

DOI: 10.26730/1999-4125-2019-2-66-71

УДК 541.183

**ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА НАПОЛНИТЕЛЕЙ
НА СВОЙСТВА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА****INFLUENCE OF GRANULOMETRIC COMPOSITION OF FILLERS
ON PROPERTIES OF ULTRAHIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE****Пилин Максим Олегович^{1,2},**

старший преподаватель, e-mail: pilinm@mail.ru

Maxim O. Pilin^{1,2}, Senior lecturer**Теряева Татьяна Николаевна¹,**

доктор техн. наук, профессор, e-mail: teryaeva-12@mail.ru

Tatyana N. Teryaeva¹, Dr. Sc.in Engineering, Professor**Исмагилов Зинфер Ришатович^{1,2},**

Член-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, директор, e-mail: zinfer1@mail.ru

Ismagilov Zinfer R.^{1,2}, Corresponding Member of RAS, Dr. Sc. in Chemistry, Professor, Director¹Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28¹T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyya, Kemerovo, 650000, Russian Federation²Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, 650099, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18²Federal research center of Coal and coal Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 18 prosp. Sovetskiy, Kemerovo, 650099, Russian Federation**Аннотация:**

В статье приведено исследование влияния размеров частиц углеродных и минеральных наполнителей на плотность полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) для получения деталей и элементов конструкций, подвергающихся ударной нагрузке и истиранию в машиностроении (катки, зубчатые передачи, опорные втулки, направляющие и др.). Показано влияние гранулометрического состава наполнителя на технологические свойства ПКМ. Композиции на основе СВМПЭ получены смешением порошкообразных компонентов, прессованием таблеток и последующей их термообработкой. Оценка влияния наполнителей проводилась по плотности полученных образцов в соответствии с ГОСТ-15139. Оптимальным наполнителем при размерах частиц менее 0,05 мм и концентрации 0,1% масс. является углеродный наполнитель – графит. При более крупных размерах частиц (от 0,05 мм до 0,2 мм) наибольшее влияние на СВМПЭ оказывает тальк, обладающий пластинчатой структурой и обеспечивающий более плотную упаковку полимерных молекул в ПКМ.

Ключевые слова: СВМПЭ, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, полимерные композиты, наполнители, технологические свойства композитов.

Abstract:

The article presents a study of the influence of the particle size of carbon and mineral fillers on the density of polymer composite materials (PCM) based on ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) to obtain parts and structural elements subjected to shock loading and abrasion in mechanical engineering (rollers, gears, support sleeves, guides, etc.). The influence of the granulometric composition of the filler on the technological properties of PCM is shown. Compositions based on UHMWPE are obtained by mixing powder components, pressing tablets and their subsequent heat treatment. Evaluation of the effect of fillers was carried out on the density of the samples in accordance with GOST-15139. The optimal filler with particle sizes less than 0.05 mm and a concentration of 0.1% by weight is graphite, a carbon filler. With larger particle sizes (from 0.05 mm to 0.2 mm), talc has the greatest effect on UHMWPE, which has a lamellar structure and provides a denser packing of polymer molecules in PCM.

Key words: UHMWPE, ultra-high molecular polyethylene, polymer composites, fillers, technological properties of composites.

Введение

Практически неограниченное число сочетаний различных наполнителей с полимерными связующими и изменение количественных соотношений компонентов позволяют получать материалы с комплексом необходимых эксплуатационных свойств. К наполнителю предъявляются требования исходя из того, какие свойства материала желательно получить в разрабатываемом изделии [1-2].

К наполнителям предъявляют общие требования: способность совмещаться с полимерами и диспергироваться в них с образованием однородных композиций, хорошая смачиваемость расплавов полимера, стабильность свойств при хранении, а также при переработке и эксплуатации материалов. Величина диаметра волокон или частиц наполнителя также играет важную роль: чем меньше размер частиц, тем больше поверхность соприкосновения его с полимером и теснее связь между частицами наполнителя и полимера. Эффективным и экономичным способом улучшения физико-механических и эксплуатационных характеристик полимерных материалов, снижения энергозатрат при переработке, износа оборудования за счет снижения характеристической вязкости, снижения внутренних напряжений является метод легирования (структурной модификации) химически не связанными добавками, вводимыми в небольших количествах на стадии приготовления материала или при его переработке [3-5]. Однако необходимо учитывать предел дисперсности наполнителя. Частицы наполнителей для термопластов должны иметь шероховатую поверхность, так как это обеспечивает

механическое сцепление наполнителя с полимерами [6-9].

