

УДК 621.45.038.7

Е. В. Овчинников, докт. техн. наук., **Т. Ф. Григорьева**, докт. техн. наук, профессор,
Д. А. Линник, канд. техн. наук, доцент, **Ю. А. Жуков**, инженер.
Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, г. Гродно, Беларусь
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия
Тел./Факс: +375 (152) 684108; E-mail: ovchin@grsu.by

МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ

Введение механоактивированных нанодисперсных частиц и дисперсных частиц в высокомолекулярные матрицы приводит к получению композиционных частиц, отличающихся от структуры исходных материалов, получаемых по традиционным технологическим подходам. Установлен эффект увеличения активности композиционных полимерных материалов, содержащих в своей структуре механоактивированные нанодисперсные частицы гетерогенной структуры, сочетающих в себе неорганическое твердое ядро и полимерную оболочку. Исследована структура нанокomпозиционных материалов, содержащих МА частицы, поверхностная активность, физико-механические характеристики.

Ключевые слова: механоактивация, наночастицы, структура, свойства, композиты.

E. V. Ovchinnikov, T. F. Grigorieva, D. A. Linnik, Y. A. Zhukov.

MECHANICALLY ACTIVATE COMPOSITE MATERIALS ON A POLYMER BASE

The introduction of mechanically activated nanodispersed particles and dispersed particles into high-molecular-weight matrices leads to the production of composite particles that differ from the structure of the starting materials obtained using traditional technological approaches. The effect of increasing the activity of composite polymer materials containing in their structure mechanically activated nanodispersed particles of a heterogeneous structure, combining an inorganic solid core and a polymer shell, has been established. The structure of nanocomposite materials containing MA particles, surface activity, and physical and mechanical characteristics have been studied.

Keywords: mechanical activation, nanoparticles, structure, properties, composites.

1. Введение

Композиционные материалы, получаемые из различных по своей структуре матриц, могут удовлетворить потребность современной промышленности в увеличивающемся спектре применения различного типа конструкционных материалов [1, 2, 3].

Спектр использования современных композиционных материалов достаточно широк благодаря принципиально новым возможностям, которые открываются при получении композитов. Данный вид материалов применяется для создания современных авиационных лайнеров, например МС-21, космических аппаратов Союз, и товаров широкого потребления-расчесок, ручек, обложек для тетрадей и книг и т.п. Данная широкая гамма товаров требует новых подходов к созданию различного типа композитов. В частности, в последние десятилетия интенсивно развивается механохимический синтез различного типа модификаторов и композиций на основе природных и синтетических материалов [1, 2, 3]. Применяемые технологические решения в области механохимии позволяют создавать композиционные наноматериалы, композиты, получаемые литьем при непосредственном воздействии на расплав или непосредственно в процессе кристаллизации, когда существуют одновременно жидкая и твердая фазы. Это достигается путем воздействия физических полей и механическим перемешиванием расплава за счет контролируемых химических реакций.

© Овчинников Е. В., Григорьева Т. Ф., Линник Д. А., Жуков Ю. А.; 2024

Применение различных методов активации материалов позволяет существенно изменить эксплуатационные характеристики изделий, которые изготовлены из активных материалов [3–8]. Одним из перспективных методов активационного воздействия является механоактивация, сущность которой состоит в структурном модифицировании различного типа веществ за счет механического ударного воздействия на различного типа активаторы. Такой вид воздействия позволяет получить вид материала, структурно отличающийся от исходного, за счет накопления различного типа дефектов, изменения удельной поверхности, поверхностной энергии, появления различного типа фаз, в том числе, находящихся в нанометровом диапазоне, что и обуславливает высокую активность получаемого материала.

Перспективным направлением развития процесса механоактивации является совместное активирование полимеров, олигомеров, полимер-олигомерных соединений с твердыми частицами различной природы. Это обусловлено интересом к созданию эффективных модификаторов со структурой, состоящей из полимерной, олигомерной или полимер-олигомерной «шубы» и твердого ядра, в частности, силикатсодержащего или углеродсодержащего. Обычно данный процесс формирования механоактивированных частиц объясняется, исходя из возможности образования в композиционных частицах пространственных непрерывных структур, что обусловлено синергизмом взаимодействия высокомолекулярных матриц и твердых частиц органической и неорганической природы. В частности, модифицирующая эффективность слоистых силикатсодержащих материалов проявляется в результате интеркалирования макромолекул полимера в межслоевые прослойки силикатов, пространства (галереи) частиц наполнителя [2–8]. В результате данного процесса возможно расслоение твердой частицы с образованием наночастиц (дисперсность частиц находится в области от 1 нм до 100 нм), обладающих физическими, химическими, механическими параметрами, значительно превосходящими свойства исходных материалов.

