

УДК 544.777+620.3]:661.665 –047.37
DOI 10.31494/2412-9208-2019-1-3-23-30

SCIENTIFIC AND EXPERIMENTAL STUDY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYMER- CARBIDE NANOSYSTEMS IN MATERIAL SCIENCE

НАУКОВО-ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИВЧЕННЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНО-КАРБІДНИХ НАНОСИСТЕМ У МАТЕРІАЛОЗНАВСТВІ

Valerii HORDIENKO,
doctor of chemical sciences,
professor

Russian academy of sciences

Anatolii KASPERSKIY,
doctor of pedagogical sciences,
professor

Валерій ГОРДІЄНКО,
доктор хімічних наук, професор

Російська академія наук

Анатолій КАСПЕРСЬКИЙ,
доктор педагогічних наук, професор

1kftm1@ukr.net

Oleksandr KUCHMENKO,
candidate of pedagogical sciences,
senior teacher

AKuchmenko1@gmail.com

Yurii NEMCHENKO,
candidate of pedagogical sciences,
associate professor

Олександр КУЧМЕНКО,
кандидат педагогічних наук,
старший викладач

Юрій НЕМЧЕНКО,
кандидат педагогічних наук, доцент

1kftm1@ukr.net

*National pedagogical Dragomanov
university
9 Pirogov St.,
Kyiv, 01601*

Pavlo MYKYTENKO,
candidate of pedagogical sciences,
associate professor

*Bogomolets National Medical
University*

✉ 13 T. Shevchenko blvd,
Kyiv, 01601

*Національний педагогічний
університет
імені М.П. Драгоманова
вул. Пирогова, 9, м. Київ, 01601*

Павло МИКИТЕНКО,
кандидат педагогічних наук, доцент

*Національний медичний
університет імені
О.О. Богомольця*

✉ бул. Тараса Шевченка, 13,
м. Київ, 01601

*Original manuscript received: October 04, 2019
Revised manuscript accepted: December 12, 2019*

ABSTRACT

Intensive use of polymeric materials, especially those in the structure of which there are inorganic nanoscale fillers, necessitates a systematic study of their physical and

chemical properties. Due to the availability of raw materials, easy modification of the structure and properties, the most common polymer used in electrical, radio engineering, chemical industries, engineering and medicine is polyethylene, one of the classes of thermoplastics. However, polyonephiles have certain usage limitations as materials for structural purpose due to physical characteristics, such as hardness, solidity, durability and heat resistance. The insertion of nanoscale inorganic additives during the modification process contributes to the appearance of the spatial structure of the matrix in the polymer.

The most effective modification methods are the process of rolling and vibration grinding of thermoplastic systems. The hardness and forming properties of linear polyethylene (PE) PE + (SiC, TiC, MoC) systems obtained by general dispersion are investigated. High-density powdered polyethylene (medium-viscosity molecular weight $9.5 \cdot 10^4$ and crystallinity degree of 54 %) and filler nanoparticles of 3-10 mk size with the specific surface area of $<20 \text{ m}^2$) were used for the production of samples. The admixture of carbides was 0.2-7.0 %.

After the dispersion of the PE and the carbides, the efficient grafting of polymer macromolecules to the surface of the carbide particles with the formation of mesh structures is observed, which leads to the presence of gel-fraction in composite materials. The value of the available gel fraction is below the number of grafted polymer. The maximum number of grafted polymer ($D=36$ % and the gel fraction $G=31$ %) is observed for PE with 7 % particulate silicon carbide. At the same time, the crystallization of the polymer in the presence of additives of silicon carbides, titanium and molybdenum, dispersed from PE, there is a simultaneous increase in the crystallinity degree of the polymer and the height of its crystallites folds. The most effective increase in the parameters of the PE crystal structure is observed at a content of 1.0% of carbide impurities in the polymer. It can be assumed that such hybrid nanocomposites will have unique properties.

Key words: material science, modification of the structure and material properties, polymers, composite materials, vibration grinding of thermoplastic systems, nano-filled polymers.

Вступ. Матеріалознавство є однією із фахово-формуваньних дисциплін учителів технологій. Це зумовлене тим, що будь-який технологічний процес пов'язаний із знанням структури матеріалу, а модифікація його властивостей – із зміною структури під дією модифікуючих факторів. В умовах необхідності збереження природних ресурсів важливе місце займають заміники деревини, будівельних матеріалів у побутових виробках, які підлягають легкій переробці, мають широкі конструювальні можливості та легко модифікуються. Такими матеріалами є полімери, композиційні матеріали на їх основі та полімерні системи, що піддані впливу різних технологічних факторів.