Наполнители пластифицированных термопластов должны обладать минимальной пористостью, так как в противном случае они могут поглощать содержащийся с пластмассе пластификатор. Вместе с тем наполнители не должны растворяться в пластификаторах, разлагаться при данной температуре переработки и выделять летучие продукты, содержать вещества, катализирующие разложение полимера, изменять цвет и окрашиваться в процессе переработки, ухудшать перерабатываемость системы, сильно увеличивать вязкость и образцованность композиций [10-14].

Промышленные наполнители имеют широкие границы гранулометрического состава, что не всегда позволяет добиться необходимого результата модификации полимера за счет введения наполнителя.

Целью работы является выбор эффективного гранулометрического состава минеральных и углеродных наполнителей для СВМПЭ, обеспечивающего максимальную плотность композиций.

Объекты исследования

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен с ММ 610 000 а.е.м., свойства которого представлены в таблице 1.

Наполнители: порошкообразные углеродные – графит и технический углерод, минеральные – тальк и дисульфид молибдена с гранулометрическим составом:

- 1 – менее 50 мкм;
- 2 – от 50 до 100 мкм;
- 3 – от 100 до 200 мкм.

Таблица 1. Технологические свойства СВМПЭ

СВМПЭ	Размеры частиц, мкм	$\rho_{\text{ист}}, \text{г/см}^3$	Твердость, МПа	Водопоглощение, %	Содержание влаги, %
порошок	20–400	0,960	-	0,01	0,059
таблетка	-	0,799	75±5	-	-

Таблица 2. Свойства наполнителей

Наименование	$\rho_{\text{ист}}, \text{г/см}^3$	Содержание влаги, %	$V_{\text{уд}} \cdot 10^3, \text{м}^3/\text{кг}$	Зольность, %
Графит (марки ГК-3) ГОСТ 17022-81	2,04	0,065	2,1	-
Дисульфид молибдена (MoS_2) ГОСТ ТУ 48-19-133-90	4,83	0,210	2,09	-
Тальк ГОСТ 19729-74	1,80	0,206	2,65	-
Технический углерод (марки П-330) ГОСТ 7885-86	1,76	0,276	2,9	Не более 0,45