Таким образом, исследование структуры полимерных материалов, модифицированных механоактивированными частицами, полученными по различным технологическим процессам с использованием высокоэнергетических воздействий, является актуальной задачей для современного машиностроительного материаловедения.

2. Методика эксперимента

В качестве исходных матриц для создания полимерных композиционных материалов (ПКМ) использовали традиционные многотоннажно выпускаемые отечественной промышленностью полимеры: эпоксидные, полиэфирные и эпоксидно-полиэфирные смолы.

Образцы для проведения испытаний в зависимости от состава матрицы получали методом литья в форму на промышленном оборудовании при режимах, рекомендованных для переработки базового полимерного материала в соответствии с требованиями соответствующих ГОСТ и ТУ.

Исследование физико-химической структуры полимеров, композиционных материалов и модификаторов проводили традиционными методами рентгеноструктурного анализа, оптической, ИК-спектроскопии по общепринятым методикам.

3. Результаты исследований

Согласно полученным данным [2] применение механоактивации для совместного активирования неорганических и органических соединений приводит к формированию наноразмерных композиционных частиц. В ходе процесса механоактивации происходит химическое взаимодействие между органической шубой частицы с кремнийорганическим ядром. Введение данных частиц с концентрацией до 5 % мас. в эпоксиполиэфирную матрицу не приводит к химическому взаимодействию между механоактивированной наноразмерной частицей и полимерной матрицей. Скорее всего, процесс влияния данных механоактивированных частиц заключается в физическом воздействии на полимерную матрицу, в результате чего в объеме полимера образуется сетка лабильных физических связей, что должно приводить к увеличению физико-механических характеристик композиционного материала [2].

Полученные результаты [2] по расчету основных параметров, определяющих термостимулированную деполяризацию изучаемых частиц и их композиций, указывают на существенные различия в зарядовой активности. Максимальным остаточным зарядом обладает механоактивированный диоксид кремния, минимальным – высокодисперсный диоксид кремния. Значения остаточного заряда композиционных частиц на основе диоксида кремния и одноосновных органических кислот находятся в области 900 пКл, что говорит о высокой зарядовой активности данных частиц и возможности их применения для модифицирования различных систем, в том числе и полимерных матриц. Значения плотности остаточного заряда хорошо коррелируют со значениями остаточного заряда. Термообработка существенно уменьшает зарядовую активность исследуемых образцов, о чем свидетельствуют значения заряда, оставшегося в момент достижения максимума тока.

Наибольшей зарядовой активностью при повышенных температурах обладают композиционные частицы на основе диоксида кремния и одноосновных органических кислот, потери заряда при нагревании составляют не более 38 %, в то время как для механоактивированного диоксида кремния – 56 %. Таким образом, наибольшую энергию, необходимую для снятия электростатического заряда, необходимо сообщить диоксиду кремния, затем следуют механоактивированный диоксид кремния и композиционные частицы на основе диоксида кремния и одноосновных органических кислот [2].

Заряд, существующий в композициях на базе диоксида кремния, характеризуется малыми значениями времени релаксации, которое показывает уменьшение значений заряда в e раз с течением времени. В результате исследований проведен расчет основных параметров, определяющих зарядовую активность дисперсных частиц, в том числе после механоактивации [2]. Показано, что проведение механоактивации увеличивает зарядовую активность дисперсных композиционных частиц, что делает данный вид энергетического воздействия перспективным для получения наноразмерных и нанофазных модификаторов полимерных матриц. Представляется возможным использование в качестве модификатора полимерных материалов композиционных частиц на основе механоактивированного диоксида кремния, так как данные частицы характеризуются высокими значениями остаточного заряда и времени релаксации [2]. Разработанные композиционные материалы на основе полимерных матриц, содержащих частицы механоактивированного SiO_2 , возможно использовать в автомобильной промышленности для создания различного типа конструкций.

В последние десятилетия в автомобильной промышленности широко применяют композиционные материалы, заменяя традиционные материалы. Это обусловлено тем, что композиционные материалы в большинстве обладают легкой массой, что снижает

вес автомобиля без ущерба для качества и надежности. Универсальный шарнир или карданный вал – это механический компонент, используемый для передачи крутящего момента и мощности от двигателя к дифференциалу заднеприводных автомобилей. Основным материалом для изготовления данного тяжелонагруженного узла автотракторной техники является высококачественная сталь (сталь 45, 1044, SM45C и т. п.). В случае, когда длина карданного вала превышает 1500 мм, стальные универсальные шарниры обычно изготавливаются из двух частей для увеличения собственной частоты основного тона, которая обратно пропорциональна квадратному корню из удельного модуля [3].

