

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской Академии наук
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский Томский политехнический
университет»

на правах рукописи



Буслович Дмитрий Геннадьевич

**РАЗРАБОТКА ЭКСТРУДИРУЕМЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ
СВМПЭ КОМПОЗИТОВ
ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТОДОМ ШНЕКОВОЙ ЭКСТРУЗИИ**

Специальность: 2.6.17 - Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Панин Сергей Викторович

г. Томск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Полиолефины. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ)	12
1.2 Виды наполнителей, модификаторов для СВМПЭ, их влияние на структуру и свойства композитов, механизмы изнашивания.....	14
1.3 Методы изготовления изделий из СВМПЭ	25
1.4 Постановка задачи исследований.....	42
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	44
2.1 Материалы исследований.....	44
2.2 Методики исследований.....	51
ГЛАВА 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКСТРУДИРУЕМОСТИ СВМПЭ	59
3.1 Введение к главе 3.....	59
3.2 Результаты и обсуждение.....	59
Выводы по главе 3.....	67
ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СОВМЕЩЕНИЯ НА СТРУКТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ-ПП.....	69
4.1 Введение к главе 4.....	69
4.2 Варьирование типа полипропилена	70
4.3 Варьирование исходного размера частиц СВМПЭ	72
4.4 Варьирование содержания полимерного пластификатора	73
4.5 Выбор рационального состава полимерного композита СВМПЭ- <i>n</i> *вес. % ПП	80
4.6 Варьирование нагрузочно-скоростных параметров трибоиспытаний	87
4.7 Трибоиспытания в условиях граничной смазки и варьирования нагрузочно-скоростных параметров.....	90
Выводы по главе 4.....	94
ГЛАВА 5 СТРУКТУРА, ЭКСТРУДИРУЕМОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ СВМПЭ+ПП+ПЭ-ПРИВ-ВТМС, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОДНОШНЕКОВОЙ ЭКСТРУЗИИ	96

5.1 Введение к главе 5.....	96
5.2 Компьютерный дизайн состава экструдруемых трехкомпонентных композитов «СВМПЭ + ПП + ПЭВП-прив-ВТМС» с заданными механическими и трибологическими свойствами.....	97
5.3 Сравнительный анализ структуры, трибологических и механических свойств композитов «СВМПЭ + ПП + ПЭВП-прив-ВТМС», полученных методами горячего прессования и одношнековой экструзии	105
Выводы по главе 5.....	113
ГЛАВА 6 СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗНАШИВАНИЯ ЭКСТРУДИРУЕМЫХ КОМПОЗИТОВ СВМПЭ, АРМИРОВАННЫХ СТЕКЛОПОЛННИТЕЛЯМИ РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ И РАЗМЕРА	115
6.1 Введение к главе 6.....	115
6.2 Механические и трибологические свойства композита СВМПЭ+ПП+ПЭВП-ППС	117
6.3 Механические и трибологические свойства композита «СВМПЭ+ПП+ПЭВП-МСВ».....	120
6.4 Механические и трибологические свойства композита «СВМПЭ+ПП+ПЭВП-РСВ»	122
6.5 Сравнительный анализ композитов, полученных методом горячего прессования и одношнековой экструзии	125
6.6 Разработка требований к свойствам армированных СВМПЭ композитов..	136
6.7 Алгоритм разработки рецептуры композита для направляющих.....	137
Выводы по главе 6.....	143
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	145
СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ	148
ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	149
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	151
Приложение А Патент на изобретение «Экструдруемый антифрикционный композит на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена».....	169
Приложение Б Акт использования результатов диссертационной работы в практической работе ООО «НИОСТ».....	170
Приложение В Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе	171

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) обладает высокой износостойкостью, прочностью, долговечностью, ударной вязкостью, низким коэффициентом трения, биосовместимостью, что определяет исключительные области его промышленного применения. Несмотря на высокие физико-механические свойства СВМПЭ, получение изделий из него сопряжено с рядом технических проблем. Прежде всего, по причине сверхбольшой молекулярной массы ($1,5 \div 11$ млн. г/моль) и сверхвысокой вязкости СВМПЭ практически не способен перерабатываться методами литья под давлением и экструзии. Сложность переработки СВМПЭ в первую очередь связана с тем, что этот материал переходит в высокоэластичное, но не в вязкотекучее состояние, необходимое для реализации процессов экструзии. Изготовление же объемных изделий из СВМПЭ другими методами экономически крайне затратно и/или требует использования сложного и дорогостоящего технологического оборудования.

Проведенный анализ научной литературы показывает, что, одним из вариантов решения данной проблемы является применение композитов на основе СВМПЭ, содержащих пластифицирующие добавки (наполнители). Это позволит значительно улучшить технологические свойства и получать изделия традиционными для полимеров методами: литья под давлением, экструзии и др. Однако введение подобных добавок неизбежно сопровождается снижением физико-механических характеристик. В связи с этим актуально создание экструдированных износостойких полимерных композитов на основе СВМПЭ, не уступающих по свойствам ненаполненному полимеру, включая повышение прочностных свойств введением армирующих волокон. Это требует проведения дополнительных систематических исследований, посвященных влиянию введения различного рода пластифицирующих наполнителей на изменение реологических и физико-механических свойств композитов на его основе (для экструзионного изготовления изделий). Важным аспектом при проведении подобных

исследований является анализ формирующейся структуры композитов во взаимосвязи со свойствами.

Степень разработанности темы исследования. Исследования в данном направлении известны в научно-технической литературе. Следует отметить работы различных авторов, в том числе *G. Liu, E.M. Lee*, О.И. Скульского, *S. Kurtz, M.F. Diop, Z. Guo*, А.Ю. Беданокова, *L.M. Fang*, А.А. Охлопковой, *K.L.K. Lim, M. Xie*, Ю.Е. Дорошенко, *L.F.M. Rocha, M. Ahmad* и др. Однако, опубликовано не так много работ, посвященных взаимосвязи структуры и механических и трибологических свойств композитов на основе СВМПЭ, полученных методами экструзии. Представляет значительный научный и практический интерес к проведению систематического исследования структуры, механических и трибологических свойств СВМПЭ-композитов, полученных одношнековой экструзией фидстоков, сформированных двухшнековым компаундированием.

Рассматриваются различные подходы к переработке и изготовлению СВМПЭ-композитов. В работах *S. Kurtz* сообщается, что плунжерная экструзия и горячее прессование позволяют консолидировать порошок СВМПЭ, обеспечивая величину остаточной пористости менее 1%. Данными методами спекают порошок СВМПЭ в условиях повышенной температуры и высокого давления, прикладываемых в течение длительного времени (до нескольких часов). Однако такие условия формования увеличивают риск разрушения молекулярных цепей и окисления, в результате чего может существенно снизиться способность к длительному сохранению структуры и свойств консолидированного полимера и изделий из него. Кроме того, указанные методы спекания приводят к появлению дефектов на границах структурных элементов (например, сферолитов). Это может быть причиной инициации трещин и вызывать разрушение при приложении длительных статических, циклических и ударных нагрузок, что наблюдалось в работах *S. Tower*. Кроме того, сцепление молекул полимера существенно ограничивает подвижность молекулярных цепей. В этом контексте, одним из путей повышения технологичности (перерабатываемости) СВМПЭ является,

например, уменьшение количества переплетений на единицу молекулярной цепи. Для этого может использоваться растворение полимера в подходящем органическом растворителе в условиях ниже, так называемой «концентрации перекрытия», обычно превышающей 50% от содержания СВМПЭ.

Другим направлением решения указанной проблемы является смешивание СВМПЭ с низковязкими полимерами, такими как ПЭВП, ПП, полиэтиленгликоль и др. В этом случае возникает проблема, связанная с эффективным диспергированием низковязких полимеров вследствие значительного несоответствия между их вязкостью. В работах Диопа (*Diop*) был предложен метод твердофазного сдвигового распыления (*solid-state shear pulverization, SSSP*). Продемонстрирована эффективность смешивания при содержании СВМПЭ в смеси с ПЭВП до 50 мас. %. Далее такие смеси легко перерабатываются путем обычной экструзии или литья под давлением, обеспечивая достижение высоких механических свойств, включая высокую ударную вязкость и трещиностойкость.

Цели и задачи. Целью диссертационного исследования является разработка составов экструдированных износостойких композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена для переработки методом одношнековой экструзии.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать влияние введения порошков различных полиолефинов на экструдированность, формирование структуры и механические свойства композитов на основе СВМПЭ при их изготовлении методом горячего прессования.

2. Разработать состав и способ получения фидстока с последующим изготовлением экструдированного износостойкого композита на основе смеси СВМПЭ *GUR 2122* – ПП21030, обладающего совокупностью физико-механических свойств, не уступающих ненаполненному СВМПЭ. Оценить влияние условий трибонагружения на трибологические характеристики разработанного композита на основе СВМПЭ в условиях сухого трения и граничной смазки.

3. Исследовать влияние содержания наполнителей ПЭВП-прив-ВТМС и ПП21030 на экструзируемость, формирование структуры и механические свойства трехкомпонентных композитов на основе СВМПЭ *GUR 2122*, полученных одношнековой экструзией фидстоков, сформированных двухшнековым компаундированием.

4. Разработать состав экструзируемого износостойкого композита на основе смеси «СВМПЭ + ПЭВП-прив-ВТМС + ПП», армированного стекловолокнами, и определить оптимальное аспектное соотношение (в интервале 15 мкм – 3 мм) и содержание волокон путем установления взаимосвязи между структурой и механическими/трибологическими характеристиками.

Научная новизна

1. Предложен подход к упрочнению СВМПЭ мелкодисперсными включениями ПП, реализуемый посредством жидкофазного диспергирования частиц размером несколько сотен микрометров в расплаве порошка СВМПЭ в двухшнековом экструдере, что позволило одновременно обеспечить необходимую экструзируемость композита и повышение его механических и трибологических свойств.

2. Развита методика определения рационального состава и режима изготовления экструзируемых композитов СВМПЭ-ПП, основанная на построении поверхностей эффективных (технологических, механических и трибологических) характеристик от значений управляющих параметров: а) содержания пластифицирующего компонента (полипропилена ПП21030) и б) количества переработок смеси в экструдере, использующая метод линейной интерполяции ограниченного количества экспериментальных данных с применением полинома Лагранжа.

3. В рамках представлений о материалах с иерархически организованной структурой разработан экструзируемый износостойкий композит на основе СВМПЭ, армированный стекловолокнами и упрочненный мелкодисперсными включениями полипропилена, обладающий высокими механическими

характеристиками, а также сопротивлением изнашиванию при различных нагрузочно-скоростных параметрах трибоиспытаний.

Теоретическая значимость работы. Полученные результаты расширяют представления полимерного материаловедения в области закономерностей формирования структуры СВМПЭ-композитов при компаундировании компонентов с различными температурами кристаллизации.

Практическая значимость работы. По совокупности всех исследованных физико-механических и трибологических свойств, включая результаты испытаний на растяжение, измерения показателя текучести расплава, износ при сухом трении, состав на основе мелкодисперсного порошка *GUR2122* «СВМПЭ + ПЭВП-прив-ВТМС + ПП+МСВ» рекомендуется для изготовления направляющих для роликовых и пластинчатых цепей, для конвейеров, а также для производства труб методами шнековой экструзии. По результатам выполнения исследований получен акт внедрения от ООО «НИОСТ» (г. Томск). На состав разработанного экструдированного антифрикционного композита на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена получен Патент на изобретение №2674019 (дата выдачи 04.12.2018 г.).

Связь работы с Государственными программами и темами. Работа выполнялась в рамках следующих научных проектов и программ: проект РФФИ № 16-48-700192_p_a «Научные основы создания многоуровневых твердосмазочных, экструдированных, антифрикционных композитов на базе перспективных термопластичных полимеров для медицины и машиностроения» (2016 – 2018 гг.); проект РФФИ № 19-38-90106 Аспиранты «Разработка научных основ создания экструдированных антифрикционных композитов на основе матрицы сверхвысокомолекулярного полиэтилена для аддитивных производственных технологий с использованием компьютерного проектирования» (2019 – 2022 гг.); проект РФФИ № 20-58-00032 Бел_a «Создание бионически адекватного полимер-полимерного эндопротеза сустава» (2020 – 2022 гг.); проект ФЦП «Разработка с использованием многоуровневых компьютерных моделей иерархически армированных гетеромодульных экструдированных

твердосмазочных нанокompозитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена для применения в узлах трения и футеровки деталей машин и механизмов, работающих в условиях Крайнего Севера» (уникальный идентификатор проекта *RFMEFI60417X0154*, 2017-2018 гг.).

Методология и методы исследования. Основными методами исследования в работе являются растровая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, инфракрасная спектроскопия на основе Фурье-преобразования, а также дифференциальная сканирующая калориметрия. Используются методы измерения механических свойств и трибологических испытаний, а также методы планирования эксперимента и статистической обработки данных.

Положения, выносимые на защиту

1. Методика жидкофазного диспергирования крупноразмерных (сотни мкм) частиц ПП в матрице СВМПЭ, основанная на их компаундировании в двухшнековом экструдере и последующей переработке фидстока одношнековой экструзией, обеспечивающая однородное распределение частиц пластифицирующего компонента в виде включений размером до 10 мкм вследствие развития интенсивных сдвиговых деформаций и различия температур плавления полимеров.

2. Состав и способ получения экструдированного износостойкого композита «СВМПЭ *GUR2122* + 20 вес.% ПП21030», реализуемый одношнековой экструзией гранулята компаундированной смеси полимерных порошков, в котором дисперсное упрочнение мелкими частицами ПП обеспечивает повышение как прочностных свойств по сравнению с чистым СВМПЭ, так и сопротивления изнашиванию в условиях сухого трения и граничной смазки в диапазоне нагрузочно-скоростных параметров трибоиспытаний $P = 60 - 140$ Н, $V = 0,1 - 0,5$ м/с.

3. Рациональный состав экструдированного фидстока для получения износостойких композитов «СВМПЭ + 17 вес.% ПЭВП-прив-ВТМС + 12 вес. % ПП + 5 вес.% МСВ», определенный методом линейной интерполяции с использованием полинома Лагранжа, позволяющий при переработке

одношнековой экструзией обеспечить повышенные механические свойства за счёт преимущественной ориентации стекловолокон и компатибилизации компонентов вследствие наличия в ПЭВП привитых силановых групп.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных исследовательских методов и оборудования, систематическим характером проведения экспериментов и измерений, обработкой данных, а также согласием полученных результатов с данными работ других авторов.

Результаты работы были представлены на международных и всероссийских семинарах, симпозиумах и конференциях: Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Современные технологии и материалы новых поколений» 09 – 13 октября 2017 г., Томск, Россия; XII Международная конференция «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций» 21 – 25 мая 2018 г., Екатеринбург, Россия; XVII Международный научно-исследовательский конкурс «Лучшая научно-исследовательская работа 2018» 20 ноября 2018 г., Пенза, Россия; IX Международная научно-техническая конференция «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» 26 – 28 февраля 2019 г., Омск, Россия; XII Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы машиностроения» 29 октября – 1 ноября 2019 г., Томск, Россия; X Международная научно-техническая конференция "Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства" 26 – 29 февраля 2020 г., Омск, Россия.

Личный вклад автора. Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, проведении структурных исследований, а также механических и трибологических испытаний, статистической обработке полученных результатов. Постановка задач, обсуждение всех научных результатов и положений, изложенных в работе, проведено совместно с научным руководителем профессором С.В. Паниным. По результатам исследования написаны статьи в соавторстве и сделаны доклады на научных конференциях.

Соответствие паспорту заявленной специальности.

Тема и содержание диссертационной работы соответствует научной специальности 2.6.17 - Материаловедение (в соответствии с предыдущей редакцией номенклатуры паспорту специальности 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)):

1) «Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий» (п. 1);

2) «Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой» (п. 4)

Публикации. Основное содержание работы изложено в 11 публикациях, из них 8 статей опубликованы в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий ВАК РФ, 3 статьи - в журналах, включенных в библиографические базы данных цитирования *Web of Science* и *Scopus*, и в одном патенте на изобретение РФ.

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и обозначений, списка публикаций по теме диссертации и списка литературы из 150 использованных источников, а также 3х приложений. Всего 171 страница, в том числе 75 рисунков и 39 таблиц.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В данном разделе приведены основные сведения о способах получения экструдированных и антифрикционных полимерных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Приведены сведения о наполнителях различной природы и размеров, рассмотрены результаты исследований, посвященных повышению экструдированности СВМПЭ путем введения пластифицирующих наполнителей. Проанализированы работы по повышению механических свойств и износостойкости СВМПЭ за счёт введения различных наполнителей. На основании проведенного анализа различных методов переработки композитов на основе СВМПЭ, включая сопротивление изнашиванию формируемых полимерных композиционных материалов, делается постановка задач исследований.

1.1 Полиолефины. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ)

Полиолефины — класс высокомолекулярных соединений, относящихся к числу наиболее распространенных термопластичных полимеров, получаемых из низкомолекулярных веществ — олефинов (мономеров) [1]. Химическая формула представлена на рисунке 1.1:

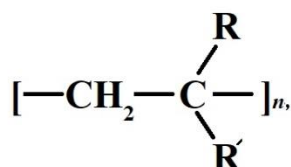


Рисунок 1.1 – Общая химическая формула полиолефинов [2]

Полимеры, у которых при нагревании не образуется поперечных химических связей и которые при некоторой характерной для каждого полимера температуре могут многократно (повторно) размягчаться и переходить из

твердого в пластическое состояние, называют термопластами [3,4]. Известно, что повторная переработка может вызвать ухудшение ряда свойств термопластичных полимеров [5].

Термопласты подразделяется на две группы, аморфные и полукристаллические (рисунок 1.2). У аморфных термопластов линейные молекулярные цепи часто существуют в произвольных положениях и ориентациях в объемном полимере. Расстояние между ними пропорционально их динамическому состоянию, которое определяется температурой [6,7]. Молекулы в полукристаллических термопластах, как правило, характеризуются относительно правильной повторяющейся структурой [8]. Такое строение определяет морфологию материала и определяется его химической структурой. Полукристаллические термопласты обычно имеют более высокие температуры размягчения, чем аморфные.

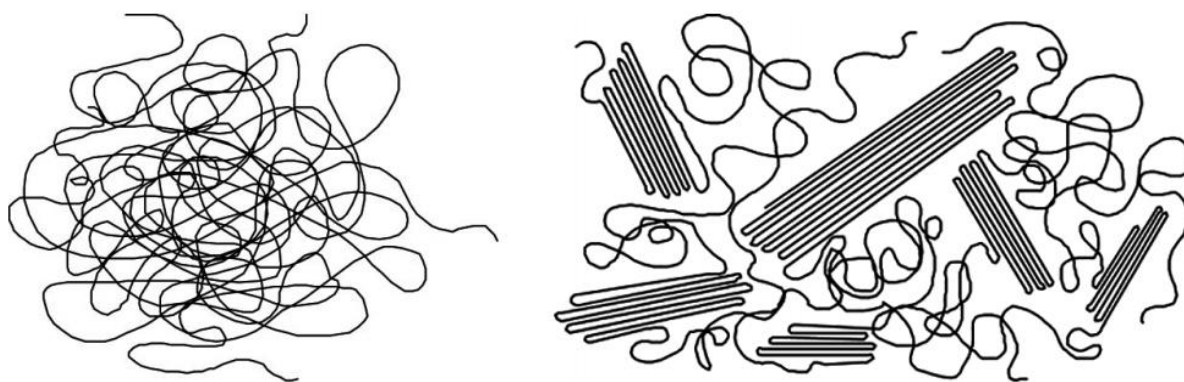


Рисунок 1.2 – Аморфная и полукристаллическая структура термопластов [2]

Диапазон температур, при которых можно эксплуатировать изделия из термопластов без ухудшения их механических свойств, ограничен. Согласно приведенной на рисунке 1.3 «пирамиде полимеров», чем ближе термопластичный полимер расположен к вершине «треугольника», тем выше допустимая температура его эксплуатации [9].