Інтенсивне використання полімерних матеріалів, особливо таких, у структурі яких є неорганічні нанорозмірні наповнювачі, зумовлює потребу системного вивчення їх фізико-хімічних властивостей. Завдячуючи доступності сировинної бази, легкій модифікації структури та властивостей найбільш поширеним полімером, що використовується у електротехнічній, радіотехнічній, хімічній промисловості, у техніці та медицині, є поліетилен – один із класів термопластів. Цей поліолефін має цілий комплекс цінних властивостей зокрема, низьке значення густини, низький рівень поглинання вологи, газопроникності, високі діелектричні показники та технологічність. Проте як матеріали конструкційного

призначення поліонефіли через фізичні характеристики, зокрема, твердість, міцність, зносостійкість та теплостійкість, мають певну обмеженість у використанні.

Введення нанорозмірних неорганічних добавок у процесі модифікації сприяє появі в полімері просторової структури матриці. Найбільш ефективним способом такої модифікації є вальцювання та вібропомол термопластичних систем (Барамбойм, 1978). Поряд з цим при вібраційному методі Акутін, Озеров, та Каргін (1966), а також Аронов (1959) відмітили появу хімічних прививок на поверхні неорганічних субстратів, що стає можливим при утворенні радикалів у процесі механічної деструкції (Бутягин, Берлин, Калмансон, & Блюменфельд, 1959; Гордієнко, Касперський, & Сальников, 2015).

Методи та методики дослідження. У роботі досліджено твердість та формувальні властивості систем лінійного поліетилену (ПЕ) ПЕ + (SiC, TiC, MoC), одержаних спільним диспергуванням.

Для виготовлення зразків використано порошкоподібний поліетилен високої густини (середньов'язка молекулярна маса $9,5 \cdot 10^4$ і ступінь кристалічності 54 %, та наночастинки наповнювачів розміром 3-10 мк, питомою поверхнею $<20 \text{ м}^2/\text{г}$). Добавка карбідів становила 0,2-7,0 % (об'єм.).

Фрікційні властивості зразків модифікованого ПЕ досліджувалися на машині MU – 1M, де контролем був сталевий диск (твердість по Роквеллу HRA=80). Масові втрати оцінювалися за допомогою мікроскопа МИМ–8М.

Результати та дискусії. У результаті дослідження одержано ряд оригінальних параметрів і характеристик для базових модифікацій з дисперсним карбідом SiC, TiC, MoC, без сумісного диспергування кількості привичок і вміст гель фракцій 2-5 %.

Після спалювання гель фракції при температурі 873 К встановлено, що кількість привитого полімеру зростає з ростом концентрації нанорозмірного карбиду до 33-36 % при використанні 7 % наповнювачів.

При цьому значення наявної геліфракції нижче ніж кількість щепленого полімеру.

Максимальна кількість щепленого полімеру (P=36 % та гель фракції G=31 %) спостерігаються для ПЕ з 7 % дисперсного карборунду.

Після сумісного диспергування ПЕ та карбідів спостерігається ефективне щеплення макромолекул полімеру до поверхні частинок карбиду з утворенням сітчастих структур, що обумовлює наявність геліфракції у композиційних матеріалах (табл. 1).

Як зазначено у таблиці 1 диспергування ПЕ з нанорозмірними частинками SiC створюють системи з більш низьким значеннями P та G в інтервалі досліджуваних концентрацій наповнювача.

Але при вібропомолі ПЕ з присутністю карбідів вище температури плавлення полімеру, очевидно, виникають нові щеплення на поверхні частинок, яка очищається під механічним впливом. Цей процес

посилюється при подальшій термомеханічній дії в розплаві поліетилену з утворенням простої сітки (Аронов, 1959).

У своїх роботах Аронов (1959), Каргін, та Плате (1959) показали, що, незважаючи на хімічну інертність карбідів, можуть виникати хімічні зв'язки з поверхнею твердих частинок.

Тим не менш, стеричний вплив нанорозмірних частинок та каталітичний вплив карбиду на розрив полімерних ланцюгів при термомеханічній дії сприяє формуванню кристалічних областей у наноаповненій карбідами системі полімеру.

У таблиці 1 представлені результати впливу концентрації домішок (φ) карбідів Si, Ti, Mo на кількість прищепленого полімеру (P) і вміст гел-фракції (G) в композиціях після спільного диспергування компонентів.