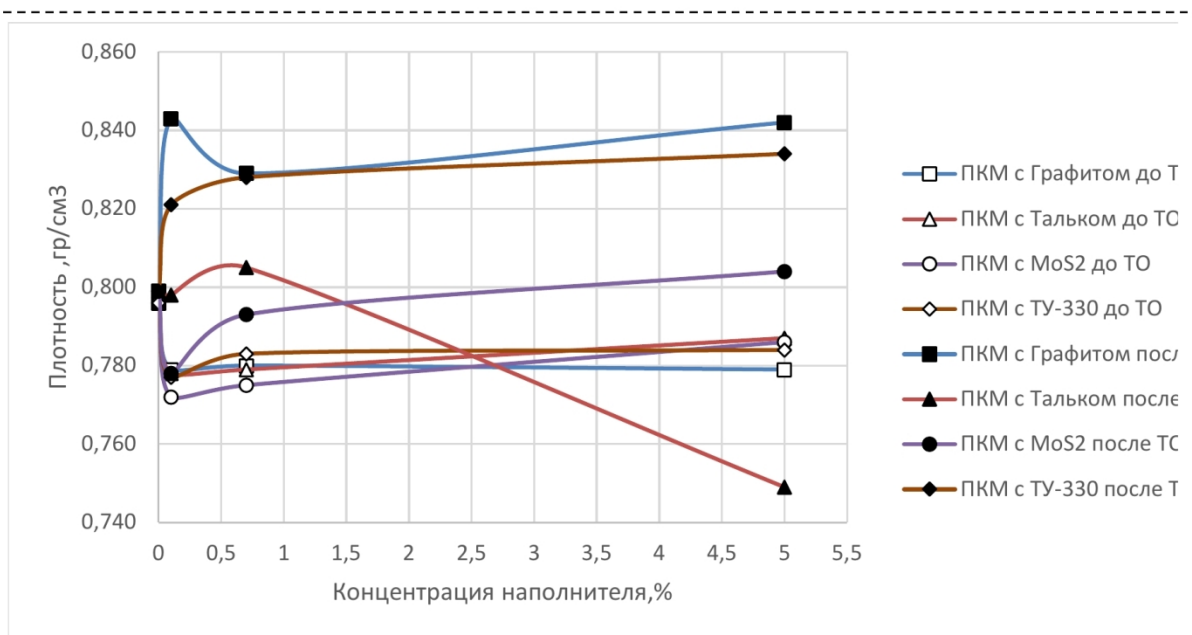


Рис.1. Зависимость плотности ПКМ от концентрации наполнителя для частиц размером менее 50 мкм

Fig.1. The dependence of the density of the PCM on the concentration of the filler with a particle size less than 50 microns

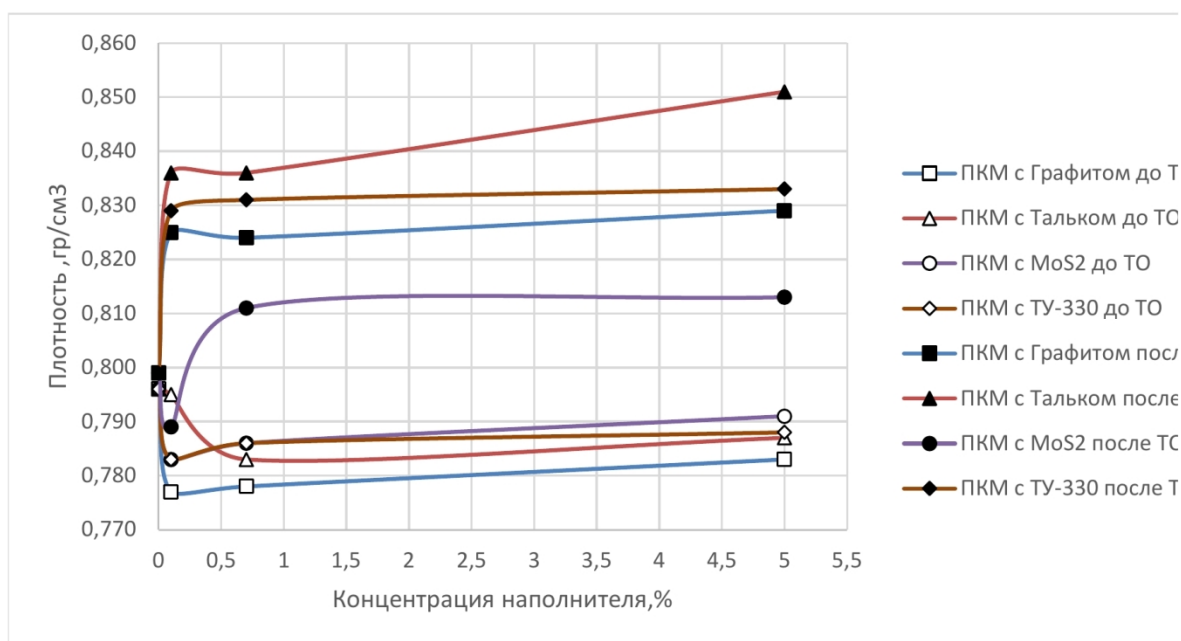


Рис.2 Зависимость плотности ПКМ от концентрации наполнителя с размерами частиц от 50 до 100 мкм

Fig.2 The dependence of the density of the PCM on the concentration of the filler with a particle size from 50 to 100 microns