Композитные материалы имеют много преимуществ перед сталью из-за высоких значений удельного модуля упругости, что позволяет использовать цельный композитный вал в качестве замены стального, состоящего из двух частей. Валы, изготовленные из композиционных материалов, резонируют при более высоких частотах вращения и сохраняют более высокий запас прочности по сравнению с карданными валами, изготавливаемыми из стали. Несмотря на широкую номенклатуру разработанных композиционных материалов на основе полимерных матриц, промышленное применение в отечественном машиностроении получило ограниченное число марок с заданными функциональными характеристиками [1, 2].

Специфические условия эксплуатации изделий из термопластичных материалов конструкционного назначения обуславливают необходимость целевого модифицирования полимерных матриц, которое приводит к снижению недостатков базовых и, часто, к приобретению новых свойств термопластов, усилению их достоинств. К основным недостаткам традиционных конструкционных термопластов относят сравнительно невысокие физико-механические характеристики в сочетании с удовлетворительными триботехническими и теплофизическими характеристиками. Эти особенности термопластов практически не позволяют использовать их в немодифицированном виде для изготовления изделий, эксплуатирующихся в широких диапазонах температур и нагрузок, в различных условиях воздействия нагрузки, а также в средах пассивного и агрессивного характера. Активные центры макромолекул, наличие которых обусловлено химическим строением цепей и условиями синтеза, при агрессивном воздействии на полимерный материал, как правило, являются очагами разрушения матрицы [4, 5, 6]. При этом взаимодействие активных центров макромолекул с различными реагентами эксплуатационной среды (кислород, низкомолекулярные продукты деструкции полимера, влага и т.п.) приводит к снижению эксплуатационных характеристик материала.

Целевое модифицирование промышленно выпускаемых полимеров с использованием различных технологических приемов, физических воздействий, введения активированных ингредиентов, либо применения в качестве полимерной матрицы многокомпонентных полимер-олигомерных и полимер-полимерных гибридных смесей является наиболее простым и эффективным путем повышения служебных характеристик базовых полимерных связующих. Реализация данного подхода экономична, с точки зрения технологии сравнительно проста. Как следует из литературных данных, наполнение – есть сочетание полимеров с твердыми, жидкими, газообразными ингредиентами, которые относительно равномерно распределяются в объеме с непрерывной полимерной фазой.

Таким образом, многие задачи конструкционного полимерного материаловедения могут быть успешно решены с помощью оптимального выбора наполнителей и модификаторов. Выбор конкретного приема получения

интенсивность: $d_1 = 7,17 \text{ \AA}$ ($I/I_s = 100$), $d_2 = 3,57 \text{ \AA}$ ($I/I_s = 80$) и $d_3 = 3,37 \text{ \AA}$ ($I/I_s = 35$) (d_1 , d_2 , d_3 – межплоскостные расстояния соответствующих рентгеновских рефлексов; I , I_s – интенсивность исследуемого и максимального рефлекса соответственно). Рефлексы полимерных материалов налагаются на серию рефлексов каолинита в области $d = 4,47 - 3,74 \text{ \AA}$, поэтому нельзя судить о каких-либо изменениях параметров рефлексов полимерных материалов. Однако наблюдается перераспределение интенсивностей в рентгенограммах исследуемых материалов, что может свидетельствовать о структурных изменениях в исследуемых механоактивированных нанокomпозиционных порошковых материалах [1].