Таблиця 1

Вплив концентрацій домішок карбідів на структурні зміни в полімері після спільного диспергування компонентів

Параметри структури	Домішки	φ, %		
		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

Видно, що спільне диспергування ПЕ, що містить SiC-н, не дуже впливає на параметри кристалічної структури полімеру. В обох випадках для систем ПЕ – SiC-н ступінь кристалічності і висота складки кристалітів полімеру мають вищі значення в області концентрації добавки карбиду 0,5-1,0 % найбільш ефективно, а при збільшенні вмісту SiC-н до 7 % вказані параметри дещо знижуються, не доходячи до значення вихідних параметрів. Практично SiC-н в диспергованому і недиспергованому з ПЕ стані відіграє роль структурно-активного наповнювача (Гордієнко, Касперський, & Сальников, 2015). Базові дисперсні карбіди Si, Ti і Mo не є такими наповнювачами (табл. 2).

Таблиця 2

Зміна ступенів кристалічності та висоти складки кристалітів у полімерній матриці при збільшенні концентрації карбідів

Параметри структури	Домішки	φ, %		
		1,0	3,0	7,0
K, %	SiC-н	64	63	61
		66	65	62
	SiC-д	56	54	52
		68	66	64
	TiC-д	56	54	52
		67	65	63
	MoC-д	54	53	52

		65	63	60
L ₀₀₂ , нм	SiC-н	23	23	22
		24	24	23
	SiC-д	21,0	20,5	20,0
		24,5	23,0	22,0
	TiC-д	20,5	20,0	19,5
MoC-д	23,0	22,5	21,5	
	20,5	20,0	19,0	
		22,5	22,0	21,0
Примітка: φ – концентрація домішок, К – ступінь кристалічності (вих. ПЕ – 54 %), L ₀₀₂ – висота складки кристалітів (вих. ПЕ – 20,0 нм)				

Користуючись результатами експерименту, представленими в таблицях 1 і 2, можна зробити ряд висновків.

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. Найбільш ефективно збільшення параметрів кристалічної структури ПЕ спостерігається при вмісті 1,0 % домішок карбідів у полімері. Збільшення вмісту карбідів дещо знижує ефективність впливу цих часток на кристалічну структуру поліетилену.

За ефективністю впливу на кристалічну структуру поліетилену диспергування з полімером карбіди розподіляються в такій послідовності:

SiC-д > TiC-д > MoC-д, що корелює зі ступенем щеплення макромолекул ПЕ на поверхні часток добавок і вмістом гель-фракції полімеру (зр. табл. 1 і 2). Так, максимальне збільшення рівня кристалічності (на 14 %) і висоти складки кристалітів (на 4,5 нм) відбувається в зразках ПЕ, що містить 1,0 % диспергованого SiC-д. Напевно, дія часток карбідів якості ініціаторів кристалізації ПЕ реалізується лише у випадку хімічного прищеплення макромолекул на поверхні частинок мінеральних добавок. Ініціатори кристалізації сприяють утворенню термодинамічно зрівноваженої і досконалої кристалічної структури полімеру. Слід також урахувати, 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 утруднювати кристалізацію термопластичного матеріалу, що і спостерігається при збільшенні концентрації карбідів у полімері (табл. 1, 2). Порівнюючи дані, можна побачити, що диспергування з ПЕ карбіди Si, Ti, Mo не менші за модифікаційною кристалічною ефективністю структури полімеру в порівнянні з нанорозмірними частками тих же карбідів.

Зміна молекулярної і кристалічної структури ПЕ, які відбулись при спільному диспергуванні полімеру з карбідами, знайшли також своє відображення в зміні твердості термопластичних матеріалів. При вмісті карбідів до 1,0 % вона різко зростає, особливо для SiC – на 26-28 МПа, що

зумовлене більш високими параметрами кристалічної структури ПЕ (табл. 2). Подальше збільшення вмісту карбідів в полімері до 7 % підвищує значення твердості термопластичних матеріалів на 7-8 МПа, незважаючи на деяке зниження параметрів кристалічної структури ПЕ (табл. 2). Такий ефект, очевидно, пов'язаний з тим, що при підвищенні вмісту карбідів в полімері в збільшенні твердості композиційних матеріалів відчувається вплив наявності зшитих макромолекул, хімічно прищеплених до поверхні високодисперсних часток, які концентруються, в основному, в аморфних ділянках термопласта, який кристалізується. Цей внесок у підвищення твердості термопластичних матеріалів є більш значимим, ніж деяке зниження параметрів кристалічної структури ПЕ, так як пов'язаний з армуючим впливом аморфних областей полімерів, які кристалізуються.