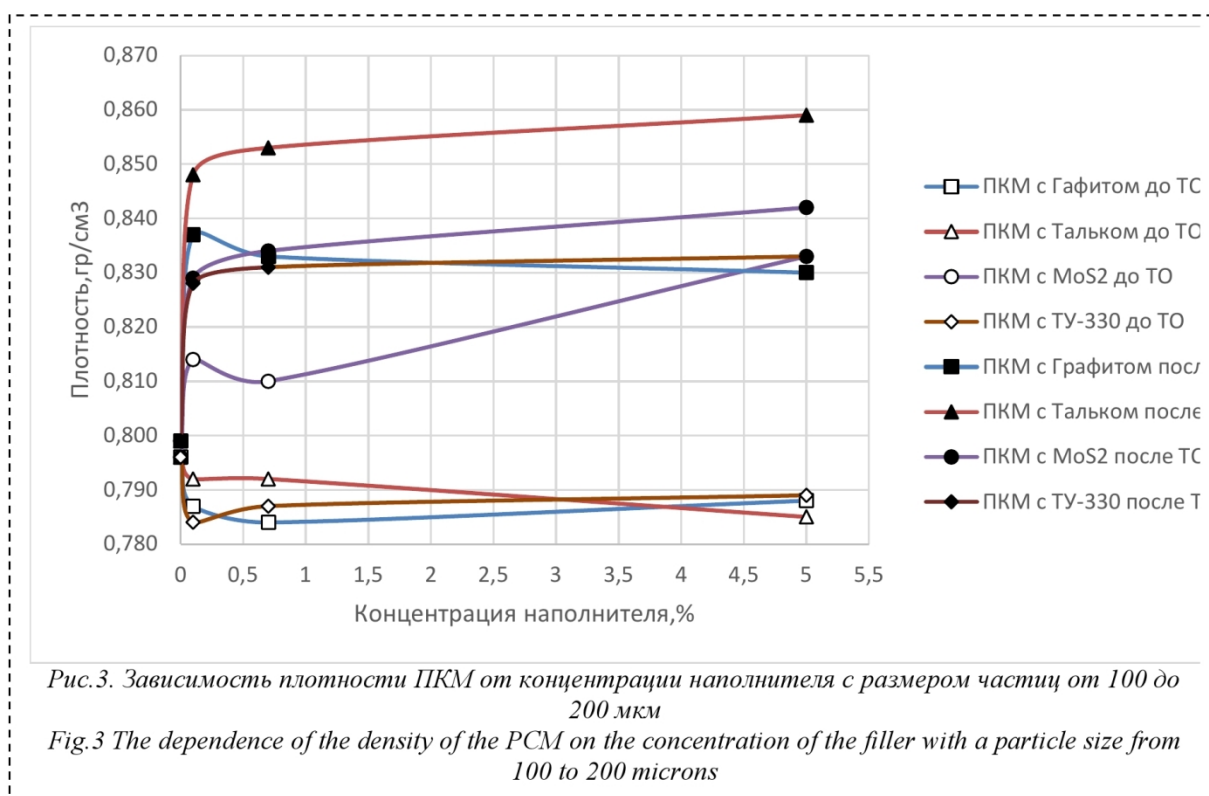
Характеристики промышленных партий представлены в таблице 2.

ПКМ на основе СВМПЭ с углеродным и минеральным наполнителями, в качестве наполнителя использовались тальк, графит, MoS₂, технический углерод п-330(ТУ) с размерами частиц,

приведенными выше.

Методы исследования

Методика получения ПКМ включала в себя сушку наполнителей, смешение СВМПЭ с наполнителями, прессование таблеток из полученных



смесей и термическую обработку (ТО) таблеток.

Сушка наполнителей проводилась в термошкафу при температуре 105°C в течение 30 мин. Смешение СВМПЭ и наполнителя осуществляли в смесительной камере лопастного смесителя фирмы Brabender и при интенсивном перемешивании (35 об/мин). Прессование проводили в пресс-форме одностороннего прессования при давлении 250 МПа и выдержке 2 мин. Полученные таблетки термообработывались (спекались) в термошкафу при температуре 150°C в течение 30 мин. Нормализация образцов после термообработки составляла 24 часа.

