Т.9 (2004), №2, 82–85

УДК 541.15:620.22-419:678.046.2

РАДИАЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АНТИФРИКЦИОННЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

В. М. СТАНКЕВИЧ[1+], В. В. СМИРНОВ[1, 2], Ю. М. ПЛЕСКАЧЕВСКИЙ[1], А. В. МАКАРЕНКО[2], А. В. КУРАШ[2]

[1] Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАНБ, ул. Кирова 32а, 246050 г. Гомель, Беларусь.
[2] Мозырский государственный педагогический университет, ул. Студенческая 28, 247460, г. Мозырь, Беларусь.

Методами электронного парамагнитного резонанса и гель-анализа исследовано влияние ионизирующего излучения и минеральных наполнителей (графит, тальк) на структуру и свойства полиэтилена высокой плотности. Показаны возможности регулирования структуры поверхностных слоев облученного полиэтилена, содержащего минеральные наполнители различной природы, при создании антифрикционных материалов.

Введение

Особенности формирования структуры полимерного связующего при введении твердых частиц связаны прежде всего с образованием граничных слоев, подвижность и плотность которых зависят от поверхностной энергии наполнителя и сегментальной подвижности макромолекул связующего [1, 2], и определяют направление и специфику радиационно-химических процессов при облучении подобных систем [3]. В работе [4] изучены процессы формирования сшитой структуры в полимерах, содержащих металлы и их оксиды, а также стекловолокно. В данной работе представлены результаты исследования влияния антифрикционных наполнителей на структурообразование в облученных композитах на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Интерес к таким материалам вызван прежде всего обнаруженной нами ранее высокой износостойкостью облученного полиэтилена [5]. В то же время комплекс вопросов, связанных с изучением антифрикционных свойств и структурных характеристик радиационно-модифицированных полимерных композитов на основе полиэтилена, содержащего различные минеральные наполнители, остается практически неизученным.

Методика эксперимента

Композиции ПЭВП (молекулярная масса 500000, плотность 0,95 г/см^3) с графитом марки ГС-1 (ГОСТ 295–73) и тальком марки ТРПН (ГОСТ 19729–74) готовили путем механического смешения исходных дисперсных порошков в лабораторном смесителе роторно-ножевого типа в течение 5 мин и скорости вращения 5000 мин$^{-1}$ с последующим горячим прессованием образцов в виде пластин толщиной 1 мм под давлением. Предварительно минеральные наполнители отжигали в течение 6 ч при температуре 473 К с целью удаления органических примесей и влаги. Содержание графита в композициях с ПЭВП составляло 0,19; 1,94 и 0,1; и талька 0,17; 0,2; 0,4; 0,69; 0,9; 1,9; 3,8; 5,68; 11,4 % по объему. Затем исходные и смесевые композиции подвергали облучению на воздухе в установке РХМ-γ-20 (мощность поглощенной дозы 0,97 кГр/с) с последующей термообработкой.

Оценку времени корреляции парамагнитного радикал-зонда τ_c в γ-облученных композициях проводили на радиоспектрометре РЭ1306 по стандартной методике, описанной в работах [6, 7]. В качестве парамагнитного зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетрапиперидин-1-оксил (ТЭМПО), который вводили в образцы из газовой фазы при 343 К в течение 3 ч. Предварительный анализ спектров ЭПР исследуемых композиций показал, что радикал-зонд не взаимодействует с твердой поверхностью наполнителя.

Гель-фракцию определяли экстрагированием в ксилоле капсул с исследуемым материалом (масса навески – 25 мг) в течение 40 ч в аппарате

+ Автор, с которым следует вести переписку.