Рисунок 1.3 – Пирамида полимеров по температуре их плавления [10]

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), благодаря высокой молекулярной массе (от 1,5 до 11,5 млн. [11-16]), обладает более высокой прочностью и ударной вязкостью по сравнению с другими типами полиэтилена. Изделия из СВМПЭ получают следующими методами переработки: горячее прессование; гель-формирование (гель-прядение); плунжерная экструзия и др. Их обзор и сравнение рассмотрены в разделе 1.3.

1.2 Виды наполнителей, модификаторов для СВМПЭ, их влияние на структуру и свойства композитов, механизмы изнашивания

Полиэтилены из-за их углерод-углеродной основы относительно гибки. Инертные наполнители часто добавляют для увеличения модуля упругости при изгибе. Чаще всего используются наполнители в виде частиц, поскольку

волокнистые наполнители имеют тенденцию вызывать сильное коробление и обладают сильно анизотропными свойствами [17].

Полимерные наполнители. Эффективными полимерными наполнителями считаются политетрафторэтилен (ПТФЭ), полиэтиленгликоль (ПЭГ), полипропилен (ПП), полиамид (ПА), полиимид (ПИ) и др. Некоторые полимерные добавки направлены на повышение износостойкости (ПТФЭ и ПА), другие на повышение твердости (ПИ, ПЭЭК, ПФС). Количественные показатели влияния наполнения полимерными частицами на трибологические и механические характеристики СВМПЭ представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Влияние наполнения полимерными частицами на трибологические и механические результаты по сравнению с ненаполненным СВМПЭ

Вид наполнителя	Содержание / Размер	Трибологические результаты	Механические результаты
Полиимид (ПИ) [18]	10–90 вес.% Оптимально- 50% вес.%	Коэффициент трения (КТ) - ↓на 25–35% Интенсивность износа ↓на 15%	-
Полиэтиленгликоль (ПЭГ) [19]	Лучшее соотношение СВМПЭ / ПЭГ 60/4	-	Модуль упругости ↑ на 25,5% Прочность на изгиб ↓ на 20%
Поли-тетрафторэтилен (ПТФЭ) [20]	2, 3 и 5 вес.% Оптимально - 2 вес.%	Шероховатость ↑на 59% Удельный износ ↓на 50% КТ ↓на 10%	-
Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) [21]	20, 40, 50, 60, 80 вес.% Оптимально - 50 вес.%	-	Предел текучести при растяжении ↓ на 14,7% Предел прочности ↓на 30% Деформация при разрыве ↑ на 380%
Полипропилен (ПП) [22]	10-50 вес.% Оптимально – 30 вес.%	Износостойкость на уровне чистого СВМПЭ	Предел прочности ↑ на 5 МПа Удлинение ↓ 300 до 200%

Ченг и др. [18] исследовали влияние морфологии и распределения частиц ПИ в смесях СВМПЭ/ПИ с массовым соотношением 90/10, 70/30 и 50/50 на

трибологические свойства. Показано, что по мере увеличения массового отношения компонентов морфология ПИ в смеси с СВМПЭ изменяется от островковой (рисунок 1.4,а) до слоистого строения (рисунок 1.4,в).

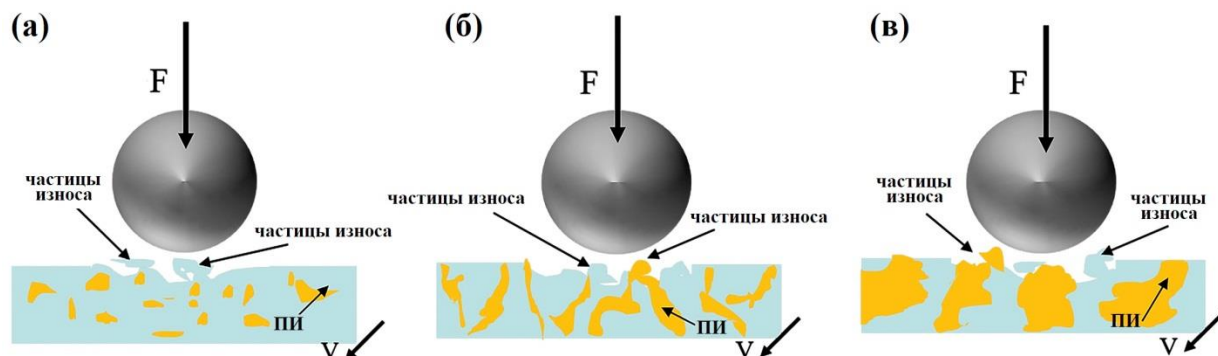


Рисунок 1.4 – Схема процесса изнашивания композитных смесей СВМПЭ/ПИ:
(а) СВМПЭ/ПИ (90/10); (б) СВМПЭ/ПИ (70/30); (в) СВМПЭ/ПИ (50/50) [18]

Для смеси СВМПЭ/ПИ с низкой концентрацией ПИ (90/10) частицы ПИ создают эффект упрочнения, что позволяет повысить твердость СВМПЭ и приводит к повышению износостойкости (с $0,145 \text{ мм}^3$ до $0,125 \text{ мм}^3$). Для СВМПЭ/ПИ с массовым соотношением 70/30 предлагается аналогичный механизм, поскольку слоистая структура ПИ формируется внутри матрицы СВМПЭ (рисунок 1.4,б). При высокой концентрации ПИ (50%), хотя твердость и увеличивается, но при этом образуется большая сплошная область ПИ и очевидное «двухфазное» строение ослабляет эффект армирования дисперсными частицами, что приводит к дальнейшему увеличению износа (до $0,138 \text{ мм}^3$, рисунок 1.4,в).

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) также, как и СВМПЭ, имеет низкий коэффициент трения и высокую износостойкость. Гурген и др.[20] вводили в СВМПЭ 2, 3 и 5 вес.%. ПТФЭ. Оптимальное содержание наполнителя с точки зрения уменьшения величины износа (величина износа снизилась с $1,5 \times 10^{-5}$ до $1,0 \times 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$) являлось 2 вес.%. При добавлении 5 вес.%. ПТФЭ величина износа повышается и находится на уровне чистого СВМПЭ.

В работе [22] в качестве полимерного наполнителя использовался полипропилен (ПП). Содержание ПП варьировалось от 20 до 80 вес.%. Зависимости предела прочности и относительного удлинения при разрыве смесей СВМПЭ/ПП от массовой доли ПП представлены на рисунке 1.5.

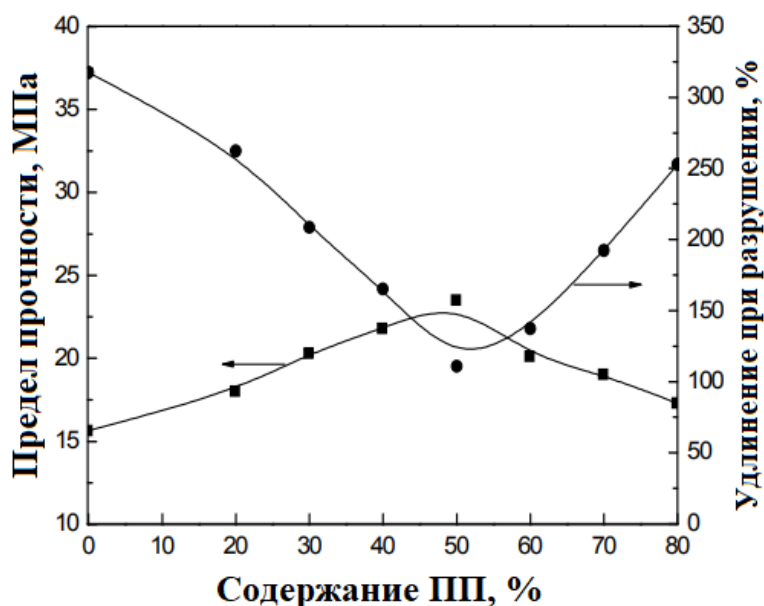


Рисунок 1.5 – Предел прочности и относительное удлинение при разрыве смесей СВМПЭ/ПП в зависимости от массовой доли ПП [22]

Видно, что прочность на разрыв смесей СВМПЭ/ПП выше, чем у ненаполненного СВМПЭ. Когда массовая доля ПП составляет 50%, композит имеет максимальную прочность и минимальное удлинение при разрыве. Величина изнашивания композитов СВМПЭ/ПП повышается с увеличением содержания полипропилена. Оптимальным содержанием ПП, при котором износостойкость находилась на уровне чистого СВМПЭ, было 30 вес.%.

Нанонаполнители. Полимерные нанокомпозиты (ПНК) могут быть определены как смесь двух или более материалов, где матрица представляет собой полимер, а дисперсная фаза имеет, по крайней мере, один размер менее 100 нм. Идеальная конструкция нанокомпозита включает отдельные наночастицы, гомогенно диспергированные в матричном полимере. Дисперсность наночастиц является ключевой задачей для реализации полного потенциала улучшения

свойств. Армирующий эффект наполнителя объясняется несколькими факторами, такими как свойства полимерной матрицы, природа и тип нанонаполнителя, концентрация полимера и наполнителя, аспектное соотношение, размер, ориентация и распределение частиц. В таблице 1.2 приведены некоторые из нанонаполнителей для СВМПЭ.

Таблица 1.2 – Влияние нанонаполнителей на трибологические и механические характеристики в сравнении с ненаполненным СВМПЭ

Вид наполнителя	Содержание / Размер	Трибологические результаты	Механические результаты
Многослойные углеродные нанотрубки [23]	0,1, 0,5 и 1 вес.% Оптимально – 1 вес.%	Коэффициент трения (КТ) ↓ на 24% Износ ↓ на 74%	Твердость-105%
Наноалмаз [25]	0,5, 1 и 2 вес.% 30–40 нм Оптимально - 1 вес.%	КТ ↓ на 24% Износ ↓ на 72%	Предел текучести - ↑ на 2 МПа Микротвердость ↓ на 3%
Наночастицы ZnO [26]	5–10 вес.% Оптимально - 5 вес.% Размер- <100 нм	Потеря веса (мг) ↓ на 58,5%	-
Наноглина [27]	0,5, 1,5 и 3 вес.% Оптимально- 1,5 вес.%	Срок службы - более 100 000 циклов	Жесткость ↑ на 34%
Наносферы SiO_2 [28]	0,5, 1, 2, 4 вес.% Оптимально 1 вес.%	КТ ↓ на 50% Объемный износ ↓ на 29,4%	-
Нанопластинки графена [29]	От 0,1 до 10 вес.% Оптимально- 0,5 вес.%	-	Модуль упругости ↑ на 30% Предел текучести ↑ на 13% Предел прочности на разрыв ↓ на 25%

Углеродные наночастицы, такие как углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна (УНВ), графен, наноалмазы, используются в качестве армирующих материалов для улучшения механических свойств СВМПЭ. Уникальные оптические, электрические, механические и термические свойства УНТ и их использование для создания композитов привлекли особое внимание [21]. Диспергирование УНТ в полимерных материалах и взаимодействие между УНТ и макромолекулярными цепями являются ключевыми факторами для

передачи свойств УНТ полимерной матрице. Баэна Х.К. и др. [23] были исследованы трибологические характеристики композитов, наполненных тремя различными концентрациями многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) (0,1 вес.%, 0,5 вес.% и 1,0 вес.%). Испытания на износ проводились на возвратно-поступательном трибометре. Композит с 1,0 вес.% МУНТ имел самый низкий коэффициент трения (0,13 против 0,17 для чистого СВМПЭ). Интенсивность износа снижается с увеличением количества нанотрубок до 0,5 вес.% и затем незначительно возрастает при содержании трубок до 1 вес.%. (7×10^{-6} мм³/Н*м для чистого СВМПЭ и 5×10^{-6} мм³/Н*м для 0,5 вес.% МУНТ). Наблюдалась значительная пластическая деформация изношенной поверхности ненаполненного СВМПЭ. Ее удалось уменьшить за счёт введения МУНТ. Анализ продуктов износа позволил понять характеристики износа чистого СВМПЭ и композитов СВМПЭ+МУНТ. В чистом СВМПЭ формировалось наибольшее количество мелких частиц (1–10 мкм), а также самая высокая объемная концентрация крупных частиц (> 50 мкм). В отличие от ненаполненного СВМПЭ композит, содержащий 0,5 вес.% МУНТ, показал самую низкую скорость образования мелких частиц и самую низкую объемную концентрацию крупных частиц.

Галец и др. [24] исследовали механические и трибологические свойства композитов на основе СВМПЭ при добавлении 5 и 10 вес.% УНВ. Предел текучести повысился с 21 до 23 МПа, а модуль упругости возрос на 100 МПа. Интенсивность изнашивания (схема «палец-диск», $P=3,5$ МПа, $V=180$ об/мин) при введении 5 вес.% УНВ находилась на уровне чистого СВМПЭ; при введении 10 вес.% УНВ величина износа нанокомпозита повышается в связи с наличием в нем более крупных кластеров нановолокон.

Прасад [26] сравнил влияние содержания микро- и нано- ZnO в СВМПЭ и обнаружил, что «СВМПЭ+5 вес. % нано- ZnO » имел самую высокую износостойкость. Поверхности изнашивания были гладкими в композитах нано- ZnO /СВМПЭ по сравнению с композитами микро- ZnO /СВМПЭ, где наблюдали признаки развития микроабразивного износа.

Неорганические наполнители широко используются для повышения жесткости и снижения стоимости полимерных композитов. Граница раздела между частицами неорганического наполнителя и полимерной матрицей, обладающих различными свойствами, играет важную роль в формировании механических свойств композита. Совместимость между жестким наполнителем и полимерной матрицей влияет на диспергируемость наполнителя и адгезию между двумя компонентами, которые, в свою очередь, определяют конечные механические свойства. В таблице 1.3 приведены некоторые из распространенных неорганических наполнителей, используемых для введения в СВМПЭ.

Таблица 1.3 – Влияние неорганических наполнителей на трибологические и механические характеристики в сравнении с ненаполненным СВМПЭ

Вид наполнителя	Содержание / Размер	Трибологические результаты	Механические результаты
Цеолит [30]	10-20 вес.% Оптимально 10 вес.%	КТ ↓ на 10–20% Потеря объема ↓ на 15–20%	Прочность на разрыв ↓ на 11% Ударная вязкость ↑ на 25% Модуль ↑ на 31% Относительное удлинение ↓ на 10,8%
Тальк $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ [31]	10-20 вес.% Оптимально 20 вес.%	КТ ↓ на 45% Износ ↓ на 50%	-
Алендронат натрия (AlN) [32]	1 вес.%	КТ ↓ на 10% Удельный износ - ↓ на 10%	Модуль Юнга ↓ на 5% Микротвердость ↓ на 4% Предел прочности на разрыв ↓ на 16%
Каолин [33]	Размер-10 мкм 11–26,5 вес.% Оптимально - 20 вес.%	КТ ↓ на 13% Износ ↓ на 44%	-
Дисульфид молибдена [34]	0,4—7 вес.%	КТ не меняется Износ ↓ на 50-75%	-

Чанг [30] изучал влияние введения частиц цеолита в СВМПЭ на трибологические и механические характеристики. Показано, что за счет добавления различных концентраций цеолитных частиц относительное удлинение при разрыве и предел прочности снизились, но модуль упругости был увеличен.

Кроме того, коэффициент трения также уменьшался. При армировании цеолита на поверхности трения наблюдались более гладкие поверхности и более мелкие канавки. После испытаний образующаяся на поверхности контртела пленка переноса была шероховатой и прерывистой, тогда как для композита «СВМПЭ+цеолит» она была гладкой и сплошной.

Хуан [32] исследовал композиты «алендронат натрия $AlN/СВМПЭ$ » в условиях граничной смазки. Низкий коэффициент трения наблюдался при более низких нагрузках, тогда как при более высоких нагрузках коэффициент трения был выше, чем у СВМПЭ в деионизированной воде и физиологическом растворе.

В работе [35] в качестве неорганических наполнителей для СВМПЭ использовали аттапульгит, каолин, монтмориллонит, синтетическую слюду и тальк. Содержание наполнителя в матрице составляло 1 вес.%. Трибологические исследования проводили по схеме возвратно-поступательного скольжения с использованием стального контртела из ШХ15 диаметром 10 мм; нормальная нагрузка составляла 10 Н, частота 100 Гц, продолжительность эксперимента 60 мин. Кривые коэффициента трения, показанные на рисунке 1.6,а, гладкие, а период приработки около 400 с относительно короткий. Среди пяти видов неорганических наполнителей аттапульгит показал лучшие характеристики сопротивления истиранию. В частности, средний коэффициент трения композита СВМПЭ / аттапульгит составляет 0,30, что на 20% ниже, чем у чистого СВМПЭ. Соответственно интенсивность его изнашивания была $8,8 \times 10^{-6} \text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$, что на 30% ниже по сравнению с ненаполненным СВМПЭ ($12,6 \times 10^{-6} \text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$). На рисунке 1.6, б видно, что тенденция к снижению интенсивности износа пяти композитов почти согласуется с тенденцией к уменьшению коэффициента трения. Высокий коэффициент трения и скорость износа ненаполненного СВМПЭ обусловлены сильным адгезионным взаимодействием матрицы и стального шарика.

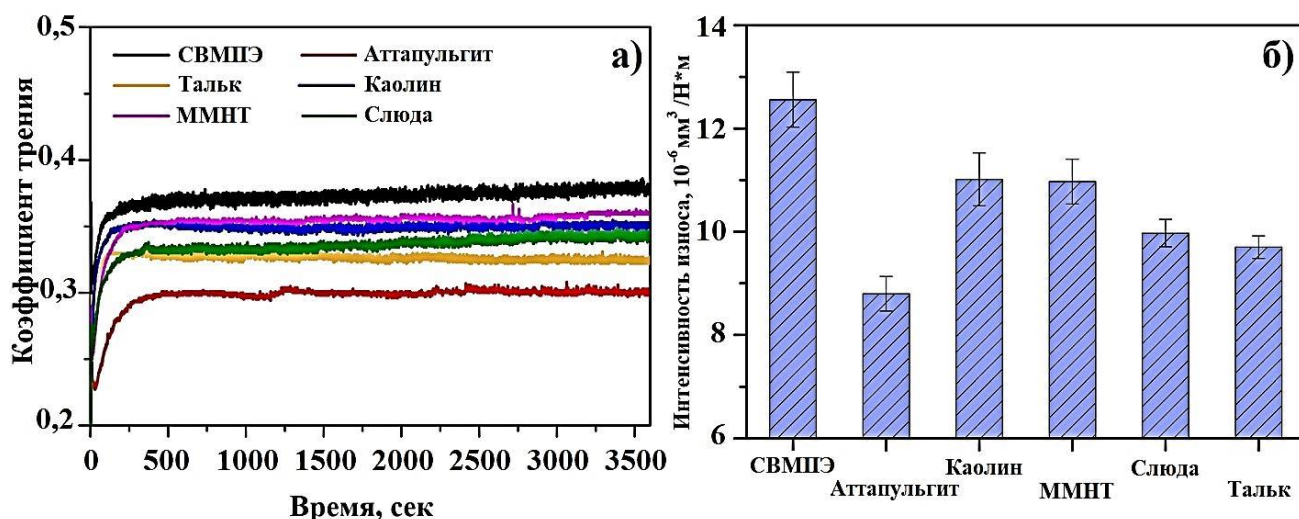


Рисунок 1.6 – Коэффициент трения (а) и интенсивность износа (б) СВМПЭ и композитов на его основе с неорганическими наполнителями: аттапульгит, каолин, монтмориллонит (ММНТ), синтетическая слюда и тальк [35]

При введении в СВМПЭ неорганических наполнителей адгезия между композитами и стальным шариком (контртелом) уменьшалась, что проявлялось в низких значениях коэффициента трения и интенсивности изнашивания.