Определение плотности образцов ПКМ проводилось по стандарту ГОСТ 15139-69 методом объема и взвешивания.

Плотность определялась до и после термообработки ПКМ.

Результаты исследования

Полученные экспериментальные данные представлены в виде зависимостей плотности композиционных материалов от содержания определенной фракции наполнителя и наличия или отсутствия ТО на рис. 1-3.

Проведенные исследования показывают, что:

1. При введении в полимер наполнителя увеличивается плотность полученных образцов за счет введения более плотного материала в композицию, а также заполнения свободного пространства между глобулами полимера дисперсным наполнителем.

2. Термообработка ПКМ СВМПЭ с дисперсными наполнителями приводит к увеличению

плотности в связи со структурированием полимера и образованием более упорядоченной, кристаллической структуры.

3. ПКМ с графитом имеет наибольшую плотность из рассмотренных композиций при содержании наполнителя 0,1% масс. и размере частиц менее 50 мкм (рис.1), что указывает на наличие взаимодействия полимера с наполнителем и образование более плотной упаковки макромолекул. Это подтверждает процесс «легирования» полимеров малыми концентрациями и малым размером частиц.

4. На рис. 2. и рис. 3. приведены данные по плотности ПКМ, содержащие более крупные фракции наполнителя. Плотность ПКМ так же увеличивается, но лучшее взаимодействие можно отметить для ПКМ с тальком, которые имеют максимальное значение плотности. Это обуславливается тем, что структура талька имеет пластинчатую форму с наименьшим количеством пор, и как следствие - минимальное содержание воздуха как в наполнителе, так и в ПКМ. В отличие от углеродных наполнителей, у которых с увеличением размера частиц содержание воздуха в порах так же увеличивается и влияет на прочностные характеристики композитов.

Заключение

Плотность полимеров и ПКМ на их основе является универсальной характеристикой материала, определяющей как эксплуатационные, так и технологические и структурные свойства. Чем выше плотность полимера и ПКМ, тем более плотную упаковку имеют макромолекулы полимера, более

упорядоченную структуру надмолекулярные образования, что в свою очередь обеспечивает увеличение прочностных показателей (разрушающего напряжения при разрыве, твердости, жесткости и др.). С этой точки зрения полученные нами данные показывают, что исследованные наполнители влияют на плотность ПКМ СВМПЭ, позволяя регулировать их технологические и прочностные

характеристики. С целью получения ПКМ инженерно-технического назначения, обладающих повышенной прочностью, теплостойкостью можно рекомендовать следующие наполнители: графит с размером частиц менее 50 мкм при содержании 0,1% и тальк для частиц наполнителя с гранулометрическим составом от 50 до 100 мкм и от 100 до 200 мкм при содержании от 0,1% до 5%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беженуца, Л.П. Пластмассы в строительстве/ Беженуца Л.П. Пахаренко В.А. – К.: Бедівельник, 1976.
2. Баглей, Н.Н. Образование сшитого полидиметилсилоксана в присутствии дисперсных свинца и железа. / Баглей Н.Н., Брык М.Т. - Укр.хим.журн., 1979, 42, №1
3. Андреева, И.Н. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности/ И. Н. Андреева [и др.]- Л.: Химия, 1982.
4. Майер, Э.А. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен: новая реальность отечественной промышленности полиолефинов / Э.А. Майер [и др.] // Пласт. массы. - 2003. - № 8.
5. Михайлин, Ю.А. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен / Ю.А. Михайлин// Полим. матер. - 2003. - № 3.
6. Stein H.L. Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) // Engineered Materials Handbook. ASM Int., - 1999.
7. Prout E.O. UHMW polyethylene // Modern Plastics encyclopedia. - 1986-1987.
8. Беданок, А.Ю. Свойства полимерных нанокомпозитов Пластические массы. Беданок А.Ю., Борисов В.А., Микитаев А.К. и др. – №5. – 2007
9. Энциклопедия полимеров. Ред. коллегия: В.А. Кабанов (глав. ред.) [и др.] Т.3. Полиоксадиазолы — Я. - М., Сов.Энц., 1977. - с. 1004.
10. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шерышев, Санкт-Петербург : Лань, 2014. - 368 с.
11. Галибеев, С. С. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Тенденции и перспективы Вестник казанского технологического университета / С.С. Галибеев, Р.З. Хайруллин, В. П. Архиреев 2008, №2, с. 50-55.
12. Сабсай, О.Ю. Технологические свойства термопластов (обзор) / Сабсай О.Ю., Чалая Н.М. // Пластические массы, 1992, № 1 — с. 5-13
13. Российская нефтехимия: на пути к импортозамещению [Электронный ресурс] [http://www.rusenergy.com/ru/articles/articles.php?id=77086-\[08.05.2015\]](http://www.rusenergy.com/ru/articles/articles.php?id=77086-[08.05.2015])
14. Панин, С.В. Трение и изнашивание сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного высокоэнергетической обработкой поверхности электронным пучком / С.В. Панин, Корниенко Л.А., Т. Пувадин и др. // Трение и смазка в машинах и механизмах, 2011, № 12 — с. 26-31