Сокслета. После экстракции капсулы подвергали сушке в термошкафу при температуре 350 К в течение 3 ч для удаления остатков растворителя.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Рассмотрим влияние дозы облучения на сегментальную подвижность макромолекул в полиэтилене, наполненном тальком (рис. 1). Как видно из рисунка, эффективность действия ионизирующего излучения на сегментальную подвижность тем выше, чем больше концентрация введенного минерального наполнителя. Наиболее значительные изменения наблюдаются в диапазоне поглощенных доз 0,2–0,5 МГр. Дальнейший рост радиационного воздействия не влияет на сегментальную подвижность макромолекул. Для доз облучения 0,5 и 1,0 МГр обнаружен значительный рост значений τ_c (соответственно 10 и 20%) при содержании наполнителя выше 4,0 об.%. Показано, что для исходного необлученного композита влияние минерального наполнителя проявляется в снижении времени корреляции иминоксильного радикала при стабилизации исследуемого показателя при концентрации 1,0 об.%, что связано, по-видимому, с разрыхлением граничных слоев на наполнителе и повышением подвижности макромолекул в аморфной фазе. При повышении поглощенной дозы до 0,2 МГр τ_c достигает максимума в области концентраций 0,8 об.% наполнителя, когда граничные слои разрыхляются, и стабилизируется при 2,0 об.%, что связано с уплотнением граничных слоев на минеральном наполнителе. Кривая *2* при дозе 0,1 МГр является в некотором смысле суперпозицией кривых *1* и *3*, для которой в области малых добавок характерно некоторое повышение подвижности макромолекул за счет протекания переходных процессов в граничном слое наполненного материала. По-видимому, увеличение количества полиэтилена, находящегося в состоянии граничных слоев на поверхности раздела фаз, приводит к ощутимому увеличению плотности поперечных сшивок за счет высокоэнергетических вторичных электронов наполнителя, воздействующих на полиэтилен в межфазных прослойках из-за нарушения электронного равновесия в области малых концентраций в композите. Таким образом, применение метода парамагнитного зонда для оценки межмолекулярного сшивания в аморфной фазе наполненного полиэтилена показывает более интенсивное изменение исследуемого параметра на начальном этапе облучения в области доз до 0,5 МГр. Применяемый метод достаточно чувствителен к воздействию как облучения, так и к влиянию минерального наполнителя, поэтому он гораздо эффективнее метода гель-фракции, который в основном используют при исследовании пространственной структуры.

Установлено, что влияние радиационного воздействия и минерального наполнителя на образование в полиэтилене гель-фракции (рис. 2) проявляется в более узком диапазоне доз облучения (до 0,2 МГр) и практически не зависит от процентного содержания талька. Тем не менее, полученные данные по изменениям гель-фракции находятся в хорошем соответствии с результатами, представленными на рис. 1. Так, при дозе облучения 0,1 МГр максимальные значения гель-фракции достигаются при содержании ≈ 0,17 об.% талька в композиции, чему практически соответствуют максимальные значения сегментальной подвижности макромолекул в аморфной фазе. В высоконаполненном полиэтилене на начальном этапе облучения формирование сшитой структуры происходит с меньшей скоростью, поскольку малоподвижная аморфная фаза препятствует реком-

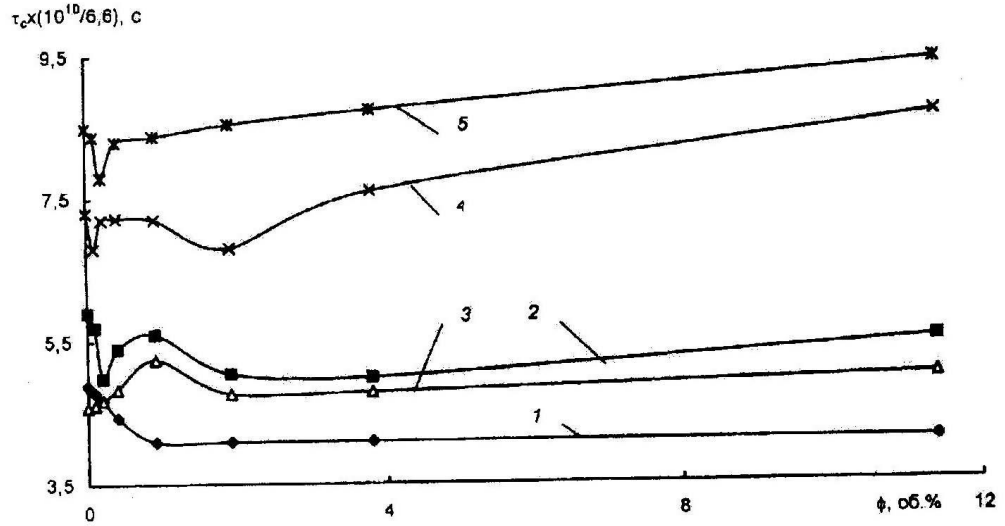

Рис. 1. Зависимость времени корреляции вращения парамагнитного зонда от концентрации талька в ПЭВП (композиции облучены дозами 0 (*1*), 0,1 (*2*), 0,2 (*3*), 0,5 (*4*), 1,0 (*5*) МГр)