Волокнистые наполнители - это непрерывные волокна (типа войлока) или рубленные (длинно- или коротковолокнистые) волокна. Они обладают высокой армирующей способностью и позволяют формировать полимерные конструкции особой прочности. Концентрация волокнистых наполнителей в пластиковых изделиях не должна превышать 50%. Волокнистые наполнители повышают механические характеристики полимеров, однако их недостаточная текучесть не позволяет использовать их при формовании сложно-конструкционных изделий. Волокна имеют шероховатую неправильную или гладкую цилиндрическую форму. Гладкие волокна недостаточно сцепляются с матрицей, но ускоряют процесс смачивания полимерными смолами. При производстве термопластов волокнистые наполнители механически перемешивают с полимерами. При последующей обработке наполненных композиций большая часть волокон разрушается. В таблице 1.4 описаны ряд волокнистых наполнителей и изменение свойств при их введении в СВМПЭ.

Таблица 1.4 – Влияние наполнения волокнами на трибологические и механические результаты по сравнению с ненаполненным СВМПЭ

Вид наполнителя	Содержание / Размер	Трибологические результаты	Механические результаты
Углеродные волокна [36]	от 1 до 12 вес.% 1мм Оптимально 8 вес.%	КТ↓ в 2 раза Износ ↓ в 2 раза	Предел текучести ↑ на 9 МПа Модуль ↑ на 700 МПа
Арамид [37]	10–30 вес.%	-	Модуль упругости ↑ от 1 ГПа до 3 ГПа Предел текучести ↑ от 22 МПа до 53 МПа
Стекловолокна [38]	от 2,5 до 15,0 вес.%. Оптимально 10 вес.%.	КТ↓ на 15% Износ ↓ в 2 раза	-
Базальт[39]	5 до 20 вес.%, Оптимально 5 вес.%.	5 мас.% Базальтового волокна, снижается до 7,7 раз	при сохранении эластичности, повышается прочность и модуль упругости композитов на 30– 40%.
Волластонит[40]	5 до 20 вес.%. Оптимально 10 вес.%.	Износ ↓ на 30% без модификации и на 40% с модификацией волластонита	-

В работе [36] проведены исследования СВМПЭ-композитов, содержащих рубленные углеродные волокна в количестве до 12 вес.%. В результате отжига на воздухе при температуре 500°С на поверхности волокон образовывалась дефектная структура и повышалась их поверхностная активность. Введение в СВМПЭ необработанных углеволокон сопровождалось увеличением модуля Юнга от 0,75 ГПа для ненаполненного СВМПЭ до 1,54 ГПа при их содержании 10 вес.%. В случае введения термически окисленных волокон при их содержании 2 вес.% модуль упругости достигал 1,56 ГПа, в то время как при степени наполнения 8 вес.% он практически линейно возрастает более чем в 1,5 раза, достигая величины $E=3,7$ ГПа.

Эффекты введения стекло- (СВ) и углеродных волокон (УВ) на триботехнические свойства композитов на основе СВМПЭ исследованы в [38].

Содержание УВ и СВ варьировали от 2,5 до 15,0 вес.%. Твердость композитов возрастала с увеличением содержания волокон. С повышением твердости несущая способность композита увеличивалась, а износ материалов в паре трения уменьшался. Это способствовало снижению коэффициента трения и повышению износостойкости композитов. Композит с 12,5 вес.% УВ показал самые низкие значения интенсивность износа и коэффициента трения - $3,56 \times 10^5 \text{ мм}^3/\text{Н} \times \text{м}$ и 0,11 соответственно. 10 вес.% СВ являлось оптимальным содержанием для эффективного снижения величины износа и коэффициента трения композитов на основе СВМПЭ ($3,00 \times 10^5 \text{ мм}^3/\text{Н} \times \text{м}$ и 0,091 соответственно).

В работе [40] исследовали композиты на основе СВМПЭ, наполненные волокнами волластонита с аспектным соотношением 10:1, 15:1 и 20:1. Волокна модифицировали силан-титанатом. Показано, что абразивная износостойкость композитов зависела от содержания волокон, их аспектного отношения, размеров абразивных частиц и скорости скольжения. Добавление волокон волластонита улучшило стойкость к истиранию композитов с содержанием волокон от 5 до 20 вес.%; при этом максимальная стойкость к истиранию была при 10 вес.%, а аспектное соотношение волокон составляло 20:1 (для ненаполненного 102 мм^3 , для 10 вес.% без модификации 73 мм^3 , с модификацией 62 мм^3). Увеличение аспектного отношения волокон было наиболее важным фактором в улучшении сопротивления истиранию. Износостойкость композитов увеличивалась при комбинированной модификации волокон силаном и титанатом, но снижалась за счет увеличения размеров абразивных частиц и скорости скольжения. Показано, что абразивный износ композитов обусловлен, главным образом, пластической деформацией, пропахиванием, микрорезанием, микрорастрескиванием.

Исходя из выше изложенного, можно сделать вывод, что все рассматриваемые наполнители имеют те или иные достоинства либо недостатки. Введение наполнителей в зависимости от их природы, по-разному меняет комплекс свойств СВМПЭ. Так волокнистые (углеродные, арамидные, базальтовые и стекловолокна), неорганические (цеолит, тальк, дисульфид молибдена) и полимерные (полипропилен, политетрафторэтилен) наполнители

позволяют значительно улучшить ряд физико-механических и трибологических характеристик СВМПЭ уже при содержании: для волокнистых - до 10 вес. %, неорганических - до 10 вес.%, полимерных - до 30 вес.%. В дальнейшем исследовании использовано именно такое их процентное содержание.

1.3 Методы изготовления изделий из СВМПЭ

Горячее прессование. Прессование - один из старейших методов обработки материалов. Для полиолефинов это был один из первых промышленных методов. В зависимости от температуры процесса его подразделяют на высокотемпературное (горячее) и низкотемпературное (холодное). При горячем прессовании (ГП) материал, например, в виде пресс-порошка или листов помещают в разомкнутую пресс-форму, нагретую до заданной температуры. При опускании плунжера пресса форма замыкается, материал в результате нагревания и создаваемого прессом давления растекается и заполняет формующую полость, приобретая размеры и конфигурацию изделия (рисунок 1.7.)

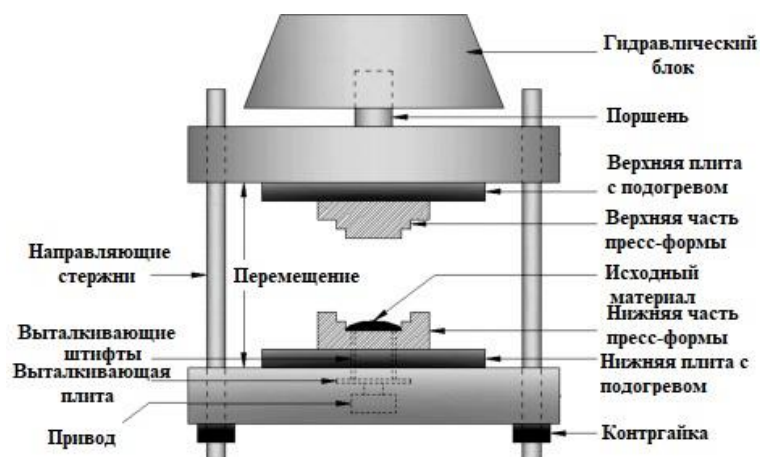


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение процесса горячего прессования [41]

Процесс ГП является наиболее распространенным методом производства композитов из СВМПЭ, используемых в машиностроении, горнодобывающей промышленности, медицине и т.д. [42-44]. Условия ГП, особенно температура формования, прикладываемое давление, время выдержки являются наиболее

важными параметрами, влияющими на механические свойства композитов. Вопросы, посвященные влиянию температуры на морфологию и свойства СВМПЭ, обсуждаются в [45,46].

В работе [46] варьировали температуру прессования на уровне ниже, равной и выше температуры плавления – 110 °С, 140 °С и 160 °С соответственно. Одновременно варьировали давление прессования – 9,7 МПа, 13,8 МПа и 18,03 МПа. Оптимальным режимом изготовления СВМПЭ являлся режим: температура 160 °С и давление 18,03 МПа. При данном режиме удается достичь плотности образца 0,94 г/см³, а также сократить величину усадки до уровня 3%.

Описаны различные общие рекомендации по подбору давления прессования. В литературе рекомендуется использовать давления в очень широком диапазоне: 2–100 МПа [47-51]. В работе [47] образцы изготавливали при трех давлениях - 10 МПа, 15 МПа и 20 МПа. Показано, что давление прессования оказывает существенное влияние на механические и трибологические свойства СВМПЭ. При давлении 15 МПа получено самое высокое значение объемной твердости - 28,5 МПа. Пиковые разрушающие нагрузки для трех образцов СВМПЭ составляли 133,5 Н, 201,6 Н и 162,4 Н. Таким образом, давление прессования 15 МПа обеспечивает максимальные прочность на сдвиг и удлинение при разрыве. Одновременно коэффициент трения достигает наименьшего значения (около 0,025), равно как и весовой износ (0,93 мг за 10 000 циклов тестирования). На рисунке 1.8 показаны фотографии структуры образцов СВМПЭ, полученных при разном давлении прессования.

При давлении прессования 10 МПа наблюдаются крупные дефекты, что видно на поверхностях излома (рисунок 1.8, а). Подобная (дефектная) структура приводит к снижению механических свойств и износостойкости.

Повышение давления до 15 МПа исключает появление подобного типа дефектов (рисунок 1.8, б). Авторами [52-55] представлены результаты исследований по варьированию времени выдержки при горячем прессовании.

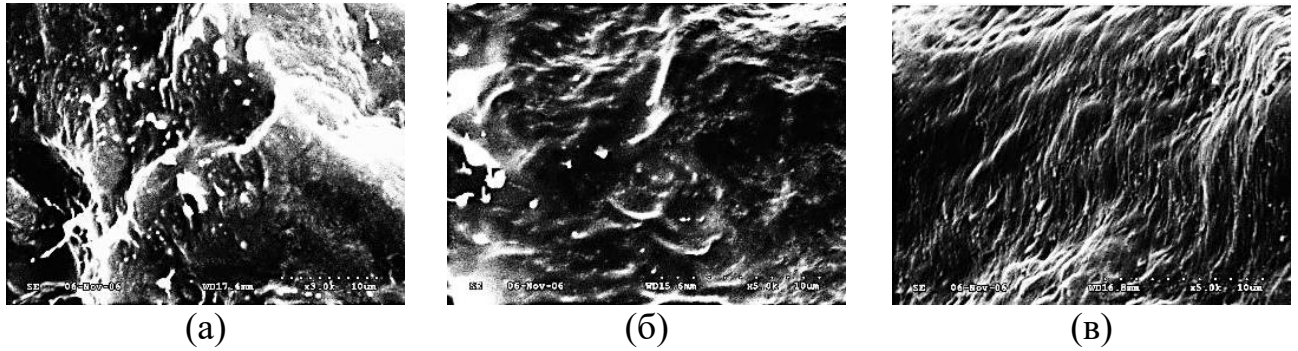


Рисунок 1.8 - РЭМ-изображения структуры образцов СВМПЭ, отформованных под давлением 10 МПа (а), 15 МПа (б) и 20 МПа (в) [47]

В работе [54] время выдержки варьировали от 15 до 90 мин, температуру выдержки - от 145 °С до 200 °С. На рисунке 1.9, а показаны кривые зависимости температуры от времени на протяжении всего процесса формования.

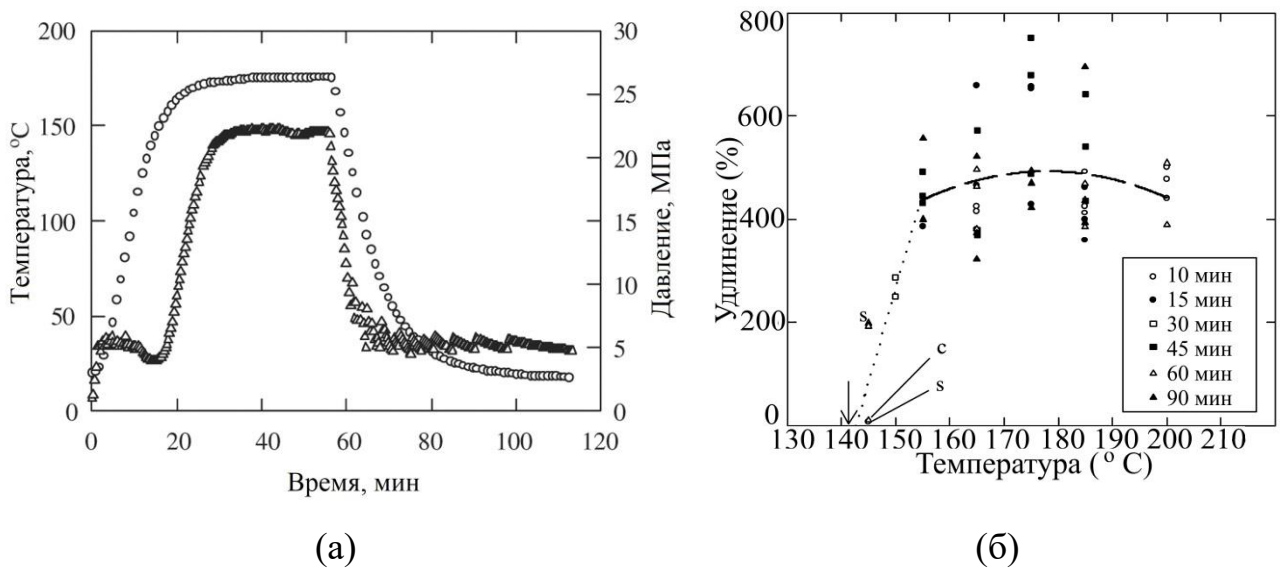


Рисунок 1.9 - Зависимости температуры и давления от времени горячего прессования (а) и относительное удлинение до разрыва при испытаниях на растяжение при постоянной скорости деформации 10^{-3} с^{-1} (б) [54]

Показано, что причиной изменения механических свойств при варьировании «термической истории» было окисление (таблица 1.5.), происходившее во время переработки. Это следует из наличия карбонильного пика поглощения (по данным инфракрасной спектроскопии с преобразованием

Фурье). Степень окисления рассчитывается по Фурье-спектрам по методике, предложенной *Premnath* и др. [56]:

$$\text{Степень окисления} = A_{1650-1800\text{см}^{-1}} A_{1420-1550\text{см}^{-1}}^{-1}; \quad (1.1)$$

где $A_{1650-1800\text{см}^{-1}}$ пик, обусловленный карбонильными колебаниями, а также другими связями, связанными с окислением; $A_{1420-1550\text{см}^{-1}}$ представляет собой пик поглощения, связанный с наличием метиловой и метиленовой групп.

Данные в таблице 1.5. свидетельствуют о небольшой, но возрастающей степени окисления по мере увеличения температуры и времени выдержки, что объясняет падение величины удлинения до разрыва (рисунок 1.9, б).

Таблица 1.5 – Измерения индекса окисления по данным Фурье-спектроскопии для порошка СВМПЭ в исходном состоянии и композитов отформованных прессованием, полученных при различных максимальных температурах формы и времени выдержки

Материал	Индекс окисления
Исходный порошок	0,0000
155 °С, 15 мин.	0,0071
165 °С, 90 мин.	0,0146
185 °С, 90 мин.	0,0178

Гель-формирование. Во второй половине XX века компания *DSM (Dutch State Mines, Heerlen, Netherlands)* изобрела процесс прядения из раствора/геля, который позволил производить волокна из СВМПЭ с очень высокими механическими свойствами. В 1979 году Смит П. и др. [57,58] продемонстрировали возможность производства волокон из СВМПЭ путем формования из неориентированного полуразбавленного раствора со значениями прочности и модуля от 3 ГПа до 100 ГПа соответственно. В настоящее время производство высокопрочных и высокомодульных волокон из СВМПЭ в

промышленных масштабах осуществляется методом прядения из геля, производимым компаниями *DSM*, *Toyobo* и *Allied Signal*.

Смит П., Афшари М., Хугстин В., Лемстра П., Уорд И. и др. внесли большой вклад в развитие метода создания СВМПЭ волокон. Они открыли полимерный состав и условия обработки для производства высокоориентированных полиэтиленовых волокон со значениями прочности и модуля до 1,5 ГПа и 70 ГПа соответственно [58-61]. Процесс гель-формования волокон СВМПЭ схематически показан на рисунке 1.10.

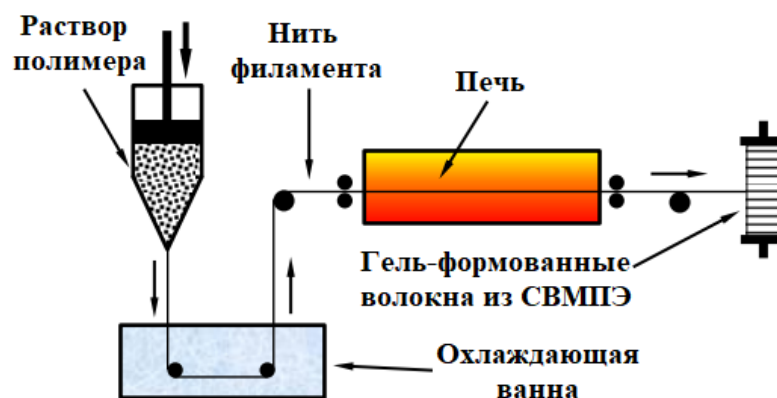


Рисунок 1.10 – Схематическое изображение процесса формирования геля из раствора для производства волокон из СВМПЭ [58]

Свойства геля и получаемых волокон зависят от таких факторов, как используемые растворители, концентрация полимера и температура переработки [62]. В настоящее время для формирования геля из СВМПЭ используются растворители, такие как парафиновое масло, декалин и парафин [63]. Полиэтиленовые волокна, полученные методом гель-формовки, обладают фибриллярной структурой. Типичные волокна из СВМПЭ с фибриллярной структурой показаны на рисунке 1.11.