Нами відмічено вплив твердості композиційних матеріалів на основі поліетилену високої густини (ПЕВГ), які містять карбіди, на їх зносостійкість. Чим вища концентрація карбідів у полімері, тим менше їх зношування. Мабуть, підвищенню зносостійкості поліетилену при введенні малих концентрацій (до 1,0 % (об'єм.)) карбідів сприяє виключно збільшення ступеня кристалічності, висоти складки кристалів полімеру і, як наслідок, підвищення їх твердості. При вмісті в полімері більше 1,0 об. % карбідів, незважаючи на деяке зменшення їх ступеня кристалічності і досконалості кристалів, зносостійкість матеріалів продовжує зростати. Введення в поліетилен 7,0 % (об'єм.) карбідів призводить до мінімального зношування матеріалів при стиранні їх по сталі.

Присутність у поліетилені карбідів високої густини супроводжується при стиранні по сталюму диску зниженням зношення матеріалів при вмісті в них вказаних добавок всього 0,2-1,0 % (об'єм.), більш значуще для SiC. Вищі концентрації в полімері вже менше впливають на зношення композиційних термопластичних матеріалів. Коефіцієнт тертя цих матеріалів має таку ж залежність від вмісту високодисперсних домішок карбідів. Для перетворення базового ПЕВГ в антифрикційні матеріали (коефіцієнт тертя по сталі повинен бути менше 0,3) достатньо до 1,0 % (об'єм.) карбідів у полімері. Видно також, що зносостійкість композиційних матеріалів підвищується, а коефіцієнт тертя знижується в ряді домішок: MoC-д < TiC-д < SiC-д < SiC-н при 6 км шляху тертя вказані параметри змінюються відповідно в 3-7 і 2-5 раз.

При оцінці характеру зношення за видом поверхні полімерного матеріалу після стирання абразивне зношення проявляється у вигляді смуг, паралельних напрямку ковзання. Картина зношення відображається в еластичних зломах і смугах, які перпендикулярні напрямку руху.

Вплив домішок карбідів на зношення ПЕВГ добре узгоджується зі змінами в структурі полімеру, твердістю і коефіцієнтом тертя матеріалів. Високодисперсні частки карбідів здійснюють помітний вплив на зміну молекулярної й надмолекулярної структури лінійного ПЕ. Особливо слід відмітити можливість хімічної взаємодії на межі розділу ПЕВГ – карбіди при введенні домішок у полімер внаслідок механохімічних процесів (Барамбойм, 1978). Така взаємодія була помічена раніше Каргин та Плате

(1959) для лінійного ПЕ, який містить дисперсні добавки сажі, діоксидів титану, кремнію, дисульфиду молібдену. Механізм впливу хімічної взаємодії ПЕВГ з карбідами на фрикційні властивості композиційних матеріалів пояснюється наступним чином. Прищеплення макромолекул на твердій поверхні карбідів супроводжується сприятливими умовами кристалізації ПЕВГ, що призводить до підвищення твердості термопластичних матеріалів, його зносостійкості і коефіцієнта тертя. Практично мінімальне зношення і коефіцієнт тертя полімерних матеріалів відповідають максимальному підвищенню їх твердості.

Висновки. Ураховуючи наявність міцного зв'язку на межі розділу полімер – неорганічні домішки в полімерних композиційних матеріалах, результати цієї роботи можна використовувати при розробці антифрикційних матеріалів на основі термопластів, які кристалізуються. Стверджуючи, що найбільш ефективною зміною структури термопластичних матеріалів при спільному диспергуванні компонентів буде утворення «монолітних композитів», яке базуються на утворенні своєрідних «мінерально-органічних сополімерів» (Барамбойм, 1978), можна передбачити, що такі гібридні нанокомпозити матимуть унікальні властивості. Це потребує подальшого більш широкого дослідження інших систем лінійного поліетилену, кристалізованого в присутності домішок карбідів речовин, диспергованих з ПЕ.