бинации свободных радикалов и образованию поперечных связей. Применение минеральных наполнителей различной природы позволяет регулировать в облученном полиэтилене структуру граничных слоев. Так, введение графита в полиэтилен в количестве 0,19 об.% при поглощенных дозах до 0,5 МГр позволяет увеличить по сравнению с исходным полимером содержание гель-фракции в два раза (рис. 3). Исследование особенностей образования сшитой структуры в поверхностных слоях полиэтилена показало, что для исходного полиэтилена характерно увеличение глубины деструктированного слоя на начальном этапе облучения. Для полиэтилена, содержащего 1,94 об.% графита (рис. 4), толщина деструктированного граничного слоя быстро уменьшается с ростом дозы облучения и стабилизируется гораздо раньше, чем для исходного полимера. Наличие в полимере графита, формирование с его участием структур с пониженной сегментальной подвижно-

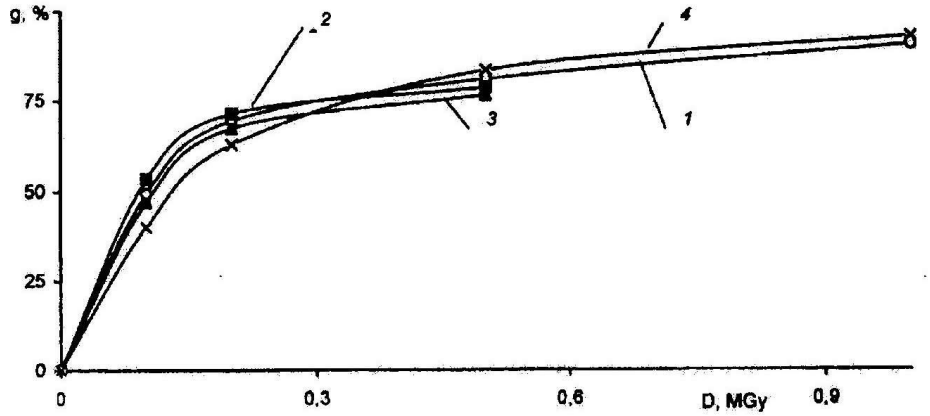

Рис. 2. Зависимость содержания гель-фракции от дозы облучения ПЭВП, содержащего 0 (*1*), 0,17 (*2*), 0,69 (*3*), 5,68 (*4*) об.% талька

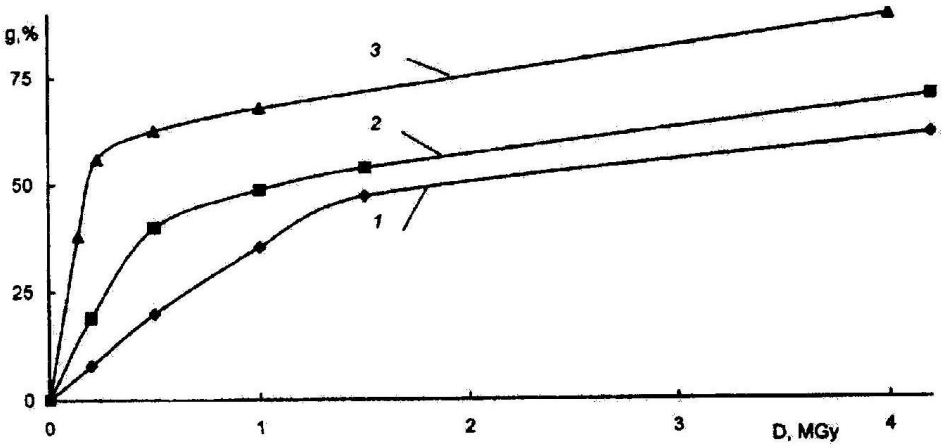

Рис. 3. Зависимость содержания гель-фракции от дозы облучения ПЭВП, содержащего 0 (*1*), 0,19 (*2*) и 1,94 (*3*) об.% графита