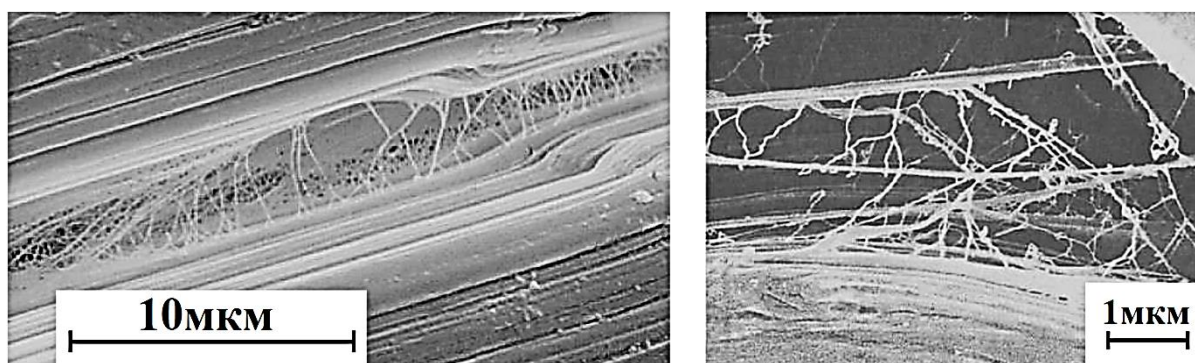


Рисунок 1.11 – Фибриллярная структура гелевых волокон СВМПЭ, показывающая, что волокна соединены пучками очень тонких фибрилл; на обеих микрофотографиях отчетливо видны макрофибриллярные структуры на поверхности волокон [64]

Данная фибриллярная структура наблюдалась многими исследователями, и предполагается, что эти фибриллы состоят из микрофибрилл или слабо связанных пучков микрофибрилл [65]. Их размеры варьируются от нано до макромасштаба. Внутренняя структура микрофибрилл характеризуется регулярным чередованием кристаллических блоков, разделенных некристаллическими зонами. Морфология гель-формованных волокон из СВМПЭ чрезвычайно сложна из-за многочисленных этапов обработки, связанных с их производством.

Исследования Джейкобса [66] на гелеобразных полиэтиленовых волокнах показали, что пластическая деформация в этих волокнах происходит за счет удлинения цепи, то есть приложенная нагрузка заставляет молекулярные цепи разворачиваться. Для вытяжки волокон из СВМПЭ используется метод ориентационного вытягивания до сверхвысокой степени, чтобы максимально выпрямить свернутую молекулярную цепочку и улучшить механические свойства [67,68]. Волокно из СВМПЭ обладает множеством превосходных механических свойств и высоким значением поглощения энергии, поэтому его обычно используют при производстве шлемов, ударостойких пластин и пуленепробиваемых жилетов.

Экструзионная обработка и формование СВМПЭ. Экструзия – метод формования в экструдере изделий или полуфабрикатов неограниченной длины продавливанием расплава полимера через формующую головку с каналами необходимого профиля. По устройству и принципу работы основного узла, продавливающего расплав в головку, экструдеры подразделяются на шнековые, плунжерные и комбинированные. Результаты исследований в области экструзионной обработки и формования полимеров достаточно широко представлены в литературе [69-78]. К основным технологическим параметрам процесса экструзии относятся температура переработки полимера, давление расплава, температура зон головки и температурные режимы охлаждения сформованного экструдата. Показателем эффективности работы экструдера является отношение производительности к потребляемой мощности.

Технологичность полимера определяет основные технологические параметры экструзии, а также вид получаемого изделия. Из маловязких расплавов невозможно получить сплошную экструзионную заготовку в виде пленки, трубы, профиля. Для экструзии применяются материалы и режимы переработки, при которых показатель текучести расплава (ПТР) может меняться в пределах 0,3-12 г/10 мин. При слишком высокой вязкости расплава получать изделия методом экструзии трудно из-за большого сопротивления течению расплава, возникновения неустойчивого режима движения потока материала. Все это приводит к образованию дефектов изделий. Повышение температуры переработки может привести к термодеструкции расплава, а увеличение давления, мощности привода при более низких температурах – к механодеструкции, т. е. для экструзии расплавов должны применяться полимеры с довольно узким пределом колебания вязкости. Выходящий из головки экструдат должен обладать формоустойчивостью. Требования к ней зависят от последующих технологических операций: деформации расплава в свободном состоянии либо в калибрующем приспособлении. В свою очередь формоустойчивость зависит от температуры и молекулярной массы полимера. Поэтому для различных видов изделий рекомендуется перерабатывать расплав с различным ПТР. Так, трубы,

кабельные покрытия производят из расплава полимера с ПТР от 0,3 до 1 г/10 мин. Это связано с выбором полимера большой молекулярной массы. Последняя определяет эксплуатационные свойства изделий – повышенные физико-механические характеристики. Пленки, листы получают при экструзии расплава с ПТР в пределах 1-4 г/10 мин [79].

Плунжерная экструзия СВМПЭ. Принцип действия плунжерного (поршневого) экструдера заключается в том, что плунжер, двигаясь в цилиндре, выдавливает из него предварительно загруженный полимер. В цилиндр плунжерного экструдера загружается значительная порция полимерного материала, которая в процессе работы практически не перемешивается. Это сильно затрудняет прогрев полимера, так как он обладает плохой теплопроводностью. Поэтому плунжерные экструдеры пригодны для переработки лишь таких материалов, которые размягчаются без подогрева или перед загрузкой предварительно нагреваются до температуры плавления. В последнем случае цилиндр и головка экструдера снабжаются нагревателями, при помощи которых поддерживается требуемая температура полимерного материала. К числу недостатков плунжерных экструдеров относится также периодичность их работы. После завершения рабочего хода плунжера выдавливание прекращается, и во время холостого хода машины в неё необходимо загрузить новую порцию материала. В тех случаях, когда перерабатываемый материал не термостоек (склонен к разложению), цилиндр и все рабочие детали экструдера должны быть до начала выдавливания новой порции материала тщательно очищены от остатков предыдущей загрузки [80]. Плунжерные экструдеры для обработки СВМПЭ имеют некоторые недостатки, такие как низкая скорость экструзии и высокое потребление энергии. В процессе экструзии термопластичные полимеры последовательно переходят из твердого состояния (в виде порошка или гранул) в вязкотекучее, а затем вновь в твердое состояние (после выхода из экструдера). Однако СВМПЭ при нагревании выше температуры плавления не переходит в вязкотекучее состояние, характерное для термопластов, а лишь в высокоэластическое [81]. Такое состояние является промежуточным между

стеклообразным (упруготвёрдым) и вязкотекучим (пластичным) или между стеклообразным и деструкцией (для полимеров с прочными междцепочечными связями). В связи с этим при плунжерной экструзии СВМПЭ температура переработки варьируется в определенных пределах, так называемом температурном окне, которое представляет собой некоторый диапазон температур, поддерживаемый в течение процесса экструзии [82-84]. *Fang* и др. [84] показали, что диапазон температуры для переработки СВМПЭ должен находиться в пределах 154–157 °С, что на 10-15°С выше температуры плавления СВМПЭ. С повышением температуры экструзии поверхность экструдата становится сильно искаженной (рисунок 1.12, б).



(а)

(б)

Рисунок 1.12 - Фотографии стержней из СВМПЭ, экструдированных при разных температурах а) в пределах «температурного окна» ($T = 154$ °С); б) выше верхней температуры «окна» ($T = 165$ °С) [84]

Шнековая экструзия СВМПЭ. Несмотря на высокое потребление энергии и низкую эффективность переработки, прессование и плунжерная экструзия являются наиболее подходящими методами обработки термопластичного полимера с чрезвычайно высокой молекулярной массой и вязкостью расплава. Шнековая экструзия является довольно распространенным методом обработки полимеров из-за непрерывного производственного процесса. Как правило, основные шнековые экструдеры классифицируются как одношнековые или

двухшнековые, причем первые широко применяются для общей обработки полимеров, а вторые для смешивания различных волокон, наполнителей и смесей полимеров перед окончательным формованием [85]. На рисунке 1.13 представлена схема процесса экструзии. Порошок или гранулы компаундируемого полимерного материала загружают из бункера в цилиндр с электрическим обогревом для размягчения полимера. Спиралевидный вращающийся шнек обеспечивает движение горячей пластической массы по цилиндру. Поскольку при движении полимерной массы между вращающимся шнеком и цилиндром возникает трение, это приводит к выделению теплоты и, следовательно, к повышению температуры перерабатываемого полимера. В процессе движения от бункера к выходному отверстию головки экструдера пластическая масса переходит чётко разделённые зоны: зону загрузки (*A*), зону сжатия (*C*) и зону гомогенизации (*D*). Каждая из этих зон вносит свой вклад в процесс экструзии.

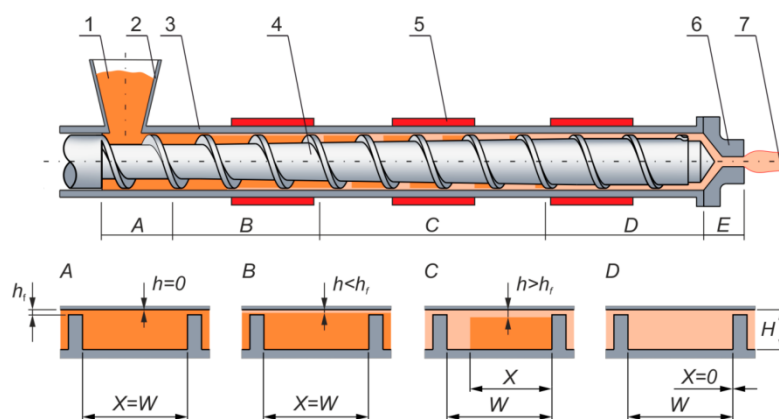


Рисунок 1.13 – Схема процесса экструзии: 1 - твердый полимер, 2 - бункер, 3 - цилиндр, 4 - шнек, 5 - нагреватели, 6 - матрица, 7 - экструдат, *A* – зона загрузки, *B* - зона предварительного плавления (зона задержки), *C* - зона сжатия, *D* - зону гомогенизации, *E* - зона течения расплава в фильере, *X* - ширина твердого слоя, *W* - ширина шнекового канала, *H* - высота шнекового канала, h_f - зазор между лопастями шнека и барабаном, *h* - толщина расплава полимера [86]

Зона загрузки, например, принимает полимерную массу из бункера и направляет её в зону сжатия, эта операция проходит без нагревания. В зоне сжатия нагревательные элементы обеспечивают плавление порошкообразной массы («загрузки»), а вращающийся шнек сдавливает её. Затем пастообразный расплавленный пластический материал поступает в зону гомогенизации, где и приобретает постоянную скорость течения, обусловленную винтовой нарезкой шнека. Под действием давления, создаваемого в этой части экструдера, расплав полимера подаётся к выходному отверстию в головке экструдера и выходит из него с желаемым профилем. Из-за высокой вязкости некоторых полимеров иногда требуется наличие ещё одной зоны, называемой рабочей, где полимер подвергается воздействию высоких сдвиговых нагрузок для повышения эффективности смешения. Экструдированный материал требуемого профиля выходит из экструдера в сильно нагретом состоянии, и для сохранения формы требуется его быстрое охлаждение. Экструдат поступает на конвейерную ленту, проходящую через ванну с холодной водой, и затвердевает. Для охлаждения экструдата также применяют обдувку холодным воздухом и орошение холодной водой. Сформованный продукт в дальнейшем или разрезается или сматывается в катушки. Экструзия термопластов – это процесс с высокой скоростью сдвига.

Однако это не означает, что проблемы с экструдатом связаны с высокой скоростью сдвига. Как только экструдат выходит из формующей головки экструдера, скорость сдвига значительно снижается, разбухание экструдата – это явление, имеющее сравнительно низкую скорость [87]. Степень разбухания зависит от способности материала накапливать энергию деформации, скорости сдвига и времени нахождения в головке. Расплавы термопластов являются неньютоновскими (структурно-вязкими) жидкостями, и их вязкость уменьшается с увеличением скорости сдвига. Измерения колебаний в диапазоне частот можно использовать для измерения скорости изменения вязкости в зависимости от скорости сдвига (правило Кокса-Мерца) [88]. Это важно с точки зрения обеспечения легкости переработки и определения энергозатрат при переработке полимеров.

Высокая плотность переплетения молекулярных цепей СВМПЭ приводит к чрезвычайно высокой вязкости расплава (до 1×10^8 Па · с), а показатель текучести расплава (ПТР) почти равен 0. Таким образом, молекулы СВМПЭ с трудом перемещаются во время плавления, вследствие чего его трудно перерабатывать [89]. К настоящему времени для переработки СВМПЭ методом шнековой экструзии используются пластифицирующие наполнители, которые позволяют повысить скорость сдвига, что способствует лучшей гомогенизации расплава и, следовательно, повышению качества изделий, получаемых методом экструзии. Из представленных в литературе данных следует, что СВМПЭ может быть пластифицирован добавлением ПЭ высокого давления [90-98], полипропилена [99-109], полиэтиленгликоля (ПЭГ)[110-115] и др. Определенное повышение текучести СВМПЭ, как матрицы для расходных материалов, может быть достигнуто введением гидроксиапатита [116,117], альфа-токоферола (витамин Е) [118], полидиметилсилоксана [119], парафинового масла [118,119] и др. При этом возникает проблема, связанная с эффективным диспергированием низковязких полимеров вследствие значительного несоответствия между вязкостью компонентов смеси. Все они в той или иной степени ухудшают структуру и механические свойства получаемых композитов.

Lim и др. [90] исследовали смеси полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и СВМПЭ (от 0 до 100 вес% с шагом в 10 вес%) с различным соотношением компонентов с целью определения их пригодности в качестве биоматериалов. Присутствие ПЭВП в составе композитов позволило заметно снизить вязкость расплава, а наличие СВМПЭ помогло улучшить ударную вязкость получаемых композитов. Оптимальные условия перемешивания смесей в экструдере были достигнуты при температуре 190 °С и скорости вращения ротора 30 об/мин. Состав 50:50 (вес./вес.) показал оптимальные свойства с точки зрения технологичности и механических свойств. Предел прочности на разрыв (20,5 МПа) и модуль Юнга (0,68 ГПа) состава 50:50 (вес./вес.) соответствовали ненаполненным ПЭВП (22,8 МПа 0,93 ГПа) и СВМПЭ (19 МПа и 0,42 ГПа), но

напряжение при разрыве увеличилось на 200% по сравнению с ненаполненными полимерами ПЭВП и СВМПЭ.

В работе [91] представлены результаты по варьированию состава смесей ПЭВП и СВМПЭ (от 0 до 50 вес% с шагом в 10 вес%) при их совмещении с помощью двухшнекового экструдера. Показано, что прочность на разрыв, прочность на изгиб и модуль упругости при изгибе смесей СВМПЭ/ПЭВП сначала увеличиваются (на 13,8%, 25,7% и 32,5%), а затем уменьшаются с увеличением доли ПЭВП. Максимальное значение (22,5 МПа против 19,7 МПа для чистого СВМПЭ) достигается, когда соотношение составляет 60/40. На рисунке 1.14 представлена морфология смесей СВМПЭ/ПЭВП.

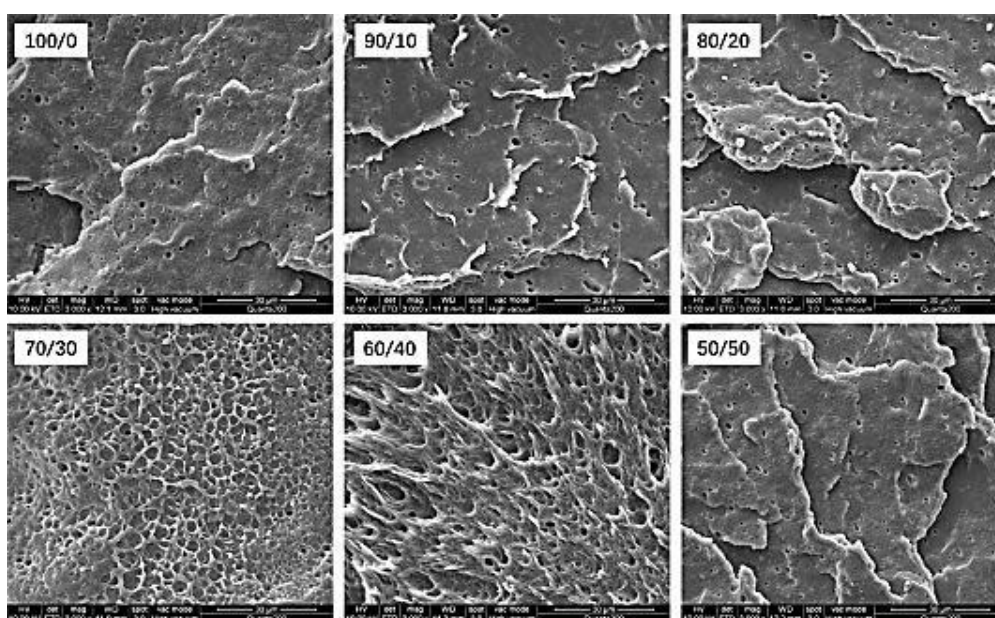


Рисунок 1.14 – Влияние массового отношения СВМПЭ / ПЭВП на морфологию горяче-пресованных смесей СВМПЭ/ПЭВП [91]

Видно, что когда массовая доля ПЭВП составляет менее 40%, поверхность разрушения композитов становится неоднородной. Когда массовое соотношение СВМПЭ/ПЭВП составляет 50/50, излом материала становится относительно гладким.

Диопом (*Dior*) и коллегами в [96] был предложен метод твердофазного сдвигового распыления (*solid-state shear pulverization, SSSP*) для экструзии ПЭВП/СВМПЭ в двухшнековом экструдере. Продемонстрирована эффективность

смешивания в условиях промышленного производства при содержании СВМПЭ в смеси с ПЭВП до 50 мас.%. Этот процесс реализуется при высоких напряжениях сдвига и давлениях, которые вызывают значительную фрагментацию и перемешивание экструдированного материала. Наблюдается увеличение ударной вязкости по Изоду, которая достигает ~ 770 Дж/м при содержании СВМПЭ порядка 40 мас.%. При меньшем содержании СВМПЭ в смеси (от 10 до 30 мас.%) ударная вязкость также постепенно повышается от ~ 170 до ~ 660 Дж/м. При заметном содержании СВМПЭ в составе смеси (40-50%) характер разрушения менялся от хрупкого до вязкого. Следует отметить, что ударные испытания композитов, содержащих 5–30 мас.% СВМПЭ, сопровождались полным разрушением образцов с надрезом, в то время как при испытаниях смесей, содержащих 40–50 вес.% СВМПЭ, образцы полностью не разрушались, что свидетельствует об эффективном развитии в них процессов демпфирования.

Группой исследователей было предложено [98] вместе с ПЭВП вводить стабилизатор *Irganox 1010*. При содержании 5 мас.% полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) удается экструдировать смесь «СВМПЭ+ПЭВП+*Irganox 1010*», не достигая «аварийного» уровня давления, которое возникает без применения стабилизатора.

Авторами [99] разработан состав экструдированного композита на основе СВМПЭ с 30 вес.% ПЭВП, модифицированного органо-монтмориллонитом (ОММТ) при варьировании его содержания от 5 до 10 вес.% (рисунок 1.15), с хорошими термомеханическими свойствами для изготовления труб методом шнековой экструзии. Исследовано влияние компатибилизатора ПЭВП-прив-СМА и силанового связующего агента γ - (2, 3-эпокси-пропокси) пропилтриметоксисилан (*KN560*) в количестве 3 вес.% на термические свойства труб из СВМПЭ.