Література

1. Акутин М. С. О механизме взаимодействия структурообразователей с кристаллическими полимерами / М. С. Акутин, Г. М. Озеров, В. А. Каргин // Пластические массы. – 1966. – № 12. – С. 32-33.
2. Аронов М. Н. Лабораторная эксцентриковая вибротельница / М. Н. Аронов // Приборы и техника эксперимента. – 1959. – № 1. – С. 153-154.
3. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н. К. Барамбойм. – Москва : Химия, 1978. – 384 с.
4. Бутягин П. Ю. Об образовании макрорадикалов при механической деструкции застеклованных полимеров / П. Ю. Бутягин, А. А. Берлин, А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд // Высокомолекулярные соединения. – 1959. – № 6. – С. 865-868.
5. Гордієнко В. П. Дослідження структури і термомеханічних властивостей термопластів на основі поліетилену з нанорозмірними карбідами / В. П. Гордієнко, А. В. Касперський, В. Г. Сальников // Збірник наукових праць Кам'янець-Подільського національного університету імені Івана Огієнка. Серія «Педагогіка». – Кам'янець-Подільський : Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка, 2015. – Вип. 21. – С. 181-183.
6. Каргин В. А. О химической прививке на кристаллических поверхностях. / В. А. Каргин, Н. А. Плате // Высокомолекулярные соединения. – 1959. – № 2. – С. 330-331.

References

1. Akutin M.S., Ozerov G.M., Kargin V.A. (1966). O mehanizme vzaimodeystviya strukturoobrazovateley s kristallicheskimi polimerami. Plasticheskie massyi. #12. S. 32-33.
2. Aronov M.N. (1959). Laboratornaya eksstentrikovaya vibromelnitsa. Pribory i tehnika eksperimenta. #1. S. 153-154.
3. Baramboym N.K. (1978). Mehanohimiya vyisokomolekulyarnyih soedineniy. – Moskva : Himiya. 384 s.

4. Butyagin P.Yu., Berlin A.A., Kalmanson A.E., Blyumenfeld L.A. (1959). Ob obrazovanii makroradikalov pri mehanicheskoy destruktсии zasteklovannyih polimerov. Vysokomolekulyarnye soedineniya. #6. S. 865-868.

5. Hordiienko V.P., Kasperskyi A.V., Salnykov V.H. (2015). Doslidzhennia struktury i termomekhanichnykh vlastyvoستي termoplastiv na osnovi polietylenu z nanorozmirnymy karbidamy. Zbirnyk naukovykh prats Kamianets-Podilskoho natsionalnoho universytetu imeni Ivana Ohienka. Seriiia "Pedahohika". Vyp. 21. S. 181-183.

6. Kargin V.A., Plate N.A. (1959). O himicheskoy privivke na kristallicheskih poverhnostyah. Vysokomolekulyarnye soedineniya. #2. S. 330-331.

АНОТАЦІЯ

Інтенсивне використання полімерних матеріалів, особливо таких, у структурі яких є неорганічні нанорозмірні наповнювачі, зумовлює потребу системного вивчення їх фізико-хімічних властивостей. Завдяки доступності сировинної бази, легкій модифікації структури та властивостям найбільш поширеним полімером, що використовується в електротехнічній, радіотехнічній, хімічній промисловостях, у техніці та медицині, є поліетилен, один із класів термопластів. Проте як матеріал конструкційного призначення полінефільний через фізичні характеристики, зокрема, твердість, міцність, зносостійкість та теплостійкість, мають певну обмеженість у використанні. Введення нанорозмірних неорганічних добавок у процесі модифікації сприяє появі в полімері просторової структури матриці. Найбільш ефективним способом такої модифікації є вальцювання та вібропомол термопластичних систем.

У роботі досліджено твердість та формувальні властивості систем лінійного поліетилену (ПЕ) ПЕ + (SiC, TiC, MoC), одержаних спільним диспергуванням. Для виготовлення зразків використано порошкоподібний поліетилен високої густини (середньов'язка молекулярна маса $9,5 \cdot 10^4$ і ступінь кристалічності 54 %) та наночастинки наповнювачів розміром 3-10 мк, питомою поверхнею $< 20 \text{ м}^2/\text{г}$. Домішка карбідів становила 0,2-7,0 % (об'єм.).

Після сумісного диспергування ПЕ та карбідів спостерігається ефективно щеплення макромолекул полімеру до поверхні частинок карбиду з утворенням сітчастих структур, що обумовлює наявність гель-фракції в композиційних матеріалах. При цьому значення наявної гель-фракції нижча, ніж кількість привитого полімеру. Максимальна кількість щепленого полімеру ($P=36$ % та гель-фракції $G=31$ %) спостерігаються для ПЕ з 7 % дисперсного карборунду. У той же час, 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. Найбільш ефективно збільшення параметрів кристалічної структури ПЕ спостерігається при вмісті 1,0 % домішок карбідів у полімері. Можна передбачити, що такі гібридні наноккомпозити матимуть унікальні властивості.

Ключові слова: матеріалознавство, модифікація структури і властивостей матеріалу, полімери, композиційні матеріали, вібропомол термопластичних систем, нанонаповнені полімери.