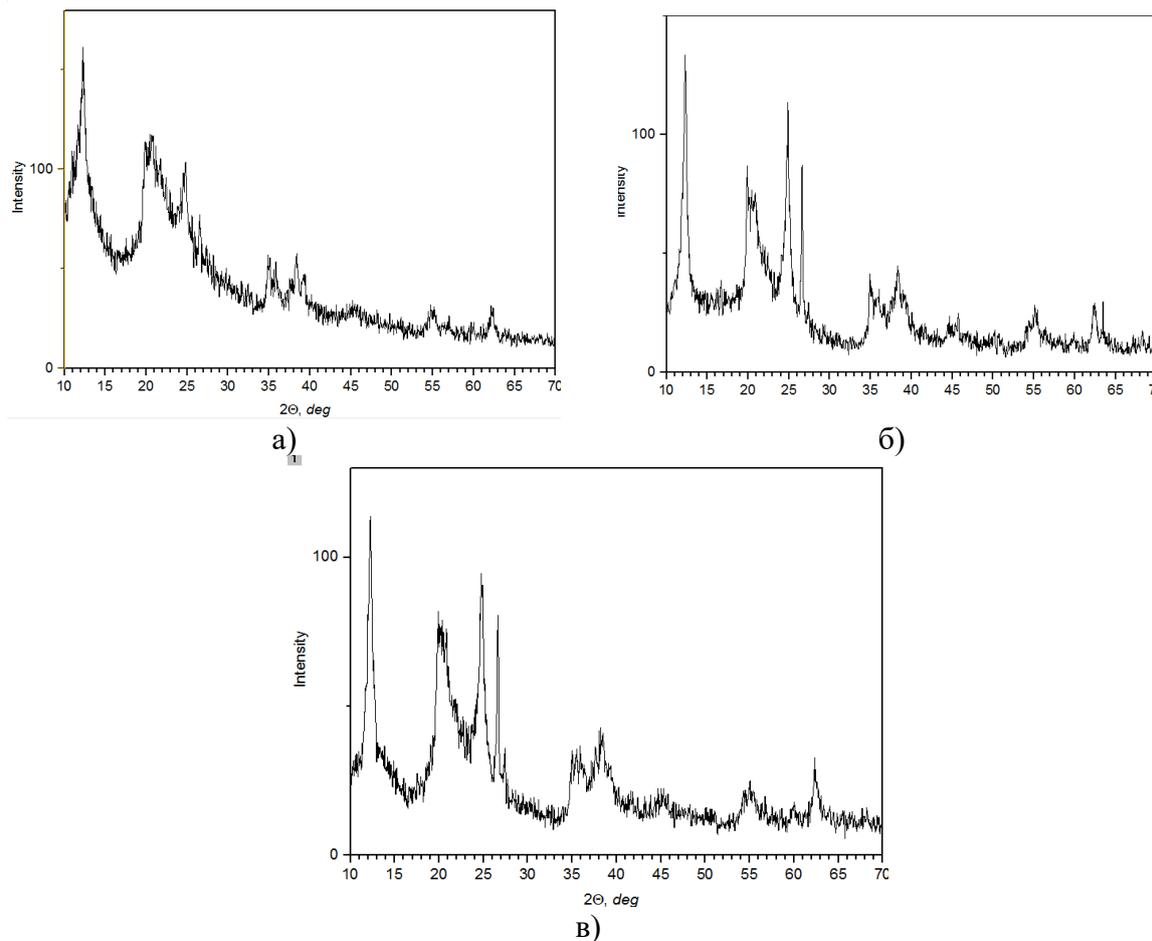


Рисунок 1. Рентгенограмма механоактивированных композиционных порошковых материалов: а-система «поливинилпирролидон ПВП + каолинит»; система «поливинилбутираль ПВБ + каолинит», система «поливинилбутираль ПВБ + каолинит» [2]

Уменьшение интенсивности рефлексов каолинита, их «размытие» в случае механоактивации смеси «поливинилпирролидон ПВП + каолинит» может свидетельствовать как об аморфизации кристаллитов данной смеси, так и об уменьшении геометрических размеров кристаллитов, т.е. увеличении дисперсности механоактивированных порошкообразных материалов. Это обусловлено более длительными временами механоактивации порошков исследуемого материала по

сравнению с системами «поливинилбутираль ПВБ + каолинит», «поливиниловый спирт + каолинит».

Определение теплофизических характеристик для данных механоактивированных нанокпозиционных материалов подтверждает процессы аморфизации кристаллических фаз при проведении процесса МА.

Разработана серия нанокпозиционных материалов на основе алифатических полиамидов, предназначенных для нанесения триботехнических покрытий на шлицевой соединение карданных валов [2]. При введении в состав полимерной матрицы механоактивированных наноразмерных частиц «поливинилбутираль ПВБ + каолинит», «поливиниловый спирт + каолинит» обеспечиваются повышенные значения адгезионной прочности и износостойкости вследствие формирования наночастиц структуры с повышенным упрочнением полиамидной матрицы в периферии наночастиц модификатора. Такие покрытия эффективны в узлах трения, эксплуатируемых с ограниченным подводом внешней смазки.

Для карданных валов грузовых автомобилей разработан состав композиционного материала, в котором использована синергическая смесь «поливинилбутираль ПВБ + каолинит», «поливиниловый спирт + каолинит» и фторсодержащего модификатора [2]. Вследствие наличия модифицирующих добавок различного состава и механизма действия формируется структура с повышенной износостойкостью благодаря образованию на поверхностях трения разделительного слоя из фторсодержащих и силикатсодержащих продуктов трибохимического превращения. Для формирования триботехнических покрытий узлов трения, эксплуатируемых без смазки, разработан композиционный материал на основе алифатических полиамидов, в котором роль смазочного компонента выполняют полиолефины [2]. При достижении в зоне контакта повышенных температур происходит плавление фазы полиолефина и образование на поверхностях трения разделительной пленки, снижающей коэффициент трения и интенсивность изнашивания.