Установлено, что введение ОММТ приводит к значительному повышению свойств по сравнению с трубами из чистого СВМПЭ: температуры размягчения по Вика с 128 до 135,2° С, температуры термической деформации от 84,4 до

133,1 °С, прочности на изгиб от 27,3 до 39,8 МПа и предел прочности с 20,8 до 25,1 МПа.

Актуально рассмотреть влияние полипропилена на экструдирруемость СВМПЭ. Как правило, идеальная ситуация для экструзии расплавов основана на поддержании максимального трения между материалом и стенкой цилиндра и минимального трения между материалом и поверхностью шнека. В случае экструзии чистого СВМПЭ коэффициент трения очень низкий для обеих ситуаций, поэтому шнек не может его протолкнуть в камеру цилиндра. Однако после добавления полипропилена увеличивается трение о стенку цилиндра, что делает возможным движение смеси вперед.

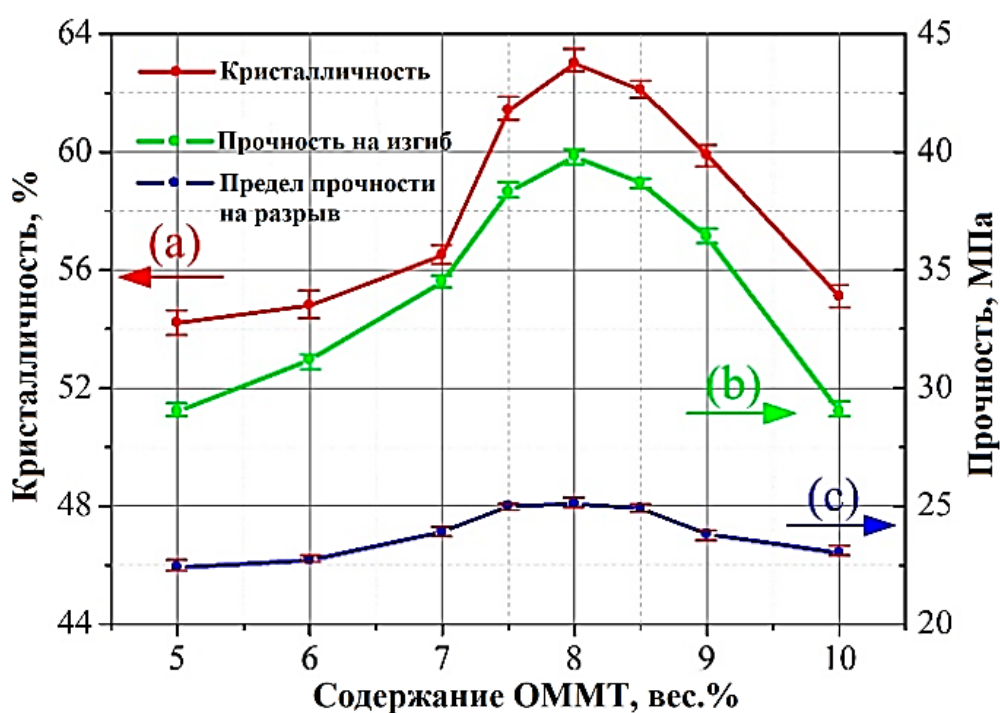


Рисунок 1.15 – Кристалличность (а), прочность на изгиб (б) и предел прочности на разрыв (с) СВМПЭ, модифицированного ОММТ, при увеличении количества ОММТ [99]

Роль полипропилена не ограничивается только улучшением технологичности СВМПЭ, но он также обеспечивает значительное повышение механических свойств смеси [100, 101]. В работе [102] были изучены свойства и морфология композитов СВМПЭ/ПП, которые изготавливали путем экструзии

смесей с помощью одношнекового экструдера. Содержание полипропилена составляло 10, 20 и 30 мас.%. Результаты показали, что расплавы текли неустойчиво при низкой скорости сдвига. При содержании 10 мас.% ПП вязкость расплава была намного ниже, чем у СВМПЭ, и колебания давления возникали только при значительно более высокой скорости сдвига. При содержании ПП 20 и 30 мас.% колебания давления не наблюдались во всем диапазоне скоростей сдвига. Микроструктурный анализ показал, что ПП локализуется в аморфных или низкокristаллических зонах матрицы СВМПЭ. При этом текучесть СВМПЭ значительно возрастает с увеличением содержания ПП (рисунок 1.16).

В работе [111] значительное снижение вязкости расплава СВМПЭ было получено путем смешивания с полипропиленом (ПП) и полиэтиленгликолем (ПЭГ). Механизм снижения вязкости объясняли эффектом распутывания молекулярных цепей.

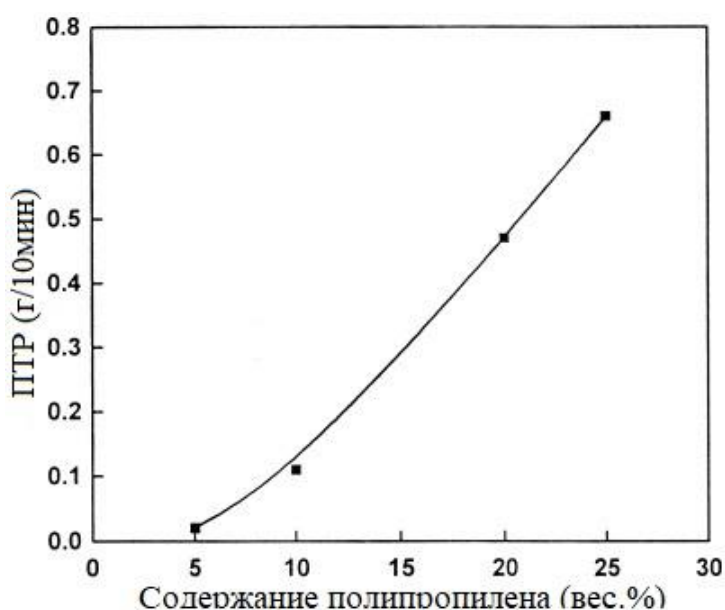


Рисунок 1.16 – Зависимость ПТР от содержания ПП при экструзионной обработке [102]

Анализ механических характеристик показал, что псевдоравновесный модуль (E') смеси СВМПЭ/ПП (80/20) был значительно ниже, чем в СВМПЭ. Соответственно, рассчитанное переплетение плотности (v_e) СВМПЭ/ПП (80/20) смеси было меньше, чем у СВМПЭ. Дальнейшее снижение E' и v_e смеси было получено введением 1 и 5 вес.% ПЭГ. Как видно на рисунке 1.17,а, смеси

СВМПЭ/ПЭГ стабильно экструдировались при скорости сдвига выше $57,6 \text{ с}^{-1}$. При этом вязкость уменьшалась с увеличением содержания ПЭГ.

В смесях СВМПЭ/ПП вязкость заметно ниже. Однако она еще в большей степени снижалась по мере добавления ПЭГ. Влияние введения ПЭГ на вязкость смеси «СВМПЭ/ПП (80/20)» показано на рисунке 1.17,б. Видно, что когда в смесь «СВМПЭ/ПП (80/20)» добавляли 0,5 вес.%, 1 вес.% и 2 вес.% ПЭГ, максимальное снижение вязкости достигало 55,3%, 64,9% и 80,3% соответственно.

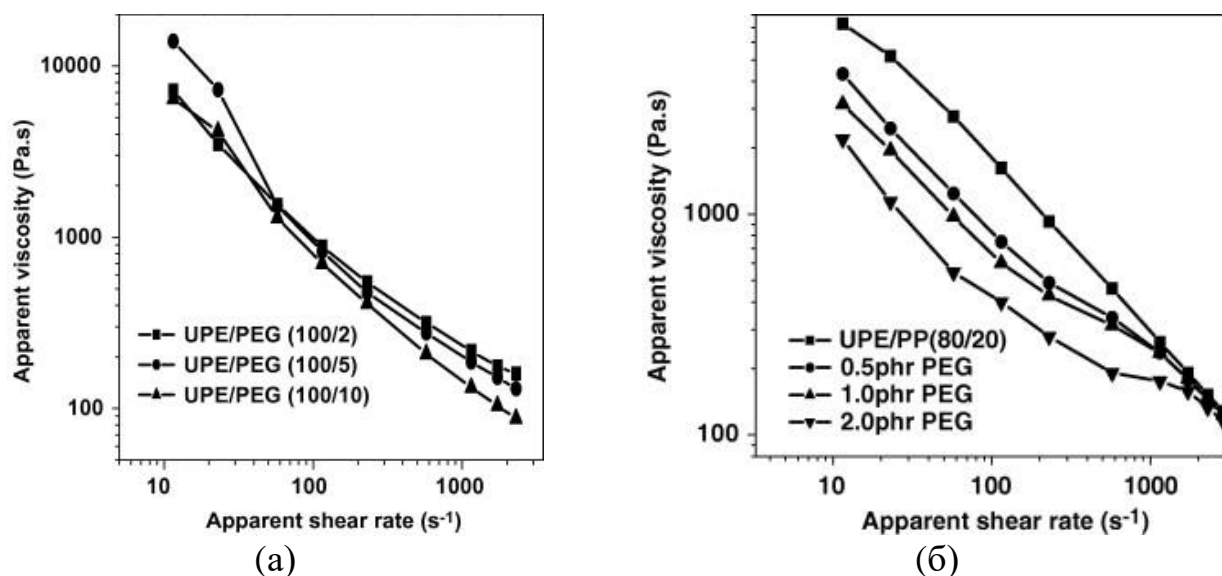


Рисунок 1.17 – а) Кривые зависимости кажущейся вязкости от кажущейся скорости сдвига; СВМПЭ/ПЭГ (а), СВМПЭ/ПП (80/20), содержащих небольшое количество ПЭГ (б); (СВМПЭ обозначен как *UPE*) [111]

Таким образом, описанные выше способы переработки методами экструзии практически не применимы в случае СВМПЭ из-за его высокой вязкости расплава. Эффективным способом решения данной проблемы является введение пластифицирующих наполнителей, которые помогут снизить вязкость и повысить ПТР, при этом, не ухудшая исходные физико-механические и трибологические свойства СВМПЭ. Для этого содержание наполнителей не должно превышать 30-40 вес.%.

1.4 Постановка задачи исследований

Несмотря на комплекс ценных свойств, СВМПЭ до настоящего времени не является материалом, обладающим высокой технологичностью. Сложность переработки СВМПЭ в первую очередь связана с тем, что этот материал переходит в высокоэластическое, но не в вязкотекучее состояние, необходимое для реализации процессов экструзии. Проведенный анализ научной литературы показал, что, несмотря на определенные успехи в области обеспечения экструдиремости СВМПЭ, имеется ряд нерешенных вопросов, касающихся в частности переработки композитов на основе СВМПЭ методами шнековой экструзии, а также проблем, связанных с эффективным диспергированием низковязких полимеров вследствие значительного несоответствия между вязкостью компонентов смеси. Это требует проведения дополнительных систематических исследований в области влияния различного рода пластифицирующих наполнителей на изменение механических и трибологических свойств композитов на основе СВМПЭ в процессе изготовления изделий методом шнековой экструзии. В качестве таковых могут быть использованы промышленно выпускаемые полиолефины: полипропилен (ПП), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и др. Однако изменение текучести СВМПЭ неизбежно вызовет некоторое снижение трибологических и механических характеристик. Для достижения более высоких прочностных свойств экструдированных композиций на основе СВМПЭ необходимо введение армирующих наполнителей (в частности, стекловолокон).

Целью настоящей работы является разработка составов экструдированных износостойких композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена для переработки методом одношнековой экструзии.

В связи с вышесказанным были сформулированы следующие задачи:

1. Исследовать влияние введения порошков различных полиолефинов на экструдиремость, формирование структуры и механические свойства композитов на основе СВМПЭ при их изготовлении методом горячего прессования.

2. Разработать методику получения, а также состав экструдированного износостойкого композита на основе смеси СВМПЭ *GUR 2122* – ПП21030, обладающего совокупностью рациональных физико-механических свойств, не уступающих ненаполненному СВМПЭ. Оценить влияние условий трибонагружения на трибологические характеристики разработанного композита на основе СВМПЭ в условиях сухого трения и в граничной смазке.

3. Исследовать влияние содержания наполнителей ПЭВП-прив-ВТМС и ПП21030 на экструдированность, формирование структуры и механические свойства трехкомпонентных композитов на основе СВМПЭ *GUR 2122*, полученных одношнековой экструзией фидстоков, сформированных двухшнековым компаундированием.

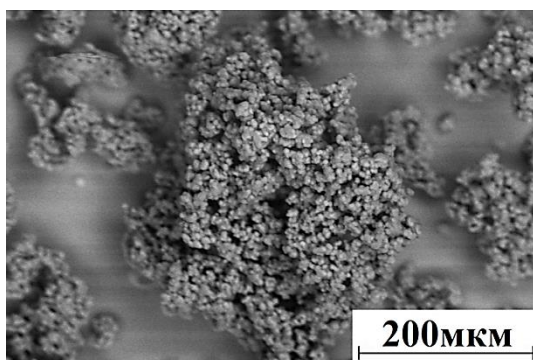
4. Разработать состав экструдированного износостойкого композита на основе смеси «СВМПЭ + ПЭВП-прив-ВТМС + ПП», армированного стекловолокнами, и определить рациональное аспектное соотношение (в интервале 15 мкм – 3 мм) и содержание волокон путем установления взаимосвязи между структурой и механическими/трибологическими характеристиками.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

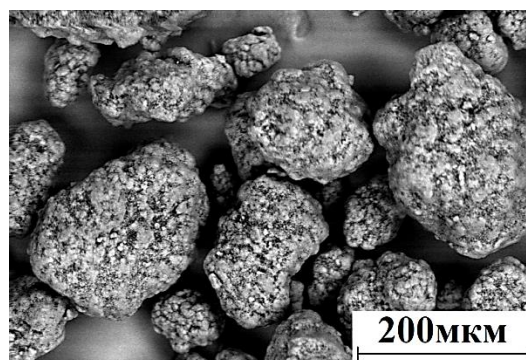
2.1 Материалы исследований

В работе в качестве материала матрицы использовали 3 марки СВМПЭ с одинаковой молекулярной массой $\sim 4,5$ млн., а именно: «мелкодисперсный» GUR_{2122} (*Celanese Corporation*, США) с размером частиц $5\div 15$ мкм; «среднедисперсный» GUR_{4120} (*Celanese Corporation*, США) с размером частиц ~ 150 мкм; «крупнодисперсный» GUR_{4022} (*Celanese Corporation*, США) с размером частиц ~ 330 мкм. Изображение порошков матриц показано на рисунке 2.1.

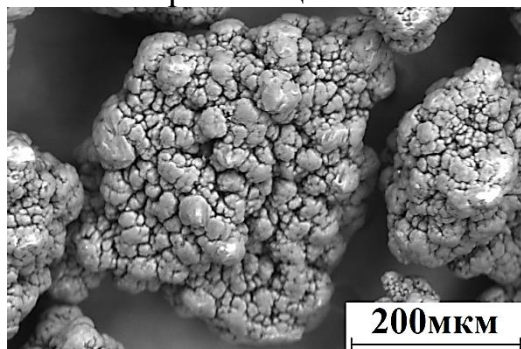
В качестве наполнителей применяли привитый полиэтилен высокой плотности ПЭВП-прив-ВТМС (молотый гранулят) с размером частиц ~ 400 - 450 мкм (Эталитен, ООО «Новые полимерные технологии», Москва); порошок полипропилена марки ПП21030 (ПТР = $3,0$ г/10 мин) ~ 450 мкм (ООО ТНХК, Томск); порошок полипропилена марки ПП21007 (ПТР = $0,7$ г/10 мин) ~ 350 мкм (ООО ТНХК, Томск); блок-сополимер полипропилена с полиэтиленом низкой плотности ПП-б-ЛПЭНП (молотый гранулят) с размером частиц ~ 400 - 450 мкм (ООО «Новые полимерные технологии», Москва); сшитый полиэтилен СПЭ-б (ООО «Новые полимерные технологии», Москва) с размером частиц ~ 400 - 450 мкм; полые стеклянные сферы (ПСС) с размером частиц ~ 15 - 200 мкм (аспектное отношение 1) (ООО «Графит Про», Москва); молотое стекловолокно (МСВ) средней длиной ~ 200 мкм ($\varnothing 10$ мкм, аспектное отношение 20) (ООО «Графит Про», Москва), рубленое стекловолокно (РСВ) средней длиной ~ 3000 мкм ($\varnothing 10$ мкм, аспектное отношение 300) (ООО «Графит Про», Москва). Изображения наполнителей показаны на рисунке 2.1.



