

УДК 678.742.046:541.14

В.П.Гордиенко, О.Н.Мустьяца, Г.Н.Ковалева

### МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНА, СОДЕРЖАЩЕГО КАРБИДЫ Si, Ti И Mo\*

Исследована молекулярная, надмолекулярная структура и физико-механические свойства композиционных материалов, полученных совместным диспергированием линейного полиэтилена и дисперсных карбидов кремния, титана и молибдена на эксцентриковой вибромельнице. Установлена корреляция между структурой, твёрдостью и теплостойкостью композиционных материалов.

**Ключевые слова:** композиционные материалы, линейный полиэтилен, карбиды кремния, титана, молибдена, физико-химические свойства, совместное диспергирование.

**ВВЕДЕНИЕ.** Одним из наиболее перспективных аспектов механохимического воздействия на термопластичные материалы, содержащие добавки неорганической природы, следует считать модифицирование структуры и свойств полученных композиционных материалов. Такое модифицирование наиболее эффективно при вальцевании и вибропомоле термопластичных систем [1].

Ранее [2] было установлено, что при вибрационном измельчении ряда неорганических веществ в присутствии некоторых мономеров происходит их полимеризация. При этом осуществляется химическая прививка макромолекул на поверхности дисперсных частиц неорганических субстратов [2, 3]. Это взаимодействие возможно вследствие образования макрорадикалов при механической деструкции компонентов системы полимер—неорганическая добавка [4, 5]. В работе [6] показано, что при совместном диспергировании полиэтилена с сажей методом вибропомола возможна сополимеризация этих компонентов с образованием более эластичного продукта в сравнении с механической смесью полиэтилена и сажи. Нами было показано [7], что введение в расплав линейного полиэтилена наноразмерных карбидов кремния, титана и молибдена сопровождается изменением молекулярной и кристаллической структуры композиций, что нашло свое отражение в изменении термомеханических свойств и повышении твердости и теплостойкости термопластичных материалов.

В данной работе исследовано влияние совместного диспергирования линейного полиэтилена и дисперсных карбидов на структуру (на различных уровнях ее организации) и физико-механические свойства полученных термопластичных материалов.

**ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.** Объектом исследования служил порошкообразный полиэтилен (ПЭ) высокой плотности (средневязкостная молекулярная масса  $9.5 \cdot 10^4$ , степень кристалличности 54 %). В качестве добавок использовали дисперсные карбиды кремния, титана и молибдена (размер частиц 3–10 мк, удельная поверхность  $< 20 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Для сравнения был взят наноразмерный карбид кремния, наиболее эффективно влияющий на структуру и свойства линейного полиэтилена [7].

Совместное диспергирование ПЭ и всех указанных карбидов производили с помощью лабораторной эксцентриковой вибромельницы [8] при комнатной температуре по методике, аналогичной изложенной в работах [2, 6]. Добавки карбидов в ПЭ составляли 0.2–7.0 % об.

Из композиций, полученных совместным диспергированием и гомогенизацией расплава полимера с добавками карбидов в пластографе Бребендера (40 мин при 453 К), методом горячего прессования (давление 35 МПа при температуре 443 К в течение 20 мин) изготавливали образцы толщиной  $1 \pm 0.05$  и  $3 \pm 0.1$  мм. В аналогичном режиме обрабатывали полимер, не содержащий до-

---

\* Работа выполнена согласно договору о творческом сотрудничестве между Национальным транспортным университетом МОН Украины (Киев) и Институтом природно-технических систем РАН (Сочи).

бавок карбидов. Содержание гель-фракции (сшитых макромолекул) и количество привитого полимера на частицах карбидов устанавливали, экстрагируя несвязанные макромолекулы ПЭ и свободные частицы карбидов кипящим толуолом до постоянного веса остатка, как в работе [7]. Рентгенографическое исследование кристаллической структуры образцов ПЭ (степень кристалличности и высота складки кристаллитов) осуществляли на дифрактометре ДРОН-3.