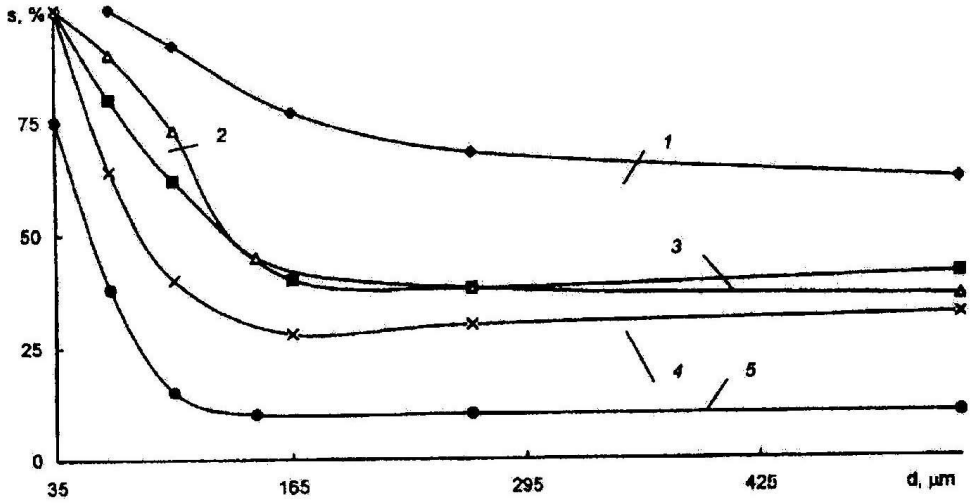

Рис. 4. Изменение содержания золь-фракции по глубине образца ПЭВП, содержащего 1,94 об.% графита, облученного на воздухе дозами 0,14 (*1*), 0,23 (*2*), 0,5 (*3*), 1,0 (*4*), 4,0 (*5*) МГр

стью снижает диффузионную проницаемость материала [8] и препятствует проникновению кислорода в его граничные слои. Особенности структуры наполненного материала, а также появление в поверхностных слоях полярных групп [9], существенно снижают поступление кислорода в объем образца, что приводит к увеличению глубины деструктированного слоя лишь на начальном этапе облучения (при дозах < 0,14 МГр), в то время как на представленном рис. 4, кривая *2*, мы наблюдаем заключительную фазу взаимодействия наполненного полиэтилена с γ-излучением в кислородсодержащей среде.

Заключение

Таким образом, результаты, представленные в работе, позволяют качественно, а в ряде случаев и количественно, оценить воздействие ионизирующих излучений на структуру и свойства полимерных композитов, наполненных минеральными наполнителями. Применение радиоспектроскопических методов исследования позволило оценить структурные изменения в аморфной (более подвижной) фазе наполненного полиэтилена при действии γ-излучения.

Установлено, что введение малых добавок минерального наполнителя вызывает некоторое увеличение сегментальной подвижности макромолекул неупорядоченной фазы полиэтилена. При этом в области малых концентраций, когда возрастает количество центров кристаллизации, а размер сферолитов уменьшается и повышается общая упорядоченность кристаллической фазы, в межсферолитных прослойках подвижность аморфной фазы увеличивается. Этот эффект тем более характерен для ПЭВП с его высокой скоростью кристаллизации. Различия в последующем характере изменений τ_c от концентрации наполнителя связано с соотношением значений времени корреляции стабильного иминоксильного радикала, характеризующих поверхностную энергию наполнителя и подвижность макромолекул аморфной фазы связующего. В случае, когда качественно оцененная методом парамагнитного зонда поверхностная энергия выше кинетической энергии макромолекул связующего (ПЭВП), увеличение концентрации наполнителя способствует интенсивному снижению сегментальной подвижности макромолекул неупорядоченной фазы.

Литература

1. **Деликатная И. О., Смуругов В. А., Плескачевский Ю. М.** // Материалы, технологии, инструменты, 7 (2002), № 2, 91–95
2. **Станкевич В. М., Смирнов В. В., Плескачевский Ю. М., Янкова Г. Е.** // Материалы, технологии, инструменты, 5 (2000), № 1, 28–31
3. **Плескачевский Ю. М., Смирнов В. В., Макаренко В. М.** Введение в радиационное материаловедение полимерных композитов. Мн.: Наука и техника (1991)
4. **Гордиенко В. П.** Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев: Техника (1985)
5. **Плескачевский Ю. М., Смирнов В. В., Копылов С. В., Дубова Е. Б.** // Трение и износ, 2 (1981), № 6, 1034–1039
6. **Кузнецов А. Н.** Метод спинового зонда. М.: Наука (1976)
7. **Вассерман А. М., Коварский А. Л.** Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. М.: Наука (1986)
8. **Чалых А. Е.** Диффузия в полимерных системах. М.: Химия (1987)
9. **Плескачевский Ю. М., Качалова Т. М., Селькин В. П., Макаренко В. М.** // ДАН БССР, 27 (1983), № 3, 235–237

Stankevich V. M., Smirnov V. V., Pleskachevsky Yu. M., Makarenko A. V. and Kurash A. V.

Radiation modification of polymer composites with antifrictional fillers.

The effect of ionizing radiation and mineral fillers (graphite, talc) on the structure and properties of high-density polyethylene (HDPE) by the methods of electron paramagnetic resonance (EPR) and gel-analysis. Vistas is regulating structure of the surface layers of exposed polyethylene containing different-nature mineral fillers are shown at developing antifrictional materials.

Поступила в редакцию 20.02.2002.

© В. М. Станкевич, В. В. Смирнов, Ю. М. Плескачевский, А. В. Макаренко, А. В. Кураш, 2004.