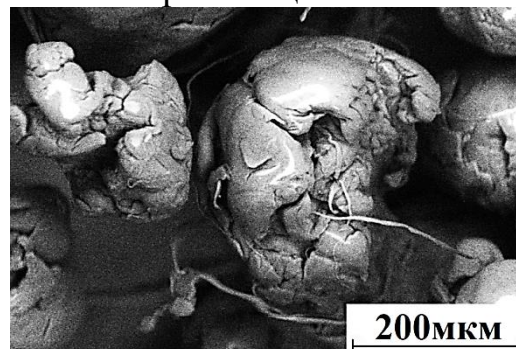
СВМПЭ GUR 2122.
Размер частиц ~ 10 мкм



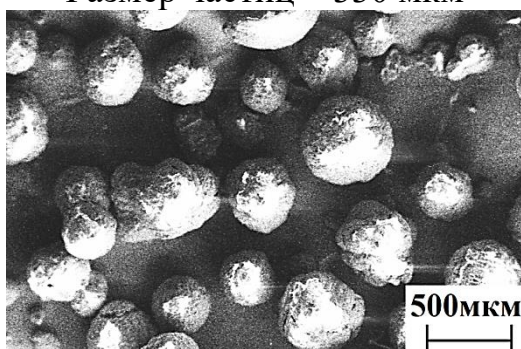
СВМПЭ GUR 4120.
Размер частиц ~ 150 мкм



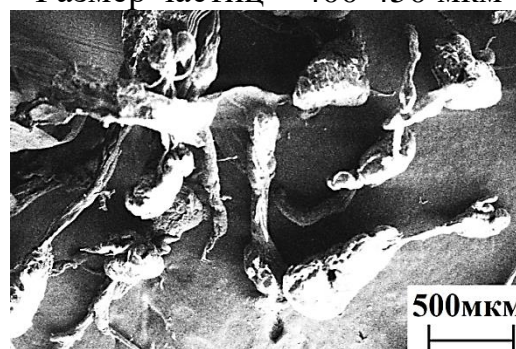
СВМПЭ GUR 4022-6.
Размер частиц ~ 330 мкм



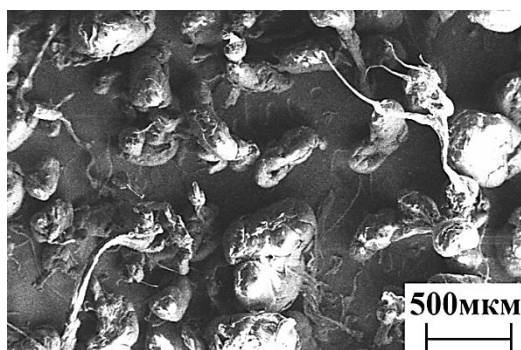
ПЭВП-прив-ВТМС.
Размер частиц ~ 400-450 мкм



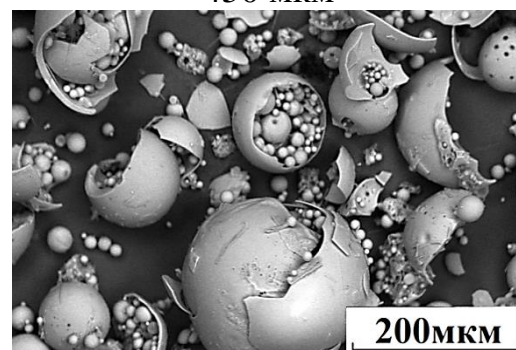
Полипропилен ПП21030.
Размер частиц ~ 450 мкм



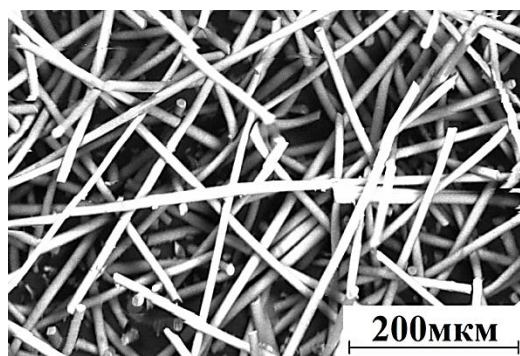
Полиэтилен низкой плотности ПП-6-
ЛПЭНП. Размер частиц ~ 400-
450 мкм



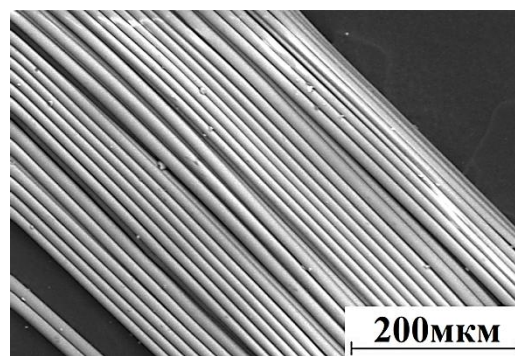
Сшитый полиэтилен СПЭ-6.
Размер частиц ~ 400-450 мкм



Полые стеклянные сферы (ПСС).
Размер частиц ~15 -200 мкм.
Аспектное отношение 1



Молотое стекловолокно, средняя длина
~ 200 мкм, диаметр ~ 10 мкм.
Аспектное отношение 20



Рубленое стекловолокно, средняя
длина ~ 3000 мкм, диаметр ~ 10 мкм.
Аспектное отношение 300

Рисунок 2.1 – РЭМ-фотографии СВМПЭ и наполнителей

Подготовка порошковых смесей с микронаполнителями. При добавлении микронаполнителей (ПЭВП-прив-ВТМС, полипропилен, ПП-б-ЛПЭНП, сшитый полиэтилен, полые стеклянные сферы, молотое стекловолокно) для их диспергирования в порошке СВМПЭ использовали ультразвуковой диспергатор УЗДН-А (НПП «Укр. Рос. Прибор»), ультразвуковую ванну ПСБ-Галс 1335-05 (Центр ультразвукового оборудования ПСБ-Галс), диспергатор *ИКА T18* (*ИКА-WERKE*, Германия) (рисунок 2.2). Сначала наполнители диспергировали в растворе этилового спирта с использованием ультразвуковых диспергаторов УЗДН-А и *ИКА T18*. Затем деагломерированные наполнители в виде суспензии порошка СВМПЭ в этиловом спирте были перемешаны в ультразвуковой ванне ПСБ-Галс 1335-05 в течение 10-15 мин. Далее смеси перемешивали еще раз в диспергаторе *ИКА T18* при частоте от 10 000 до 14 000 об/мин в течение от 4 до 15 минут в зависимости от типа наполнителя. Полученную порошковую взвесь (смесь) высушивали в сушильном шкафу при температуре 150°C в течение 4 часов с целью выпаривания спирта.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 2.2 - Ультразвуковой диспергатор УЗДН-А (а), IKA T18 (б) и ультразвуковая ванна ПСБ-Галс 1335-05 (в)

Подготовка порошковых смесей с рубленными стеклянными волокнами.

Сухое смешивание порошка СВМПЭ с РСВ проводили с использованием универсальной мельницы IKA M20 (IKA-WERKE, Германия) в 5 этапов, продолжительностью каждого 7 минут.

Двухшнековая экструзия порошковых смесей. С целью однородного совмещения мелких частиц СВМПЭ (размером в десятки микрон) с крупными частицами полимерных наполнителей (сотни микрон) для гомогенизации проводили их экструзионное компаундирование в двухшнековом экструдере «Rondol» (10mm Twin Screw Extruder, Microlab, Rondol, Франция) (рисунок 2.3). Частота вращения шнеков составляла 50 оборотов/минуту. Вращение обоих шнеков экструдера проводилось с одинаковой скоростью по направлению часовой стрелки.

Вдоль цилиндров реализована область нагрева, состоящая из 5 зон: первая зона охлаждается дистиллированной водой, последняя (*die*) зона оборудована датчиком давления и выходным отверстием (соплом) диаметром 2 мм.



Рисунок 2.3 – Двухшнековый лабораторный экструдер *Rondol 10mm Twin Screw Extruder, Microlab*

Технологический процесс экструзии складывается из последовательного перемещения материала вращающимися шнеками в его зонах (рисунок 2.4): питания (I), пластификации (II), дозирования расплава (III), а затем продвижения расплава в каналах формирующей головки. Деление шнека на зоны I-III осуществляется по технологическому признаку и указывает на то, какую операцию в основном выполняет данный участок шнека. Разделение шнека на зоны условно, поскольку в зависимости от природы перерабатываемого полимера, температурно-скоростного режима процесса и других факторов, начало и окончание определенных операций могут смещаться вдоль шнека, захватывая различные зоны или переходя из одного участка в другой.

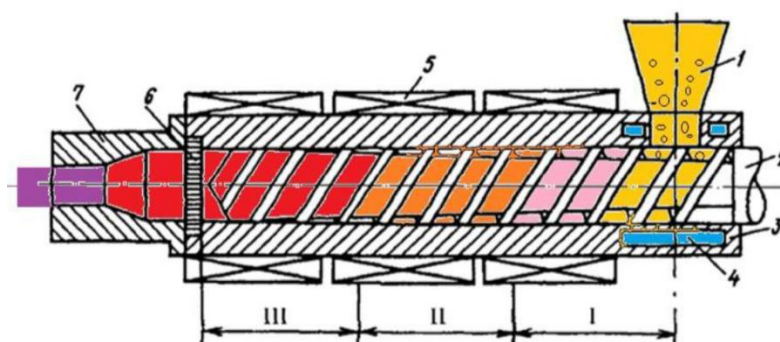


Рисунок 2.4 – Схема процесса экструзии в двухшнековом экструдере:

- 1 - бункер, 2 - шнек, 3 - цилиндр, 4 – полость для циркуляции воды,
5 - нагреватели, 6 – решетка с сетками, 7 – формирующая головка

Исходное сырье для экструзии подается в бункер в виде порошка. Полимерная порошковая смесь из бункера равномерно подается в питатель 2-х шнекового экструдера с помощью необогреваемого одношнекового экструдера, задавая тем самым количество подаваемого композитного порошка. Поступающий экструдера порошок заполняет межвитковое пространство шнека зоны I и уплотняется. Уплотнение и сжатие порошка в зоне I происходит, как правило, за счет уменьшения глубины нарезки шнека. Продвижение порошка осуществляется вследствие разности значений силы трения полимера о внутреннюю поверхность корпуса цилиндра и о поверхность шнека.

Поскольку поверхность контакта полимера с поверхностью шнека больше, чем с поверхностью цилиндра, необходимо уменьшить коэффициент трения полимера о шнек, так как в противном случае материал перестанет двигаться вдоль оси шнека, а начнет вращаться вместе с ним. Это достигается повышением температуры стенки цилиндра (нагревом) и понижением температуры шнека (шнек охлаждается изнутри водой). Нагрев полимера в зоне I происходит за счет тепла, выделяющегося при трении материала и за счет дополнительного тепла от нагревателей, расположенных по периметру цилиндра. Температура в каждой из 5 обогреваемых зон составляла 85, 200, 235, 235, 220 °С. При оптимальной температуре процесса полимер спрессован, уплотнен и образует в межвитковом пространстве твердую пробку.

В начале зоны II происходит подплавление полимера, примыкающего к поверхности цилиндра. Расплав постепенно накапливается и воздействует на убывающую по ширине пробку. Поскольку глубина нарезки шнека уменьшается по мере продвижения материала от зоны I к зоне III, то возникающее давление заставляет пробку плотно прижиматься к горячей стенке цилиндра, происходит плавление полимера. В зоне пластификации пробка плавится также и под действием тепла, выделяющегося вследствие внутреннего, вязкого трения в материале в тонком слое расплава, где происходят интенсивные сдвиговые деформации. Последнее обстоятельство приводит к выраженному смесительному эффекту. Расплав интенсивно гомогенизируется, а составляющие

композиционного материала перемешиваются. Конец зоны II характеризуется распадом пробки на отдельные фрагменты. Далее расплав полимера с остатками твердых частиц попадает в зону дозирования.

Основной подъем давления расплава происходит на границе зон I и II. На этой границе образующаяся пробка из спрессованного материала как бы скользит по шнеку: в зоне I это твердый материал, в зоне II- плавящийся. Наличие этой пробки и создает основной вклад в повышение давления расплава. Также увеличение давления происходит за счет уменьшения глубины нарезки шнека. Запасенное на выходе из цилиндра давление расходуется на преодоление сопротивления сеток, течения расплава в каналах головки и формования изделия.

Продвижение гетерогенного материала (расплав, частички твердого полимера) продолжает сопровождаться выделением внутреннего тепла, которое является результатом интенсивных сдвиговых деформаций в полимере. Расплавленная масса продолжает гомогенизироваться, что проявляется в окончательном плавлении остатков твердого полимера, усреднении вязкости и температуры расплавленной части. После прохода образуется экструдат, который механически рубили на измельчителе «*Rondol*» (*Rondol*, Франция) до гранул с размером $2 \times 3 \div 4$ мм (где 2 мм – диаметр, соответствующий диаметру выходного сопла экструдера).

Горячее прессование порошковых смесей и гранулята. Заготовки в форме круглых дисков размером 50*12 мм для последующего изготовления образцов получали в пресс-форме методом горячего прессования гранулята и порошковых смесей при давлении 10 МПа и температуре 200°C с использованием лабораторной установки на базе гидравлического пресса МС-500 (ООО «НПК ТехМаш», Москва), оборудованного размыкаемой кольцевой печью с цифровым управлением температурным режимом (ООО «ИТМ», Томск). Охлаждение заготовок после выдержки под давлением в течение 30 минут осуществлялось без снятия нагрузки при скорости охлаждения $T = 5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Одношнековая экструзия гранулята. Методом одношнековой экструзии на лабораторном одношнековом экструдере «*Filabot Original*» (*single screw*

extruder, Filabot, США; рисунок 2.5) с установленной на нем пресс-формой изготовлены образцы прямоугольной формы высотой 10 мм. Диаметр сопла составлял 0,4 мм. Температура внутри экструдера составляла 200 °С. Скорость вращения шнека составляла 20 оборотов в минуту.

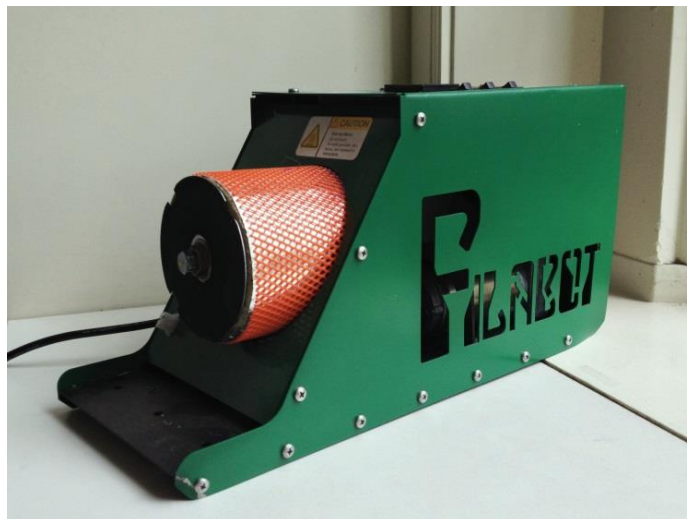


Рисунок 2.5 – Лабораторный одношнековый экструдер «*Filabot Original*»

2.2 Методики исследований

Плотность образцов определяли по формуле (2.1),

$$\rho, \text{ г/см}^3 = m/V \quad (2.1)$$

где m - масса образцов, г; V – объем, мм³.

Определение твердости по Шору D проводили на приборе *Automatic operating stand model 902 Instron* (рисунок 2.6). Толщина образца 9-12°мм. Проводили не менее 30 измерений в разных местах с обеих поверхностей каждой заготовки композитов на расстоянии не менее 7°мм от края. Затем рассчитали среднее значение.

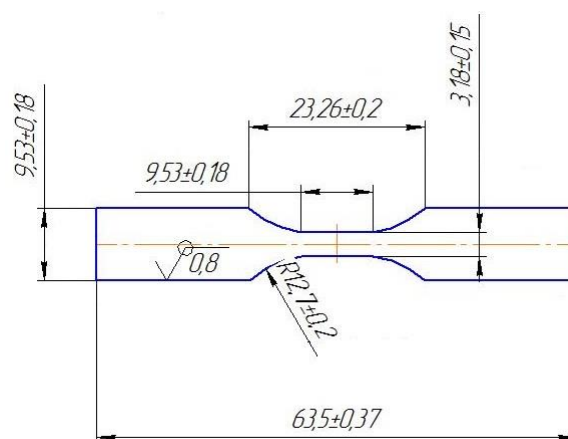


Рисунок 2.6 – Прибор для измерения твердости по Шору D , «Instron 902»

Механические свойства (модуль упругости, пределы текучести и прочности, удлинение) исследовали при испытаниях на электромеханической машине «Instron–5582» (рисунок 2.7, а). Испытывали не менее 4-х образцов каждого типа в форме лопатки (рисунок 2.7, б).



(а)



(б)

Рисунок 2.7 – Испытательная машина Instron 5582 (а) и чертёж образца (б)

Ударную вязкость по Шарпи измеряли на маятниковом копре КМ-5 (ООО "ЗИП", г. Иваново). Размер образцов с V -образным надрезом глубиной 2 мм и

радиусом закругления 0,25 мм составлял 45×6×4 мм (ГОСТ 4647-80). Количество образцов каждого типа композитов составляло 4; далее рассчитывали среднее значение.

Измерение показателя текучести расплава (ПТР, г/10 мин) проводили согласно ГОСТ 11645-73 (*ASTM D1238*) на приборе ИИРТ-5М (АО «ЛОИП», С.-Петербург) с внутренним диаметром капилляра 2,1 мм при температуре 190°C и нагрузке 212 Н; стандартное время эксперимента и интервалы между отсечками составляли 60 с и 120 с соответственно.

Трибологические испытания в режиме сухого трения скольжения (износостойкость) проводили на машине трения 2070 СМТ-1 (ПО "Точприбор", г. Иваново) (рисунок 2.8, а) по схеме «вал-колодка» в соответствии со стандартом ASTM G 77-98 (рисунок 2.8, б). Образцы имели форму прямоугольного параллелепипеда 9,5×16×6,35 мм с отклонением ±0,05°мм. На образец действовала нагрузка $P=60$ Н и 140 Н (контактное давление P_{\max} до 10 МПа и 16,0 МПа, соответственно), и скорость скольжения задавалась равной $V=0,3$ и 0,5 м/с.



(а)



(б)

Рисунок 2.8 – Машина трения 2070 СМТ-1 (а) и вид держателя с образцом (б),
схема «вал-колодка»

Контртело (подшипник) из стали ШХ15 в форме диска диаметром 35 мм. Шероховатость поверхности контртела составляла $0,23 \pm 0,03$ ° мкм. Для измерения

температуры контртела использовали ИК-термометр *CEM DT-820* (*Shenzhen Everbest Machinery Industry Co., Ltd.*, Китай).

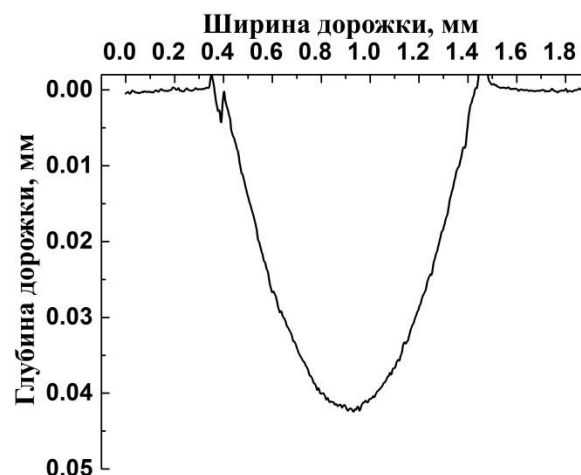
Объемный износ оценивали с помощью контактного профилометра *Alpha-Step IQ* (*KLA-Tencor*, рисунок 2.9). Измерения профиля дорожки трения производили после испытания и через 24 ч (V_1 и V_2 , соответственно). Интенсивность износа (*Wear factor*) определяли по формуле (2.2),

$$\text{Интенсивность износа, мм}^3/\text{м} \times \text{Н} = V_2/L \times P \quad (2.2)$$

где V_2 – объем дорожки трения (через 24 ч после испытания); P – нагрузка на образец (60 Н и 140 Н, соответственно); L – дистанция испытаний (1080 м и 1800 м, соответственно).



(a)



(б)

Рисунок 2.9 – Контактный профилометр *Alpha-Step IQ* (а) и профиль дорожки трения (б)

Измерение коэффициента трения образцов проводили по схеме «шар-по-диску» на трибометре *CSEM CH2000* (*CSEM*, Швейцария, рисунок 2.10) при нагрузке $P=5$ Н и скорости скольжения $V=0,3$ м/с. Радиус контртела шарика из стали ШХ15 составлял 6 мм (стандарт *ASTM G99*).



Рисунок 2.10 – Трибометр *CSEM CH2000*

Исследование топографии поверхности дорожек трения проводили на оптическом микроскопе *Neophot 2* (*Carl Zeiss*, Германия, рисунок 2.11), оборудованном цифровой камерой (*EOS 550D*, *Canon*).



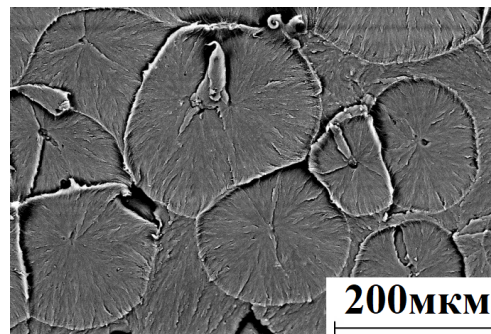
Рисунок 2.11 – Оптический микроскоп *Neophot 2 Carl Zeiss*, оборудованный цифровой камерой *Canon EOS 550D*

Кристалличность определяли на совмещенном анализаторе *SDT Q600* (*TA Instruments*, США). Структурные исследования выполняли на растровом электронном микроскопе *LEO EVO 50* в ЦКП «Нанотест» ИФПМ СО РАН (*Zeiss*, Германия - рисунок. 2.12, а). Фотографии структуры СВМПЭ (рисунок 2.12, б) и композитов на его основе получали при ускоряющем напряжении 20 кВ. ИК-спектры получали на спектрометре *Nikolet 5700* (*Thermo Scientific*, США) в центре

коллективного пользования «Методы физико-химического анализа» Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия).



