МАДЫФІКАВАННЫХ ВУГЛЯРОДНЫМІ НАНАКЛАСТЭРАМІ

ВУГЛЯРОДНЫЯ НАНАКЛАСТЭРЫ, МАЛАНАПОЎНЕННЫЯ КАМПАЗИТЫ, СТРУКТУРА, ТЭХНАЛАГІЧНЫЯ УЛАСЦІВАСЦІ, ЛАБІЛЬНЫЯ ФІЗІЧНЫЯ СУВЯЗІ

Аб'ектам даследвання з'яўляецца тэхналогія маланапоўненых кампазіцыйных матэрыялаў, мадыфікаваных вугляроднымі нанакластэрамі дэтанакцыйнага сінтэзу.

Мэта работы – усталяванне механізма мадыфікуючага дзеяння нанакластэраў вуглярода ў канструкцыйных тэрмапластах рознай будовы і стварэнне маланапоўненых машынабудаваных матэрыялаў для канструкцый машын і механізмаў рознага функцыянальнага прызначэння.

Паказана, што пры мадыфікаванні тэрмапластаў (ПЭНЦ, ПЭВЦ, ПП, ПА6, ПА11), тэрмаэластапластаў (СЭВА, ДСТ-30) і іх сумесяў малымі дабаўкамі 0,001 – 1,0 мас.%) нанакластэраў вуглярода дэтанакцыйнага сінтэзу з памерамі 30-50 нм і плошчай удзельнай паверхні $300 \pm 30 \text{ м}^2/\text{г}$ рэалізуецца сінергічны эфект павелічэння трываласных (30 – 60 %), адгезійных (50 – 300 %), трыбэтэхнічных (1,5 – 2 раза) характэрыстык, абумоўлены змяненнем структуры кампазіта.

Устаноўлена, што галоўным фактарам, вызначаючым структурныя змяненні, з'яўляецца наяўнасць наначасціц з некампенсаванымі электронамі, прыводзячых да упарадкавання аморфнай фазы кампазіта, змянення ступені крышталічнасці і фарміравання прасторавай сеткі лабільных фізічных сувязяў адсарбцыйнага тыпа. Даследаваны уплыў тэхналагічных параметраў вырабу (тэмпература, ціск, кратнасць перапрацоўкі, час экспазіцыі пры тэрмаакісленні) на уласцівасці кампазіцыйных матэрыялаў. Распрацаваны аптымальныя тэхналагічныя працэсы вырабу і перапрацоўкі маланапоўненых кампазітаў з вугляроднымі нанакластэрамі. Вынікі даследванняў выкарыстоўваюцца ў машынабудаванні.

РЕЗЮМЕ

СКАСКЕВИЧ Александр Александрович

**СТРУКТУРА И ТЕХНОЛОГИЯ МАЛОНАПОЛНЕННЫХ
МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
КОНСТРУКЦИОННЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОКЛАСТЕРАМИ**

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОКЛАСТЕРЫ, МАЛОНАПОЛНЕННЫЕ КОМПОЗИТЫ,
СТРУКТУРА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ЛАБИЛЬНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВЯЗИ

Объектом исследования является технология малонаполненных композиционных материалов, модифицированных углеродными нанокластерами детонационного синтеза.

Цель работы – установление механизма модифицирующего действия нанокластеров углерода в конструкционных термопластах различного строения и создание малонаполненных машиностроительных материалов для конструкций машин и механизмов различного функционального назначения.

Показано, что при модифицировании термопластов (ПЭНД, ПЭВД, ПП, ПА6, ПА11), термоэластопластов (СЭВА, ДСТ-30) и их смесей малыми добавками (0,001 – 1,0 мас.%) нанокластеров углеродных продуктов детонационного синтеза с размерами 10 – 50 нм и удельной поверхностью 300 ± 30 м²/г реализуется синергический эффект увеличения прочностных (30 – 90 %), адгезионных (50 – 300 %), триботехнических (1,5 – 2 раза) характеристик, обусловленный изменением структуры композита.

Установлено, что главным фактором, определяющим структурные изменения, является наличие наночастиц с нескомпенсированными электронами, приводящих к упорядочению аморфной фазы композита, изменению степени кристалличности и формированию пространственной сетки лабильных физических связей адсорбционного типа. Исследовано влияние технологических параметров изготовления (температуры, давления, кратности переработки, времени экспозиции при термоокислении) на свойства композиционных материалов. Разработаны оптимальные технологические процессы изготовления и переработки малонаполненных композитов с углеродными нанокластерами. Результаты исследований используются в машиностроении.

SUMMARY

SKASKEVICH Aleksandr Aleksandrovich

THE STRUCTURE AND TECHNOLOGY SMALL FILLED MACHINE-BUILDING MATERIAL ON BASE OF CONSTRUCTIVE THERMOPLASTICS, MODIFIED BY CARBON NANOCLUSTERS

CARBON NANOCLUSTERS, SMALL FILLED COMPOSITES, STRUCTURE, TECHNOLOGICAL CHARACTERISTICS, LABIAL PHYSICAL RELATIONSHIPS

The subject of study is technology of small filled composite materials, modified by carbon nanoclusters of detonation syntheses.

The purpose of investigation is a determination of the mechanism of modifying action a nanoclusters of carbon at the different construction thermoplastics and creation small filled machine-building materials for produce of machines and mechanisms for different functionality.

It was shown, the modifying of the thermoplastics (PEHD, PELD, PP, PA6, PA11), thermoelasticplastics (SEV, DST-30) and their blends by small additives (0,001 - 1,0 mas.%) of carbon nanoclusters of detonation syntheses with sizes 30 - 50 nm and specific surface $300 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ realise a synergetic effect of increasing strength (30 - 60 %), adhesive (50 - 300 %), wear (1,5 - 2 times) features, stipulated by changing a composite structure.

It was installed, the main factor, defining change structure, is presence the nanoparticles with not compensate relationships, bringing it to sequencing an amorphous phase of composite, changing the degrees crystallinity and forming a spatial net of labial physical relationships of adsorption type. Explored influence of technological parameters of fabrication (temperatures, pressures, number of process, time of exposures under thermooxidation) on characteristics composition material. The influence of technological parameters of process (temperatures, pressures, number of process, time of exposures under thermooxidation) on characteristics of composites was explored. The optimum technological processes of produce and process of small filled composites with the carbon nanoclusters were designed. The results of studies are used in machine building.

Подписано в печать 22.11.2000.
Формат 60×84/16. Бумага офсетная № 1.
Печать офсетная. Гарнитура Школьная.
Усл.печ.л. 1,10.
Тираж 100 экз. Заказ 348

Гродненский государственный университет
имени Янки Купалы.
ЛВ №96 от 02.12.97 г.
Ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно

Отпечатано на технике издательского отдела Гродненского
государственного университета имени Янки Купалы.
ЛП № 111 от 29.12.97 г.
Ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно