

Е.В.Овчинников, Т.Ф.Григорьева, В.А.Струк, В.И.Кравченко.

ГрГУ им. Янки Купалы, Гродно, ИХТТМ, Новосибирск

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЗАРЯДОВОЙ АКТИВНОСТИ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ.

Перспективным подходом при формировании полимерных наноконпозиционных материалов является управления параметрами сруктурообразования данных систем, основанного на создании наноконпозиционных материалов с определенным образом сформированной оптимизированной структурой на заданном уровне организации. Проводимые системные исследования, в 60-80 годах прошлого столетия, конпозиционных материалов, содержащих, в том числе и ультрамалые по геометрическим размерам добавки и модификаторы, на основе различных матриц, когда устоявшихся терминов, относящихся в настоящее время к низкоразмерным объектам, не существовало, свидетельствуют о том, что роль данных объектов в процессах структурирования, формообразования, контактных процессов в динамических и статических системах различного химического строения, состава, структуры очень высока [1-6]. Например, ставшие в настоящее время классическими исследования по особенностям модифицирующего влияния коллоидных металлов (по нынешней терминологии «наноразмерных металлических частиц») на полимерные матрицы [7] показали возможность эффективного управления не только кинетикой формирования молекулярных и надмолекулярных структур, но и интенсивностью термоокислительных и деструкционных процессов в олигомерных и полимерных матрицах и изнашивания изделий из композитов в трибосистемах [8]. Таким образом, одним из основных направлений в области создания новых конпозиционных материалов на базе полимеров, является применение наноразмерных частиц. Применение данного класса веществ обусловлено их высокой активностью, в результате строения отличного от строения блочных материалов, того же химического состава. Из проведенных ранее исследований [1-2,9-12], важнейшим фактором модифицирующего действия дисперсных частиц наполнителей различного состава, габитуса и технологии получения является их энергетическое состояние, обуславливающее изменение структуры граничного слоя связующего под действием силового поля. Это изменение проявляется в преимущественной пространственной ориентации макромолекул или их составляющих (сегментов, участков цепей) в периферии частицы наполнителя с образованием слоя с более высокой степенью упорядочения по сравнению с другими участками матрицы [8-10, 13]. Представляет интерес провести исследования конпозиций на базе полимеров, модифицированных наноразмерными механоактивированными частицами. В ряде работ [14-17] показано существенное влияние механоактивированных частиц на вещества, состоящие из высокомолекулярных соединений. В работе [14] проведены исследования механической активации смесей полиамид ПА-6 + силикат показано, что характер связей образующихся между компонентами в композитах, зависит от% (масс.) содержания силиката в смеси. При содержании полимера в смеси $\leq 30\%$ (масс.) происходит механохимическое взаимодействие компонентов смесей, в ходе которого основные центры силиката взаимодействуют с активными центрами полимера. Механохимическое взаимодействие в системе ПА-6 + аэросил осуществляется посредством мостиковой воды. При большем содержании полимера в смесях, образуются композиты, в которых компоненты связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса. В случае смесей полимера с каолинитом происходит аморфизация каолинита, но не так активно, как чистого каолинита. Полимер замедляет этот процесс. В дальнейшем предполагается исследование особенностей механохимического взаимодействия полиамида ПА-6 с данными силикатами и связь их с различием природы активных центров силикатов [14]. Полученные данные позволяют сделать выводы о том, что введение механоактивированных модификаторов позволяет изменять вязкость базовой смазки в широких пределах: в зависимости от технологических режимов эксплуатации смазочных материалов. Разработаны составы смазочных материалов, позволяющие регулировать триботехнические, температурно-вязкостные характеристики пластичных смазок в зависимости от содержания модификатора. Представляет интерес исследование влияния механоактивированных частиц на неполярные полимерные материалы, к которым относятся представитель полиолефинов-полиэтилен. В качестве одного из основных критериев, показывающих возможность модифицировать различными частицами полимерные материалы является зарядовая активность получаемых конпозиций.

Целью данной работы является определение зарядовой активности термопластичных материалов, модифицированных нанодисперсными частицами.

В качестве объекта исследований брали также механоактивированные частицы на базе ультрадисперсного SiO_2 – аэросила. Проводили совместную механоактивацию силикатных частиц с частицами полимерного материала – полиэтилена высокого давления. Порошок полиэтилена получали путем криогенного измельчения на специализированном оборудовании Механоактивацию проводили в шаровой мельнице планетарного типа марки АГО-2. Время механоактивации составляло

30 с при ускорении 60 g. Зарядовую активность нанокomпозиционных частиц оценивали по интенсивности токов в заданном диапазоне температур с применением установки ТСТ-анализа ST-1 производства ОДО «Микротестмашины» (Беларусь) согласно ГОСТ 25209-82 «Методы определения поверхностных зарядов электретов».

В качестве модифицируемого объекта брали полиэтилен высокого давления. Основной особенностью данного материала считается большая развитость и разветвленность молекулярной структуры, высокая полидисперсность, что существенным образом влияет на надмолекулярную структуру и как следствие на физические, химические, механические характеристики. Разветвленность строения молекул ПЭВД приводит к более низким значениям степени кристалличности, температуры плавления, плотности, твердости по сравнению с полиэтиленом низкого давления. Данные сведения позволяют предположить о более высокой зарядовой активности ПЭВД в сравнении с ПЭНД, что позволит определить влияние механоактивированных частиц на электретные характеристики исследуемых композиций. Исходя из полученных в ходе исследований данных, исследуемые образцы обладают собственным нескомпенсированным зарядом, что проявляется в появлении пиков термостимулированных токов в спектре ТСТ. Наличие интенсивного пика в спектре ТСТ для пленочного образца ПЭВД, скорее всего обусловлено технологией получения данного объекта, который сопровождается мощной трибозарядкой при формировании пленочного экструдата. Измельчение гранулята ПЭВД при криогенных температурах приводит к смещению пика ТСТ в область более высоких температур, лежащих за областью плавления полиэтилена. Значения наблюдаемого тока в спектре ТСТ на порядок превосходят значения для пленочного образца. Введение низкоразмерных частиц в полиэтилен высокого давления с последующей механоактивацией сопровождается резким уменьшением значений термостимулированных токов, что скорее всего объясняется синергическим взаимодействием зарядов в механоактивируемых материалах. Последующая термообработка полученных композиций

приводит к снижению зарядовой активности нанокomпозиционных полимерных систем (рис. 1-2).

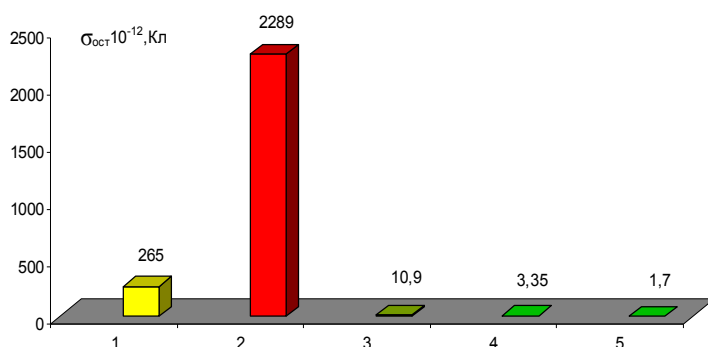


Рис.7 Зависимость остаточного заряда электретных полимерных композиций от технологии получения материала. 1- пленка ПЭВД толщиной 100мкм; 2- частицы ПЭВД дисперсностью 100-315 мкм, полученные криогенным измельчением; 3- частицы ПЭВД дисперсностью

200-400 мкм, полученных криогенным измельчением и механоактивированных течение 30 сек при ускорении 60g; 4- композиционные частицы ПЭВД+SiO₂ дисперсностью 200-400 мкм, механоактивированных течение 30 сек при ускорении 60g. Соотношение полиэтилена к ультрадисперсному оксиду кремния 4 масс.% к 1 масс.%; 5- композиционные частицы ПЭВД+SiO₂ дисперсностью 200-400 мкм, механоактивированных течение 30 сек при ускорении 60g. отношение полиэтилена к ультрадисперсному оксиду кремния 4 масс.% к 1 масс.%. Повторный нагрев образца (I).

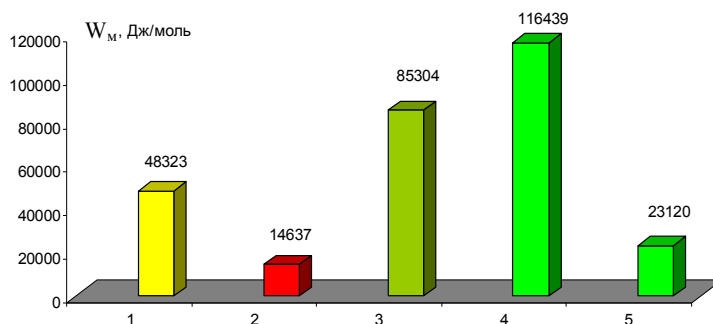


Рис.9 Зависимость энергии активации релаксации заряда электретных полимерных композиций от технологии получения материала. 1- пленка ПЭВД толщиной 100мкм; 2- частицы ПЭВД дисперсностью 100-315 мкм, полученные криогенным измельчением; 3- частицы ПЭВД дисперсностью 200-400 мкм, полученных