В качестве физико-механических свойств композиций ПЭ с карбидами определяли твердость по Бринеллю (ГОСТ 4870-91) и теплостойкость по Вика при нагрузке 1 кг на индентор площадью 1 мм<sup>2</sup> и скорости нагревания 2 К/мин [9]. Для расчета физико-механических характеристик композиций ПЭ использовали значения 7 параллельных образцов.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Влияние добавок дисперсных карбидов на молекулярную структуру ПЭ можно обнаружить, исходя из количества привитого полимера на частицах добавок и содержания гель-фракции в композициях, не подвергавшихся и подвергавшихся совместному диспергированию компонентов, так же, как были найдены эти параметры в работе [7] для систем ПЭ—наноразмерные карбиды. Для композиций ПЭ, содержащих исходные дисперсные карбиды (SiC-д, TiC-д, MoC-д), не подвергавшиеся совместному диспергированию с полимером, количество привитых макромолекул ПЭ и содержание гель-фракции весьма незначительно — 2–5 %. В то же время после совместного диспергирования ПЭ и исходных дисперсных карбидов Si, Ti и Mo наблюдается эффективная прививка макромолекул полимера к поверхности частиц карбидов и образование пространственной сетки, обуславливающей гель-фракцию в композиционных материалах (табл. 1).

После сжигания гель-фракции при температуре 873 К установлено, что количество привитого полимера растет с повышением концентрации наноразмерных карбидов, достигая 33–36 % в зависимости от их природы, при 7 %-м содержании добавок. Подобная тенденция соблюдается для содержания гель-фракции ПЭ в этих компози-

Т а б л и ц а 1

**Влияние концентрации добавок (φ) карбидов Si, Ti, Mo на количество привитого полимера (P) и содержание гель-фракции (G) в композициях после совместного диспергирования компонентов**

φ	P, %				G, %			
	SiC-н	SiC-д	TiC-д	MoC-д	SiC-н	SiC-д	TiC-д	MoC-д
0.2	7	5	3	3	5	4	2	2
0.5	12	14	13	12	10	12	11	10
1.0	18	20	19	18	14	16	14	12
3.0	22	25	23	21	18	21	18	17
5.0	28	30	28	26	23	25	23	21
7.0	35	36	34	33	28	31	30	28

циях. Причем содержание гель-фракции ПЭ во всех случаях ниже, чем количество привитого полимера на частицах карбидов, а эффективность этих процессов имеет тенденцию к снижению в ряду SiC-д > TiC-д > MoC-д.

Максимальные значения привитого полимера и гель-фракции (P=35, G=31 %) наблюдаются для ПЭ, содержащего 7 % об. дисперсного SiC-д. Такие значения привитого полимера и содержания гель-фракции не достигаются даже при введении в ПЭ такого же количества наноразмерного карбида кремния [7]. Кроме того, совместное диспергирование ПЭ с наноразмерным карбидом кремния (SiC-н) также показывает более низкие значения P и G в интервале концентраций добавки 0.5–7.0 % об. в сравнении с этими параметрами композиций после совместного диспергирования систем: ПЭ—дисперсный SiC-д. Такие изменения в молекулярной структуре композиций ПЭ, содержащих карбиды, в процессе совместного диспергирования компонентов может быть обусловлено образованием более мелких, вплоть до наноразмерных, частиц карбидов, обладающих свежесформированной поверхностью. По-видимому, при совместном вибропомоле ПЭ с карбидами выше температуры стеклования и ниже температуры плавления полимера происходит химическая прививка макромолекул на свежей поверхности частиц карбидов. Этот эффект может усиливаться в процессе дальнейшего термомеханического воздействия в расплаве ПЭ с образованием пространственной сетки полимера, включающей химически привитые частицы карбидов [7].

Было сделано предположение [10], что кристаллизация линейного ПЭ может начаться с макромолекул, химически связанных с поверхностью твердых дисперсных частиц, в частности диоксида титана. Это было доказано при кристаллизации линейного ПЭ с наноразмерными частицами карбидов и диоксида кремния [7, 11, 12]. Влияние совместного диспергирования полимера и карбидов на параметры кристаллической структуры ПЭ показано в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

**Влияние концентрации добавок (φ) карбидов на параметры кристаллической структуры ПЭ** (числитель — без, знаменатель — после совместного диспергирования компонентов)

Добавка	φ, %						
	0	0.2	0.5	1.0	3.0	5.0	7.0
	Степень кристалличности, %						
SiC-н	<u>54</u> 54	<u>58</u> 58	<u>65</u> 66	<u>64</u> 66	<u>63</u> 65	<u>62</u> 63	<u>61</u> 62
SiC-д	<u>54</u> 54	<u>56</u> 60	<u>56</u> 60	<u>56</u> 66	<u>56</u> 68	<u>54</u> 64	<u>52</u> 64
TiC-д	<u>54</u> 54	<u>55</u> 58	<u>55</u> 65	<u>56</u> 67	<u>54</u> 65	<u>53</u> 63	<u>52</u> 63
MoC-д	<u>54</u> 54	<u>54</u> 56	<u>54</u> 63	<u>54</u> 65	<u>53</u> 63	<u>52</u> 61	<u>52</u> 60
	Высота складки кристаллитов, нм						
SiC-н	<u>20.0</u> 20.0	<u>23.5</u> 23.0	<u>24.0</u> 24.0	<u>23.0</u> 24.0	<u>23.0</u> 24.0	<u>22.5</u> 23.0	<u>22.0</u> 23.0
SiC-д	<u>20.0</u> 20.0	<u>20.0</u> 21.0	<u>20.5</u> 22.0	<u>21.0</u> 24.5	<u>20.5</u> 23.0	<u>20.5</u> 23.0	<u>20.0</u> 22.0
TiC-д	<u>20.0</u> 20.0	<u>20.0</u> 21.0	<u>20.0</u> 22.0	<u>20.5</u> 23.0	<u>20.0</u> 22.5	<u>20.0</u> 22.0	<u>19.5</u> 21.5
MoC-д	<u>20.0</u> 20.0	<u>20.0</u> 21.0	<u>20.0</u> 22.0	<u>20.5</u> 22.5	<u>20.0</u> 22.0	<u>19.5</u> 21.5	<u>19.0</u> 21.0

Видно, что совместное диспергирование ПЭ, содержащего SiC-н, мало влияет на параметры кристаллической структуры полимера. В обоих случаях для систем ПЭ—SiC-н на значения степени кристалличности и высоты складки кристаллитов полимера повышаются в области концентраций добавки карбида 0.5—1.0 % об. наиболее эффективно, а при увеличении содержания SiC-н до 7 % об. указанные параметры несколько снижаются, не доходя до значений исходного полимера. Практически SiC-н в диспергированном и

недиспергированном с ПЭ виде играет роль структурно-активного наполнителя [13]. Исходные дисперсные карбиды Si, Ti и Mo такими наполнителями не являются (табл. 2).