Повышенной износостойкостью обладают покрытия из композиционного триботехнического материала на основе полиамида 6, модифицированного механоактивированной полимерной добавкой и сухой смазкой. Использование в качестве полимерной добавки дисперсного порошка механоактивированного полиамида 11 позволяет снизить уровень остаточных напряжений в покрытии и уменьшить расход дорогостоящего импортного полимера («Rilsan»), нашедшего в настоящее время широкое распространение в машиностроении [3-4].

Для карданных валов с повышенным эксплуатационным ресурсом разработан состав композиционного материала для триботехнических покрытий, в котором использована смесь механоактивированных наноразмерных наполнителей, один из которых является фторсодержащим олигомерным продуктом. Наличие в структуре фторсодержащего компонента обуславливает формирование на поверхностях трения разделительной пленки с низким сопротивлением сдвигу и способностью к знакопеременному переносу. Кроме того, механоактивированный фторсодержащий модификатор способствует упрочнению полиамидной матрицы благодаря формированию пространственной сетки межмолекулярных водородных связей по месту амидных и фторсодержащих групп. В результате такого модифицирования повышаются устойчивость к воздействию термоокислительных сред и гидрофобность покрытий на основе полиамида 6 [2].

4. Заключение

Таким образом, показано, что для создания новых видов модификаторов используют различного типа технологии, основанные на физических, химических, физико-химических принципах получения. В последние десятилетия для получения современных модификаторов, применяемых в химической промышленности, медицине, машиностроении, используется технология механохимического синтеза, заключающаяся в одновременном протекании как механического воздействия на модифицируемый материал, так и целенаправленного химического синтеза. В результате синергического воздействия формируются материалы, качественно отличающиеся по свойствам от исходных материалов, участвующих в синтезе модификатора. Предложены составы композиционных механоактивированных полимерных материалов для покрытий, позволяющие увеличить эксплуатационный ресурс карданных передач в 1.2-1.4 раза по отношению к существующим аналогам.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Григорьева Т. Ф. [и др.] Механохимический синтез дисперсных слоистых композитов на основе каолинита и ряда органических и неорганических кислот. Исследование методом ИК-спектроскопии // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32, № 2. – С. 214–220.
2. Овчинников Е. В. [и др.] Композиционные механоактивированные полимерные материалы машиностроительного назначения // Технологическое обеспечение и повышение качества изделий машиностроения и авиакосмической отрасли: сб. науч. ст. 14-й Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 50-летию Брянской научной школы технологов-машиностроителей, Брянск, 5–7 окт. 2022 г. – Брянск: БГТУ, 2022. – С. 228–232.
3. Григорьева Т. Ф. [и др.] Механоактивированные наполнители для полимерных нанокompозитов на основе регенерированных термопластов // Веснік ГрДУ. Сер. 6. – 2011. – № 1 (116). – С. 25–28.
4. Овчинников Е. В. Механоактивированные модификаторы для реактопластичных полимеров // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка. В 2 ч. Ч. 1: сб. докладов 13-го Междунар. симпозиума, Минск, 5-7 апр. 2023 г. – Минск: Беларуская навука, 2023. – С. 152-155.
5. Кравченко В. И. Структура и технология композиционных материалов для конструкций карданных передач серии «Белкард-2000». Дисс. ...канд. техн. наук: 05.02.01. – Гродно, 2001. – 140 с.
6. Bhajantri V. S. [et al.] Design and Analysis of Composite Drive Shaft // International Journal of Research in Engineering and Technology –2014 –№ 3 – Vol. 3 – P.738-745.
7. Bankar Harshal, Shinde Viraj, Baskar P. Material Optimization and Weight Reduction of Drive Shaft Using Composite Material // Journal of Mechanical and Civil Engineering – 2013. – №10 – Vol. 1 – P. 39 – 46.
8. Mehra N. [et al.] Thermal transport in polymeric materials and across composite interfaces. // Appl Mater Today. – 2018. – Vol. 12. – P. 92–130
9. Низкоразмерные системы: сб. науч. трудов / Под ред. В.Ф. Стельмаха и А.К. Федотова. – М.: 2000. –100 с.
10. Чвалун С. Н. Полимерные нанокompозиты // Природа. – 2001.– № 1. –С. 1-12.

Поступила в редколлегию 09.02.2024