(а)



(б)

Рисунок 2.12 – а) растровый электронный микроскоп *LEO EVO 50*;

б) структура СВМПЭ

Расчет среднего размера частиц полимера после изготовления образцов методами горячего прессования порошковых смесей, двухшнекового компаундирования с последующим горячим прессованием и двухшнекового компаундирования с последующей одношнековой экструзией проводили согласно методу средней площади (ГОСТ 5639-82) при использовании программного обеспечения *Olympus Stream Basic 2.3*. Измерения выполнялись по снимкам, полученным с помощью растровой электронной микроскопии. В рамках использования компьютерной программы *Olympus Stream Basic 2.3* выделяли вручную видимые границы частиц не менее чем на 10 полях зрения при увеличении $\times 500$, а далее программа анализировала выделенные частицы в автоматическом режиме, рассчитывая средний размер действительной частицы. Методика расчета среднего размера частицы заключается в следующем: вычисляется площадь каждой частицы, затем рассчитывается диаметр каждой частицы (как корень квадратный площади частицы), подсчитывается количество частиц, находится сумма всех значений диаметра частиц, делится на общее количество частиц и таким образом находится средний размер частицы.

Метод линейной интерполяции с использованием полинома Лагранжа [124]. Предлагаемый способ получения материалов с заданными

свойствами заключается в построении поверхностей, отражающих зависимости эффективных характеристик от управляющих параметров. Отличие метода состоит в самом способе построения поверхностей, которые строятся не на основе полученных функций, а на основе прямого использования экспериментальных данных, и получаются совмещением контурных кривых (изолиний).

Для графического анализа полученных целевых функций с целью оптимизации строятся контурные графики. Для построения контурных кривых изменения свойств в зависимости от содержания двух компонентов по осям откладывают, к примеру, содержание компонентов в условных единицах. Контурные кривые позволяют определить, при каких содержаниях компонентов свойства материала характеризуются наиболее высокими показателями, и в какой области показатель изменяется в допустимых пределах. Для определения оптимальных условий, удовлетворяющих комплексу требований, используют метод совмещения контурных кривых для исследуемых показателей. Этот подход требует проведения полного цикла экспериментов. Для построения гладких поверхностей по дискретным данным используется полином Лагранжа. Чтобы найти состав, имеющий требуемые значения эффективных характеристик (в виде заданных интервалов), нужно наложить полученные зависимости в виде изолиний. Получаем область, обеспечивающую попадание эффективных характеристик (модуля упругости, предела текучести, интенсивности изнашивания и т.д.) в заданные интервалы, а значения управляющих параметров по осям абсцисс и ординат определяют состав композиционного материала. Визуализация полученных расчетных данных способствует оценке влияния рассматриваемых параметров фаз композита (управляющих параметров) на получаемые свойства и позволяет определить их конкретные значения, необходимые для получения материала с наперед заданными свойствами.

С формальной точки зрения любое сочетание управляющих параметров, попадающих в полученную область, дает решение поставленной задачи. В то же время очевидно, что с практической точки зрения следует придерживаться вариантов (точек) наиболее удаленных от границ области (ближе к центру). Тогда

при случайных отклонениях значений управляющих параметров от номинальных значений, не превосходящих расстояние до границы, результат будет соответствовать полученному варианту; в других случаях можно легко выйти за границу области.

ГЛАВА 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКСТРУДИРУЕМОСТИ СВМПЭ

3.1 Введение к главе 3

В данной главе исследуется возможность получения экструдированного композита на основе СВМПЭ, обладающего приемлемыми механическими и трибологическими свойствами. Ненаполненный СВМПЭ из-за большой длины полимерных цепей имеет близкий к нулю показатель текучести расплава ($\text{ПТР} \leq 0,06$ г/10 мин), что существенно ограничивает возможности его переработки традиционными для термопластичных полимеров методами шнековой экструзии, литья под давлением и др. СВМПЭ может быть пластифицирован добавлением полимерных пластификаторов.

В данном разделе описываются результаты, полученные при введении в СВМПЭ пластифицирующих (полимерных) добавок. В качестве таких наполнителей были использованы: порошок полипропилена марки 21030 (ПП, размер частиц 450 мкм), привитый полиэтилен высокой плотности (ПЭВП-прив-ВТМС, молотый гранулят, размер частиц 400-450 мкм), блок-сополимер полипропилена с полиэтиленом низкой плотности (ПП-б-ЛПЭНП, молотый гранулят, размер частиц 400-450 мкм) и сшитый полиэтилен (СПЭ, молотый гранулят, размер частиц 400-450 мкм).

Проведены исследования структуры, механических и трибологических свойств полимер-полимерных композитов на основе СВМПЭ. Композиты были получены только методом горячего прессования порошковых смесей.

3.2 Результаты и обсуждение

Как отмечалось в Главе 1, приемлемая текучесть расплава композитов на основе СВМПЭ при сохранении механических и трибологических характеристик

на уровне ненаполненного полимера обеспечивается при введении не менее 10 вес.% пластифицирующих наполнителей в зависимости от их реологических свойств. Для переработки методом одношнековой экструзии требуется добавление не менее 20 вес.% указанных выше промышленно выпускаемых пластифицирующих полиолефиновых наполнителей [102, 111]. В таблице 3.1 приведены механические характеристики исследуемых материалов.

Таблица 3.1 – Механические характеристики СВМПЭ и композитов на его основе, содержащих 20 вес.% полимерных пластификаторов

№	Состав вес.%	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по Шору <i>D</i>	Модуль упругости <i>E</i> , МПа	Предел текучести σ_t , МПа	Предел прочности σ_b , МПа	Удлинение при разрушении ε , %	ПТР, г / 10 мин
1	СВМПЭ	0,934	57,7±0,6	711±40	21,6±0,6	42,9±3,1	485±28	-
2	СВМПЭ +20 вес.% ПП ₂₁₀₃₀	0,921	58,3±0,8	888±33	24,8±0,2	23,2±0,3	154±31	0,54
3	СВМПЭ +20 вес.% ПЭВП- прив-ВТМС	0,931	57,3±0,9	776±51	22,9±0,2	30,9±1,1	426±24	0,12
4	СВМПЭ +20 вес.% СПЭ-б	0,941	56,5±0,4	746±53	22,9±0,4	29,7±2,1	411±43	0,05
5	СВМПЭ +20 вес.% ПП-б- ЛПЭНП	0,935	54,7±0,5	558±64	19,4±0,1	24±2,1	299±47	0,30
6	СВМПЭ +10 вес.% ПЭВП- прив-ВТМС +10 вес.% ПП ₂₁₀₃₀	0,937	57,2±0,6	905±67	24,1±0,3	23,6±1,6	243±57	0,15

Из-за отсутствия термодинамического сродства с СВМПЭ полипропилен не формирует с ним химической связи, о чем свидетельствует отсутствие дополнительных пиков в районе 700–2000 см⁻¹, что подтверждается ИК-спектрами

(рисунок 3.1) и согласуется с результатами о снижении деформационно-прочностных свойств, представленных в таблице 3.1.

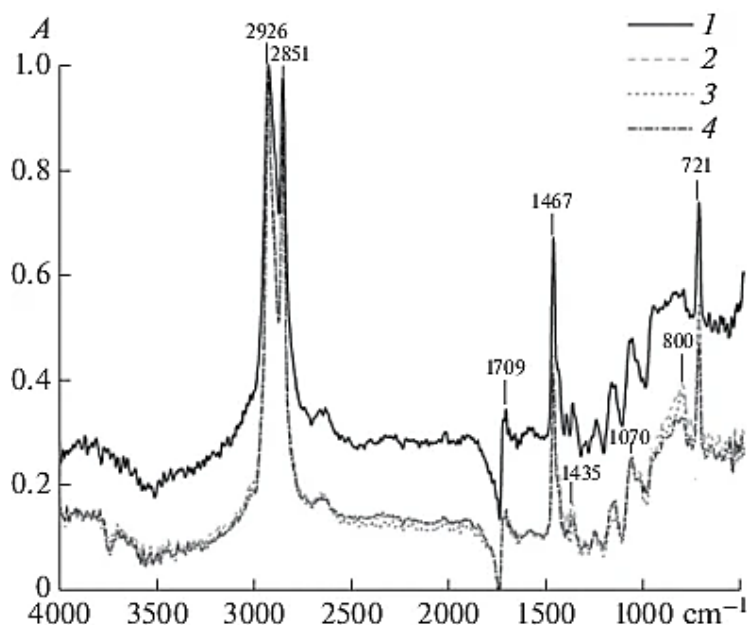


Рисунок 3.1 – ИК-спектры СВМПЭ (1) и композитов на его основе: СВМПЭ + 20 вес.% ПП₂₁₀₃₀ (2), СВМПЭ + 20 вес.% ПЭВП-прив-ВТМС (3) и СВМПЭ + 10 вес.% ПЭВП-прив-ВТМС + 10 вес.% ПП₂₁₀₃₀ (4)

Отсутствие химической связи между СВМПЭ и частицами ПП обуславливает снижение предела прочности и удлинения при разрыве. С другой стороны, в композиции «СВМПЭ + ПП₂₁₀₃₀» (№2) ПТР имеет максимальное значение среди всех исследованных смесей, равное 0,54 г/10 мин. Наполнение СВМПЭ блок-сополимером полипропилена с линейным полиэтиленом низкой плотности ПП-б-ЛПЭНП, обеспечивая связь с матрицей при достаточно высоком показателе текучести расплава (0,30 г/10 мин), снижает все механические характеристики смеси (твёрдость, модуль упругости, пределы текучести и прочности) по сравнению с исходным полимером.

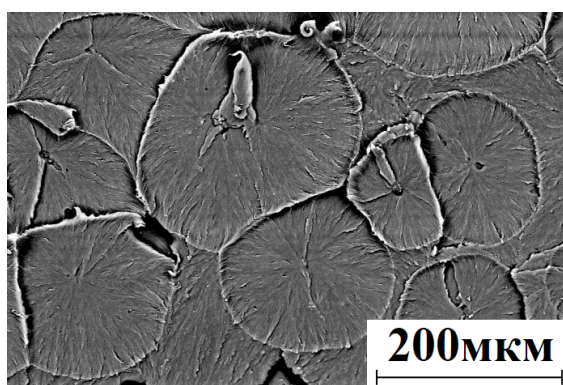
При введении в СВМПЭ 20 вес.% сшитого полиэтилена (СПЭ-б, силановая сшивка) механические характеристики композита остаются на прежнем уровне, но не достигается необходимая текучесть расплава, которая находится на уровне ненаполненного полимера (ПТР = 0,05 г/10 мин).

Наполнение СВМПЭ полиэтиленом высокой плотности, привитым винилтриметоксисиланом (20 вес.% ПЭВП-прив-ВТМС), в большей степени сохраняет механические характеристики композита, благодаря наличию адгезии (см. ниже РЭМ-фотографии структуры), но также не придает расплаву смеси требуемого уровня текучести (ПТР = 0,12 г/10 мин).

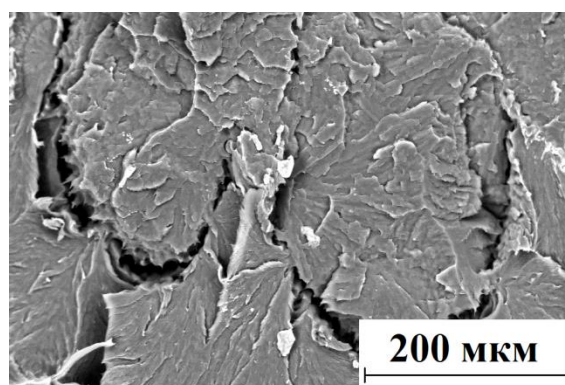
Таким образом, введение мононаполнителя либо не обеспечивает требуемого уровня ПТР, либо заметно ухудшает физико-механические свойства. В этой связи было предложено использовать тройную полимер-полимерную смесь «СВМПЭ + 10 вес.% ПЭВП-прив-ВТМС +10 вес. % ПП», физико-механические характеристики которой также приведены в таблице 3.1. Видно, что модуль упругости и предел текучести возрастают по сравнению с ненаполненным СВМПЭ, что свидетельствует о наличии адгезии между компонентами смеси (рисунок 3.1), в то время как наличие полипропилена обеспечивает текучесть расплава на уровне 0,15 г/10 мин. На рисунке 3.1 приведен ИК-спектр такой смеси, свидетельствующий о формировании химических связей между наполнителем и матрицей (пики при 800, 1050, 1435 см^{-1}) [120].

На рисунке 3.2 приведены РЭМ-фотографии структуры всех исследованных полимер-полимерных композитов. Видно, что структура образцов двухкомпонентных смесей сохраняет сферолитный характер при степени наполнения пластификаторами 20 вес. %, что согласуется с данными работы [121]. Однако их введение в различной мере влияет на характер структуры:

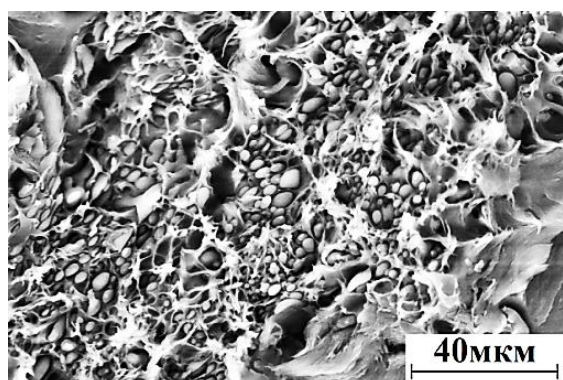
- при введении ПП (рисунок 3.2,б) его частицы оказываются «впрессованы» в СВМПЭ (включение в центре кадра), причем вокруг частиц ПП не формируется сплошная граница раздела с материалом матрицы. Это определяет снижение механических характеристик такого композита.



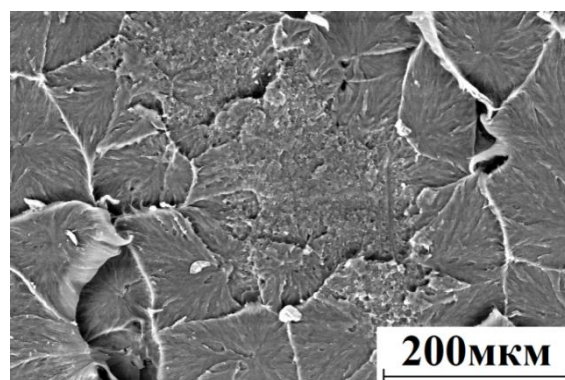
(a)



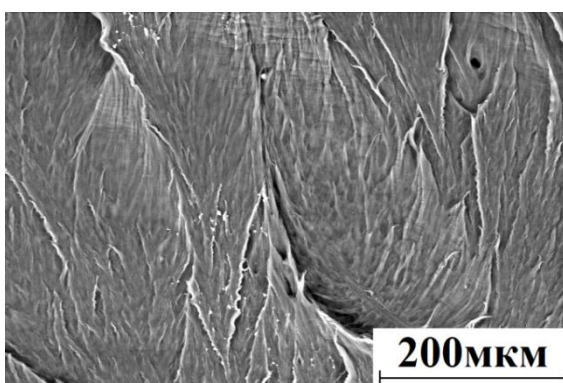
(б)



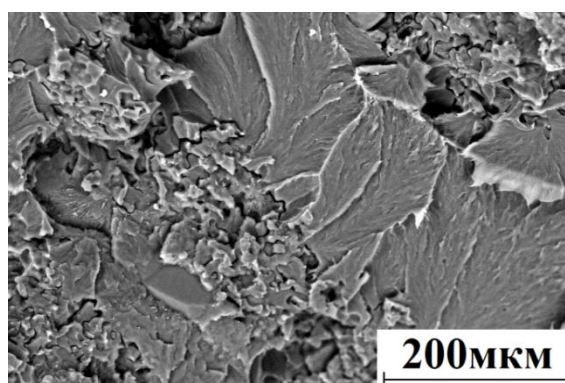
(в)



(г)



(д)



(е)

Рисунок 3.2 – Структура СВМПЭ (а) и композитов «СВМПЭ +20 вес. % ПП₂₁₀₃₀» (б), «СВМПЭ +20 вес. % ПП-б-ЛПЭНП» (в), «СВМПЭ +20 вес. % СПЭ-б» (г), «СВМПЭ +20 вес.% ПЭВП-прив-ВТМС» (д), «СВМПЭ +10 вес. % ПЭВП-прив-СМА + 10 вес. % ПП₂₁₀₃₀» (е)

- включения молотого гранулята блок-сополимера ПП-б-ЛПЭНП выглядят достаточно «рыхлыми» (рисунок 3.2,в), что вызвано наличием в них диспергированных частиц СВМПЭ размером до 10 мкм; вероятно в процессе

горячего прессования слабо агломерированные частицы СВМПЭ обволакиваются пластифицирующими включениями ПП-б-ЛПЭНП, но в силу различной температуры кристаллизации дезинтегрируются;

- при введении в СВМПЭ частиц сшитого полиэтилена структура выглядит достаточно однородной, а границы между матрицей и СПЭ-включениями слабо различимы (рисунок 3.2,г), что обусловлено сходством химического строения компонентов;

- при наполнении СВМПЭ молотым гранулятом компатибилизатора ПЭВП-прив-ВТМС структура напоминает таковую для ПП-б-ЛПЭНП, однако диспергированных частиц СВМПЭ внутри них не наблюдается (рисунок 3.2,д);

- структура трехкомпонентной смеси «СВМПЭ +10 вес. % ПЭВП-прив-ВТМС + 10 вес. % ПП₂₁₀₃₀» подобна структуре, формируемой при введении мононаполнителя ПЭ, но структура включений комплексного полимерного наполнителя является неоднородной (рисунок 3.2,е).

Таким образом, можно констатировать, что введение пластификаторов препятствует формированию однородной структуры, что наряду с фактором межфазной адгезии должно, прежде всего, оказывать влияние на механические свойства полимер-полимерных композитов. Но поскольку СВМПЭ-композиты находят основное применение в узлах трения, были исследованы их трибологические свойства.

Результаты трибоиспытаний по схеме «шар-по-диску» («Ш-п-Д») приведены в таблице 3.2. Наименьшую интенсивность износа (*wear factor*) демонстрирует двойная смесь, содержащая ПП-б-ЛПЭНП, а также тройная смесь «СВМПЭ + 10 вес. % ПЭВП-прив-ВТМС + 10 вес. % ПП₂₁₀₃₀» ($2,92$ и $2,91 \times 10^{-6}$ мм³/Н*м, соответственно).