криогенным измельчением и механоактивированных течение 30 сек при ускорении 60g; 4-

композиционные частицы ПЭВД+SiO₂ дисперсностью 200-400 мкм, механоактивированные течение 30 сек при ускорении 60g. Соотношение полиэтилена к ультрадисперсному оксиду кремния 4 масс.% к 1 масс.%; 5- композиционные частицы ПЭВД+SiO₂ дисперсностью 200-400 мкм, механоактивированных течение 30 сек при ускорении 60g. оотношение полиэтилена к ультрадисперсному оксиду кремния 4 масс.% к 1 масс.%. Повторный нагрев образца (I).

Таким образом, исходя из проведенных исследований установлено влияния технологии получения механоактивированных частиц на основные характеристики электретных материалов. Величина значения остаточного заряда существенно зависит от способа получения активированных частиц. Наибольшим значением остаточного заряда облают порошковые материалы получаемые криогенным измельчением. Введение наноразмерных частиц в полимерную композицию с последующей механоактивацией приводит к существенному снижению значений заряда получаемых композиций, что скорее всего объясняется аннигиляцией существующих и появляющихся зарядов при механоактивации различных по своей природе материалов.

Список использованных источников.

1. Струк, В.А. Трибохимическая концепция создания антифрикционных материалов на основе многотонажно выпускаемых полимерных связующих: Дисс. докт.техн.наук. – Минск, 1988. – 323 с.
2. Гольдаде, В.А. Ингибиторы изнашивания металлополимерных систем / В.А. Гольдаде, В.А. Струк, С.С. Песецкий. – М.: Химия, 1993. – 240 с.
3. Ловшенко, Ф.Г. Новые ресурсосберегающие технологи и композиционные материалы / Ф.Г. Ловшенко и [др.]. – М.: Энергоатомиздат; – Гомель: БелГУТ, 2004. – 519 с.
4. Наноконпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения / С.В. Авдейчик и [др.]; под ред. В.А. Струка. – Гродно: ГрГУ, 2006. – 403 с.
5. Полимер-силикатные машиностроительные материалы: физико-химия, технология, применение / С.В. Авдейчик и [др.]; под ред. В.А. Струка, В.Я. Щербы. – Минск: Тэхналогія, 2007. – 431 с.
6. Лиопо, В.А. Геометрические параметры наночастиц / Наноразмерные системы-2. – Гродно: ГрГУ. 2003, – С. 4-11.
7. Натансон, Э.М. Коллоидные металлы и металлополимеры. – Киев: Наукова думка, 1971. – 348 с.
8. Фторсодержащие ингибиторы изнашивания металлополимерных трибосистем. / С.В. Авдейчик, Ю.Н. Захаров, М.В. Ищенко, Е.В. Овчинников, Ю.В. Щерба, А.В. Струк; под науч. ред. В.А. Струка – Минск: Тэхналогія, 2011. – 270 с.
9. Наноконпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения / С.В. Авдейчик [и др.]; под ред. В.А. Струка. – Гродно: ГрГУ, 2006. – 403 с.
10. Авдейчик, С.В. Полимер-силикатные машиностроительные материалы: физико-химия, технология, применение / С.В. Авдейчик и [др.]; под ред. В.А. Струка, В.Я. Щербы. – Минск: Тэхналогія, 2007, – 431 с.
11. Авдейчик, С.В. Функциональные композиционные материалы на основе высоковязких полимерных матриц и наномодификаторов: Дис. ... канд. техн. наук. – Гродно, 2004. – 168 с.
12. Овчинников, Е.В. Структура и свойства триботехнических покрытий на основе растворов фторсодержащих олигомеров: Дисс. ... канд. техн. наук. – Гродно, 1997. – 240 с.
13. Скаскевич, А.А. Структура и технология малонаполненных машиностроительных материалов на основе конструкционных термопластов, модифицированных углеродными нанокластерами: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – Минск: 2000. – 18 с.
14. Механическая активация системы "полиамид ПА-6 и силикат" / И.А. Ворсина, Т.Ф. Григорьева, Т.А. Удалова, С.В. Восмериков, Е.В. Овчинников, В.А. Струк, Н.З. Ляхов // Промышленность региона : проблемы и перспективы инновационного развития : материалы III международной научно-технической конференции, (Гродно, 16 - 17 мая 2013 г.)/Учреждение образования "Гродненский гос. ун-т им. Я.Купалы"; редкол.: В.А. Струк, В.А. Лиопо, В.И. Кравченко, С.В. Авдейчик.- Гродно : ГрГУ, 2013 .- С.63-66.