REFERENCES

1. Bezhenuca, L.P. Plastmassy v stroitel'stve/ Bezhenuca L.P. Paharenko V.A. – K.: Bedivel'nik, 1976.
2. Baglej, N.N. Obrazovanie sshitogo polidimetilsiloksana v prisutstvii dispersnyh svinca i zheleza. / Baglej N.N., Bryk M.T. - Ukr.him.zhurn., 1979, 42, №1
3. Andreeva, I.N. Sverhvyssokomolekuljarnyj polijetilen vysokoj plotnosti/ I. N. Andreeva [i dr.]- L.: Himija, 1982.
4. Majer, Je.A. Sverhvyssokomolekuljarnyj polijetilen: novaja real'nost' otechestvennoj promyshlennosti poliolefinov / Je.A. Majer [i dr.] // Plast. massy. - 2003. - № 8.
5. Mihajlin, Ju.A. Sverhvyssokomolekuljarnyj polijetilen / Ju.A. Mihajlin// Polim. mater. - 2003. - № 3.
6. Stein H.L. Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) // Engineered Materials Handbook. ASM Int., - 1999.
7. Prout E.O. UHMW polyethylene // Modern Plastics encyclopedia. - 1986-1987.

8. Bedanokov, A.Ju. Svojstva polimernyh nanokompozitov Plasticheskie massy. Bedanokov, A.Ju. Borisov V.A., Mikitaev A.K. i dr. – №5. – 2007
9. Jenciklopedija polimerov. Red. kolegija: V.A. Kabanov (glav. red.) [i dr.] T.3. Polioksadiazoly — Ja. - M., Sov.Jenc., 1977. - s. 1004.
10. Kuleznev, V.N. Himija i fizika polimerov / V.N. Kuleznev, V.A, Sheryshev, Sankt-Peterburg : Lan', 2014. - 368 s.
11. Galibeev, S. S. Sverhvisokomolekuljarnyj polijetilen. Tendencii i perspektivy Vestnik kazanskogo tehnologicheskogo universiteta / S.S. Galibeev, R.Z. Hajrullin, V. P. Arhireev 2008, №2, s. 50-55.
12. Sabsaj, O.Ju. Tehnologicheskie svojstva termoplastov (obzor) / Sabsaj O.Ju., Chalaja N.M. // Plasticheskie massy, 1992, № 1 — s. 5-13
13. Rossiskaja neftehimija: na puti k importozameshheniju [Elektronnyj resurs] [http://www.rusenergy.com/ru/articles/articles.php?id=77086-\[08.05.2015\]](http://www.rusenergy.com/ru/articles/articles.php?id=77086-[08.05.2015])
14. Panin, S.V. Trenie i iznashivanie sverhvisokomolekuljarnogo polijetilena, modificirovannogo vysokoj energicheskij obrabotkoj poverhnosti jelektronnym puchkom / S.V. Pannin, Kornienko L.A., T. Puvadin i dr. // Trenie i smazka v mashinah i mehanizma, 2011, № 12 — s. 26-31.

Поступило в редакцию 22.03.2019

Received 22 March 2019