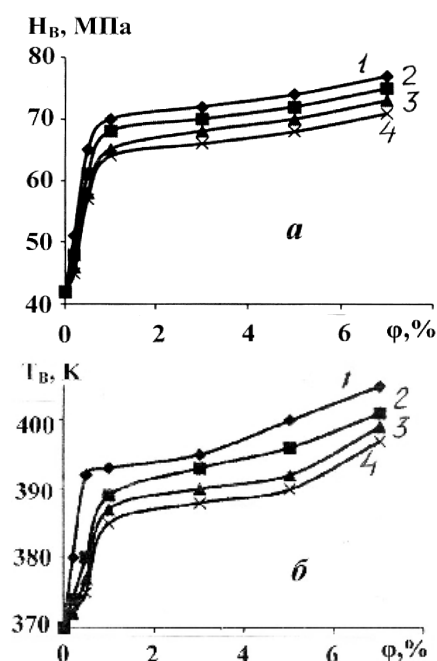
В то же время при кристаллизации полимера в присутствии добавок карбидов кремния, титана и молибдена, диспергированных с ПЭ, происходит одновременное повышение степени кристалличности полимера и высоты складки его кристаллитов. Наиболее эффективное увеличение параметров кристаллической структуры ПЭ наблюдается при содержании 1.0 % об. добавок карбидов в полимере. Повышение содержания карбидов снижает эффективность воздействия этих частиц на кристаллическую структуру ПЭ. По эффективности воздействия на кристаллическую структуру полиэтилена диспергированные с полимером карбиды распределяются в такой последовательности: SiC-д > TiC-д > MoC-д, что коррелирует со степенью прививки макромолекул ПЭ на поверхности частиц добавок и содержанием гель-фракции полимера (ср. табл. 1 и 2). Так, максимальное увеличение степени кристалличности (на 14 %) и высоты складки кристаллитов (на 4.5 нм) имеет место в образцах ПЭ, содержащих 1.0 % об. диспергированного SiC-д. По-видимому, действие частиц карбидов в качестве инициаторов кристаллизации ПЭ реализуется только в случае химической прививки макромолекул на поверхности частиц добавок. Инициаторы кристаллизации способствуют образованию более термодинамически равновесной и совершенной кристаллической структуры полимера. Следует также учесть, что диспергированные частицы карбидов могут быть соизмеримы с высотой складки кристаллитов ПЭ. Это в значительной мере должно влиять на кинетику и термодинамику кристаллизации полимера и его надмолекулярную структуру. Повышение в полимере содержания гель-фракции (сшитых макромолекул), локализуемых в аморфных областях ПЭ, должно затруднять кристаллизацию термопластичного материала, что и наблюдается при увеличении концентрации карбидов в полимере (табл. 1, 2). Сопоставляя данные табл. 2 и результаты табл. 3 из работы [7], можно видеть, что диспергированные с ПЭ карбиды Si, Ti и Mo не уступают по эффективности модифицирования кристаллической структуре полимера в сравнении с наноразмерными частицами тех же карбидов.

Изменение молекулярной и кристаллической структуры ПЭ, которые произошли при совместном диспергировании полимера с карбидами, нашли свое отражение в изменении твердости и теплостойкости термопластичных материалов (рисунок). Твердость термопластичных материалов при содержании карбидов до 1.0 % об. резко возрастает, в особенности для SiC — на 26–28 МПа, что обусловлено более высокими параметрами кристаллической структуры ПЭ (табл. 2). Дальнейшее увеличение содержания карбидов в полимере до 7 % об. повышает значение твердости термопластичных материалов менее значительно — на 7–8 МПа, несмотря на некоторое понижение параметров кристаллической структуры ПЭ (табл. 2).

Такой эффект, вероятнее всего, связан с тем, что при повышении содержания карбидов в полимере на увеличении твердости композиционных материалов сказывается наличие сшитых макромолекул, химически привитых на поверхности высокодисперсных частиц, которые концентрируются, в основном, в аморфных участках кристаллизующегося термопласта. Этот вклад в повышение твердости термопластичных материалов оказывается более значимым, чем некоторое снижение параметров кристаллической структуры ПЭ, так как связан с армирующим влиянием аморфных областей кристаллизующихся полимеров [13].

Изменение теплостойкости термопластичных материалов в зависимости от содержания карбидов имеет характер, похожий на изменение твердости этих материалов (рисунок). Наиболее эффективно на повышение температуры размягчения ПЭ влияет карбид кремния: введение 1.0 % об. SiC повышает теплостойкость на 19–23 К, а в диапазоне 1.0–7.0 % об. — только на 12 К. Повышение теплостойкости линейного полиэтилена при введении исследованных высокодисперсных карбидов, в основном, коррелирует с изменением молекулярной и кристаллической структуры полимера.

**ВЫВОДЫ.** Из приведенных выше данных следует, что совместное диспергирование ПЭ и карбидов кремния, титана и молибдена позволяет изменить молекулярную и кристаллическую структуру типичного термопластичного полимера в направлении, необходимом для повышения физико-механических характеристик компози-



Зависимость твердости по Бринеллю  $H_B$  (а) и теплостойкости по Вика  $T_B$  (б) материалов от содержания ( $\phi$ ) карбидов: SiC-н (1), SiC-д (2), TiC-д (3), MoC-д (4).

ционных материалов. Максимальное повышение твердости на 33 МПа и теплостойкости на 31 К наблюдается при введении в полимер 7 % об. SiC-д. Первичным фактором, определяющим увеличение твердости и теплостойкости термопластичных композитов, служит образование химических связей между компонентами системы: макромолекулы полимера—высокодисперсные карбиды. Такие связи возникли под влиянием механохимического воздействия при вибропомоле добавок карбидов с ПЭ и введении их в расплав полимера. В связи с этим кристаллизация химически привитых макромолекул инициируется при более высокой температуре, чем в исходном ПЭ, и завершается образованием более совершенной кристаллической структуры полимера. При этом образуются также межмолекулярные сшивки и пространственная сетка в полиэтилене. Эти превращения в структуре кристаллизующегося термопласта сопровождаются повышением твердости и теплостойкости композиционных материалов. Детальный сравнительный анализ данной работы и опубликованной ранее [7] говорит о том, что получение композиционных материалов на основе термопластов методом со-

вместного диспергирования компонентов более предпочтительно, чем путем непосредственного введения в расплав полимеров наноразмерных добавок неорганической природы.

Результаты нашей работы следует использовать при получении полимерных композитов на основе кристаллизующихся термопластов для повышения их физико-механических характеристик. Можно предположить, что наиболее эффективным изменением структуры термопластичных материалов при совместном диспергировании компонентов будет образование “монолитных композитов”, базирующихся на образовании своеобразных “минерально-органических сополимеров” [1]. Такие материалы должны иметь уникальные свойства.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено молекулярну, надмолекулярну структуру і фізико-механічні властивості композиційних матеріалів, отриманих сумісним диспергуванням лінійного поліетилену та дисперсних карбідів кремнію, титану і молібдену на ексцентриковому вібраторі. Встановлено кореляцію між структурою, твердістю і теплостійкістю композиційних матеріалів.

**Ключові слова:** композиційні матеріали, лінійний поліетилен, карбіди кремнію, титану, молібдену.

**SUMMARY.** The molecular, supramolecular structure and physico-mechanical properties of composite materials obtained by dispersing the combined linear polyethylene and particulate silicon carbide, titanium and mo-

lybdenum vibrating mill. The correlation between the structure, hardness and heat resistance of composite materials has been established.

**Keywords:** composite materials, linear polyethylene, silicon, titanium and molybdenum carbides.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. -М.: Химия, 1978.
2. Платэ Н.А., Прокопенко В.В., Каргин В.А. // Высокомолекуляр. соединения. -1959. -№ 11. -С. 1713—1720.
3. Каргин В.А., Платэ Н.А. // Там же. -1959. -№ 2. -С. 330—331.
4. Бутягин П.Ю., Берлин А.А., Калмансон А.Э., Блюменфельд Л.А. // Там же. -1959. -№ 6. -С. 865—868.
5. Мишинчук В.К., Клишипонт Э.Р., Пишежецкий С.Я. Макрорадикалы. -М.: Химия, 1980.
6. Каргин В.А., Платэ Н.А., Журавлева В.Г., Шибеев В.П. // Высокомолекуляр. соединения. -1961. -№ 4. -С. 650—654.
7. Гордиенко В.П., Касперский А.В., Ковалёва Г.Н. // Пласт. массы. -2014. -№ 9—10. -С. 7—10.
8. Аронов М.Н. // Приборы и техника эксперимента. -1959. -№ 1. -С. 153—154.
9. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. -М.: Химия, 1978.
10. Акутин М.С., Озеров Г.М., Каргин В.А. // Пласт. массы. -1966. -№ 12. -С. 32—33.
11. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. // Там же. -2013. -№ 6. -С. 5—10.
12. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. // Там же. -2014. -№ 5—6. -С. 9—13.
13. Соломки В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. -Киев: Наук. думка, 1980.

Институт природно-технических систем РАН, Сочи  
Национальный транспортный университет  
МОН Украины, Киев

Поступила 02.06.2015