Таблица 3.2 – Трибологические характеристики СВМПЭ и композитов на его основе, содержащих 20 вес.% пластификатора («шар-по-диску»)

№	Тип и содержание наполнителя, вес.%	Интенсивность изнашивания, $10^{-6}\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$	Коэфф. трения f
1	СВМПЭ	$2,72\pm 0,18$	$0,102\pm 0,003$
2	СВМПЭ +20 вес.% ПП ₂₁₀₃₀	$3,46\pm 0,22$	$0,124\pm 0,037$
3	СВМПЭ +20 вес.% ПЭВП-прив-ВТМС	$3,06\pm 0,18$	$0,242\pm 0,026$
4	СВМПЭ +20 вес.% ПП-б-ЛПЭНП	$2,92\pm 0,24$	$0,067\pm 0,018$
5	СВМПЭ +20 вес.% СПЭ-б	$3,70\pm 0,26$	$0,089\pm 0,011$
6	СВМПЭ +10 вес.% ПЭВП-прив-ВТМС +10 вес.% ПП ₂₁₀₃₀	$2,91\pm 0,28$	$0,177\pm 0,046$

Наименьший коэффициент трения (0,067) имеет та же двойная смесь «СВМПЭ +20 вес. % ПП-б-ЛПЭНП». Однако, во-первых, далеко не всегда низкое значение f обеспечивает максимальное сопротивление изнашиванию; во-вторых, при достаточно большом ПТР = 0,295 г/10 мин (таблица 3.1) эта смесь характеризуется невысокими механическими характеристиками (модулем упругости и пределом текучести). В третьих, как будет показано ниже, при испытаниях по схеме «вал-колодка» («В-К») данный композит показалкратно более высокий износ по сравнению со всеми остальными составами (см. ниже рисунок 3.3).

В дополнение к таблице 3.2, на рисунке 3.3 показаны значения интенсивности износа всех исследованных материалов. При испытании по схеме «шар-по-диску», когда контртело в процессе скольжения постоянно меняет положение области контакта с поверхностью трения образца, интенсивность износа всех исследованных композитов в среднем приблизительно одинакова $2,8-3,5\times 10^{-6}\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$. Как отмечено выше, величина последней слабо корректирует с

коэффициентом трения, который для указанных составов имел как минимальное ($f_{\text{мин}} = 0,067$), так и максимальное ($f_{\text{макс}} = 0,242$) значение.

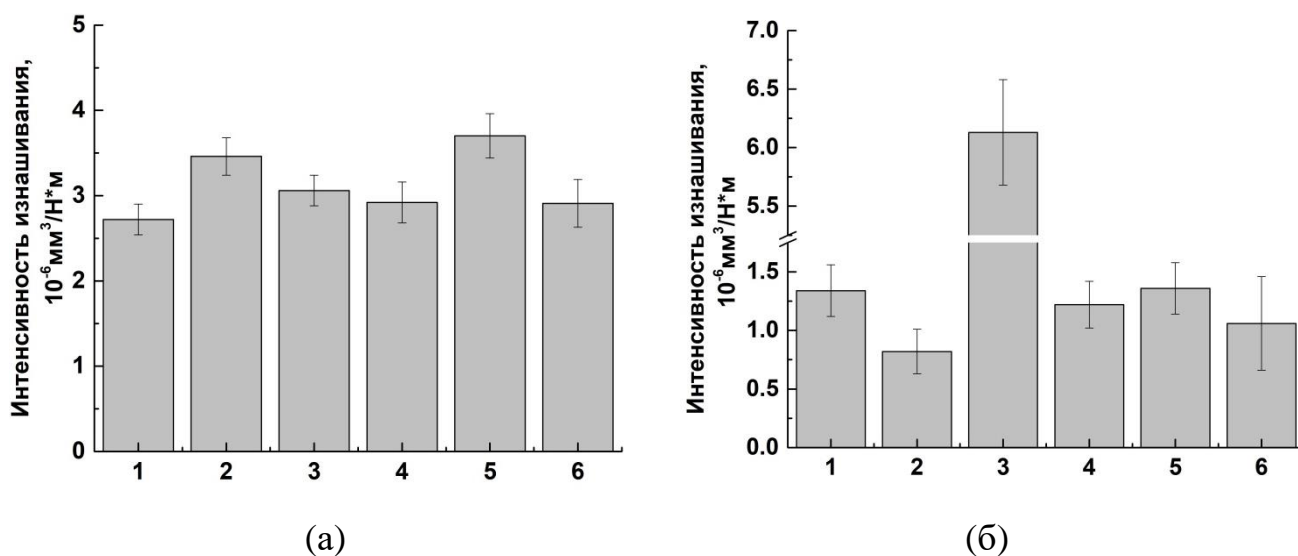


Рисунок 3.3 – Интенсивность изнашивания ($\text{мм}^3/\text{Н}^*\text{м}$) СВМПЭ (1) и композитов «СВМПЭ +20 вес.% ПП₂₁₀₃₀» (2), «СВМПЭ +20 вес. % ПП-б-ЛПЭНП» (3), «СВМПЭ +20 вес. % ПЭВП-прив-ВТМС» (4), «СВМПЭ +20 вес. % ПЭС-б» (5), «СВМПЭ +10 вес.% ПЭВП-прив-ВТМС +10 вес.% ПП₂₁₀₃₀» (6) в условиях сухого трения скольжения; а) скорость 0,3 м/с и нагрузка 5 Н (радиус дорожки трения 10 мм, схема «шар-по диску», трибометр CSEM CH2000); б) скорость 0,3 м/с и нагрузка 60 Н («вал-колодка», машина трения 2070 СМТ-1)

Трибоиспытания по схеме «вал-колодка» отличаются по характеру воздействия контртела на образец: контактирующая поверхность стального вала непрерывно «обновляется», в то время как вся поверхность трения колодки непрерывно испытывает комбинированное воздействие нормальной и касательной нагрузок. Для ряда исследованных составов это оказало решающее влияние на сопротивление изнашиванию (таблица 3.2, а также диаграммы на рисунке 3.3,б). Так, композит «СВМПЭ +20 вес.% ПП₂₁₀₃₀» характеризуется в 1,5 раза более низким износом по сравнению с ненаполненным СВМПЭ, в то время как износ образцов «СВМПЭ +20 вес. % ПП-б-ЛПЭНП» возрос более чем в 4 раза. За исключением последнего композита (что может быть дополнительно

объяснено нагревом контртела более чем на 10°C), все смеси показали сопротивление изнашиванию на уровне (либо ниже) ненаполненного СВМПЭ.

На основании полученных результатов наиболее эффективными пластифицирующими наполнителями для матрицы СВМПЭ в плане сохранения механических и трибологических свойств, а также обеспечения приемлемой текучести расплава следует считать полимерные пластификаторы «10 вес. % ПЭВП-прив-ВТМС + 10 вес. % ПП₂₁₀₃₀», а также «20 вес. % ПП₂₁₀₃₀». Более подробному изучению композиции «10 вес. % ПЭВП-прив-ВТМС + 10 вес. % ПП» при варьировании содержания каждого из компонентов полимерной смеси посвящен материал главы 5. В главе 4 описаны результаты более детального изучения композитов СВМПЭ+ ПП, где варьировался исходный размер порошка СВМПЭ и марки полипропилена, а также содержание полипропилена в диапазоне от 20 до 40 вес. %.

Выводы по главе 3

1. Показано, что наиболее эффективным пластифицирующим наполнителем для СВМПЭ (ПТР - 0,06 гр./10 мин.) является полипропилен (ПТР - 0,54 гр./10 мин.). Однако из-за отсутствия термодинамического сродства с СВМПЭ полипропилен не формирует с ним химической связи, тем самым обуславливая снижение предела прочности и удлинения при разрыве. В случае порошковой технологии формируется неоднородный по структуре композит, в котором вокруг крупных частиц ПП не формируется сплошная граница раздела с материалом матрицы. Поэтому для равномерного диспергирования ПП в матрице СВМПЭ необходимо дополнительно компаундировать компоненты смеси в двухшнековом экструдере.

2. Установлено, что наполнение СВМПЭ полиэтиленом высокой плотности, привитым винилтриметоксисиланом (20 вес.% ПЭВП-прив-ВТМС), в большей степени сохраняет механические характеристики композита благодаря наличию адгезии, но при этом не придает расплаву смеси требуемого уровня

текучести расплава (ПТР = 0,12 г/10 мин) для дальнейшей переработки методами шнековой экструзии.

3. Установлено, что в трехкомпонентном композите СВМПЭ+10 вес.%ПП₂₁₀₃₀+10 вес.%ПЭВП-прив-ВТМС наличие совместимого с СВМПЭ привитого полиэтилена обеспечивает высокие механические и трибологические характеристики, а частицы полипропилена способствуют повышению текучести расплава до ПТР - 0,15 гр./10 мин. Однако данного значения ПТР недостаточно для дальнейшего изготовления изделий методом шнековой экструзии. В связи с этим в дальнейшем необходимо повысить содержание как ПП, так и ПЭВП-прив-ВТМС.

ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СОВМЕЩЕНИЯ НА СТРУКТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ-ПП

4.1 Введение к главе 4

Ранее в Главе 3 было показано, что эффективная пластификация СВМПЭ может быть достигнута при введении 20 вес.%ПП₂₁₀₃₀. Однако в случае порошковой технологии изготовления формируется неоднородный по структуре композит, в котором крупные частицы ПП не имеют сплошной границы раздела с материалом матрицы, обуславливая снижение деформационно-прочностных характеристик.

В данной главе поставлены задачи:

1. Разработать методику изготовления одношнековой экструзией фидстоков, сформированных двухшнековым компаундированием, а также состав экструдированного износостойкого композита на основе смеси СВМПЭ+ПП, обладающего совокупностью рациональных физико-механических свойств, не уступающих ненаполненному СВМПЭ.

2. Оценить влияние условий испытаний на трибологические характеристики разработанного композита на основе СВМПЭ (в условиях сухого трения и граничной смазки).

Использованы два типа ПП с целью определения более рационального пластифицирующего наполнителя для обеспечения высокого показателя текучести расплава при сохранении механических характеристик на уровне ненаполненного СВМПЭ, а также три размера частиц СВМПЭ с одинаковой молекулярной массой с целью установления рационального размера порошка матрицы для изготовления заготовок одношнековой экструзией фидстоков.

Получение композиционных материалов с высокими физико-механическими свойствами может быть достигнуто за счет равномерного

распределения хорошо диспергированного наполнителя. Одним из вариантов обеспечить диспергирование частиц наполнителя в полимерной матрице является использование двухшнековых экструдеров, в которых осуществляется интенсивное жидкофазное перемешивание компонентов вследствие создания высоких напряжений сдвига в расплаве перерабатываемого материала [122]. В связи с этим в работе проводили двухшнековую экструзию порошковых смесей (имеющих высокий ПТР) для получения фидстоков.

4.2 Варьирование типа полипропилена

В данном разделе с целью определения наиболее рационального пластифицирующего наполнителя для обеспечения высокого показателя текучести расплава при сохранении механических характеристик на уровне ненаполненного СВМПЭ использовали два вида полипропилена: ПП21007 с низким значением ПТР – 0,70 г/10 мин, обладающий высокими механическими свойствами; и ПП₂₁₀₃₀ с высоким значением ПТР – 3,0 г/10 мин, (обладающий чуть меньшими деформационно-прочностными характеристиками). Композиты были сформированы методом горячего прессования порошковых смесей. На основе результатов, представленных в разделе 3.2, использовали содержание наполнителей в количестве 20 вес.%.

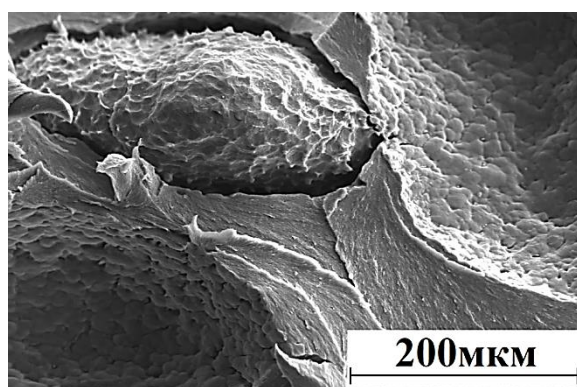
В таблице 4.1 приведены физико-механические характеристики двухкомпонентных композитов. Видно, что при введении ПП₂₁₀₀₇ значение ПТР возрастает в 3 раза по сравнению с чистым СВМПЭ, что меньше чем при введении ПП₂₁₀₃₀. Также наблюдается значительное снижение модуля упругости, предела текучести, предела прочности (по сравнению с ненаполненным СВМПЭ и СВМПЭ+20 вес.% ПП₂₁₀₃₀).

Таким образом, более высокими механическими свойствами, а также величиной ПТР обладает именно композит «СВМПЭ + 20 вес.% ПП₂₁₀₃₀».

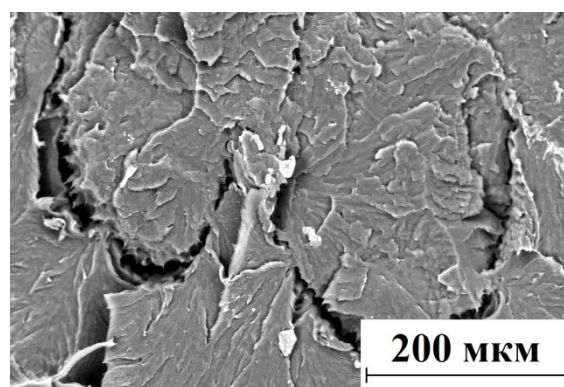
Таблица 4.1 – Механические характеристики СВМПЭ и композиций на его основе при варьировании марки полипропилена (горячее прессование порошков)

Состав, вес. %	Модуль упругости E , МПа	Предел текучести σ_T , МПа	Предел прочности σ_B , МПа	Удлинение при разрушении ϵ , %	Показатель текучести расплава, г/10 мин
СВМПЭ GUR 2122	711±40	21,6±0,6	42,9±3,1	485±28	0,06
СВМПЭ+20 вес.% ПП 21007	653±45	20,8±1,4	20,1±0,6	173±35	0,19
СВМПЭ+20 вес.% ПП 21030	888±33	24,8±0,2	23,2±0,3	154±31	0,54

Данный эффект обусловлен характером сформированной структуры композитов, полученных ГП-ПС (рисунок 4.1). За счёт более высокого исходного ПТР ПП₂₁₀₃₀ лучше растекается (распределяется) в объеме материала композита. В результате, частицы ПП оказываются «впрессованы» в СВМПЭ, причем вокруг частиц ПП не формируется сплошная граница раздела с материалом матрицы.



(а)



(б)

Рисунок 4.1 – Структура композитов «СВМПЭ +20 вес. % ПП»:

а) ПП 21007, б) ПП 21030

На основании полученных результатов заметно более высокими деформационно-прочностными свойствами, а также ПТР обладает композит СВМПЭ + 20 вес.% ПП₂₁₀₃₀.

4.3 Варьирование исходного размера частиц СВМПЭ

Проведено сопоставительное сравнение механических характеристик двухкомпонентных композитов с целью установления рационального размера порошка матрицы. Размеры исходных порошков СВМПЭ составляли 10 мкм, 150 мкм, 330 мкм. Молекулярная масса всех представленных СВМПЭ составляла 4,5 млн. Образцы (заготовки) двухкомпонентных композитов СВМПЭ-ПП получали одношнековой экструзией фидстоков, сформированных двухшнековым компаундированием. Рассчитаны коэффициенты, характеризующие отношение механических свойств композитов, сформированных одношнековой экструзией относительно ненаполненных СВМПЭ (таблица 4.2). Установлено, что наибольшим коэффициентом обладает композит на основе СВМПЭ *GUR 2122*.

Таблица 4.2 – Механические характеристики СВМПЭ и композиций на его основе при варьировании марки СВМПЭ (одношнековая экструзия гранулята)

Состав, вес. %	Модуль упругости E , МПа	Предел текучести σ_t , МПа	Предел прочности σ_b , МПа	Удлинение при разрушении ϵ , %	Суммарные коэффициенты
СВМПЭ <i>GUR 2122</i>	711±40	21,6±0,6	42,9±3,1	485±28	
СВМПЭ <i>GUR 2122</i> +20 вес.% ПП 21030	1037±34 (1,46)	25,5±0,2 (1,18)	27,3±1,7 (0,63)	227±63 (0,47)	3,74
СВМПЭ <i>GUR 4120</i>	624±61	20,2±0,8	33,7±4,1	420±33	
СВМПЭ <i>GUR 4120</i> +20 вес.% ПП 21030	819±24 (1,31)	23,9±0,6 (1,18)	20,9±1,9 (0,62)	124±35 (0,29)	3,4
СВМПЭ <i>GUR 4022-6</i>	826±45	23,7±0,3	44,5±3,5	429±41	
СВМПЭ <i>GUR 4022-6</i> +20 вес.% ПП 21030	1152±74 (1,39)	25,2±0,2 (1,06)	24,1±1,1 (0,54)	116±18 (0,27)	3,26

Экструзия двухкомпонентных композитов происходила при идентичных параметрах и принципиального отличия в скорости истекания расплава не наблюдалось. Таким образом, размер порошка СВМПЭ слабо влияет на величину

ПТР. По этой причине отдельно измерение ПТР гранулята 2-х компонентных смесей не производили.

На РЭМ-фотографиях (рисунок 4.2) видно, что с увеличением исходного размера частиц СВМПЭ структура композита становится менее однородной: наблюдаются дефектность, трещины, расслоения.

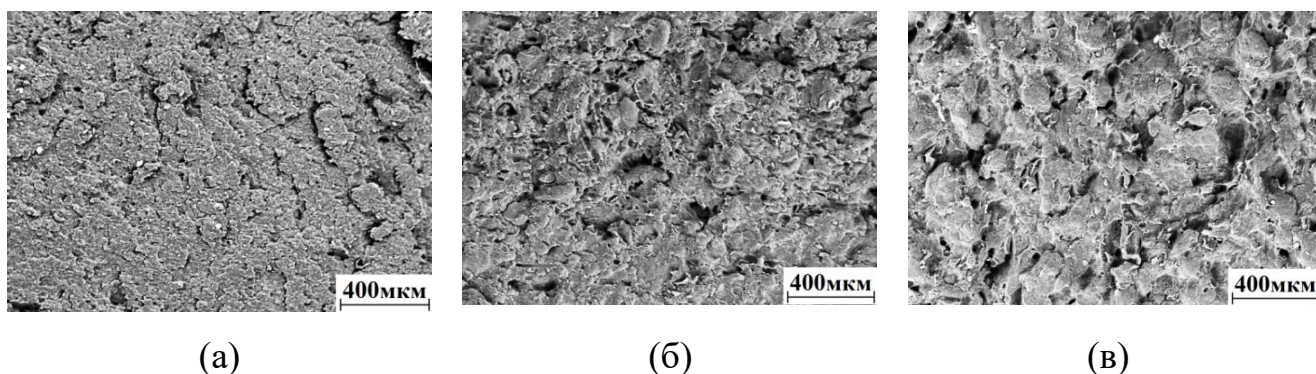


Рисунок 4.2 – РЭМ-фотографии структуры композитов «СВМПЭ + 20 вес. % ПП21030», полученных методом одношнековой экструзии;

а) *GUR 2122* , б) *GUR 4120* , в) *GUR 4022-6*

На основании полученных результатов заметно более высокими деформационно-прочностными свойствами обладает композит на основе мелкодисперсного СВМПЭ *GUR 2122*.

4.4 Варьирование содержания полимерного пластификатора

В данном разделе с целью разработки состава, обладающего совокупностью рациональных физико-механических свойств, не уступающих ненаполненному СВМПЭ, было проведено варьирование содержания ПП₂₁₀₃₀ от 20 до 40 вес.%. Двухкомпонентные композиты были сформированы тремя исследованными методами: 1) горячим прессованием порошковых смесей (ГП – ПС), 2) горячим прессованием гранулята (ГП – Гр) и 3) одношнековой экструзией гранулята (ОЭ – Гр).

Видно (таблица 4.3), что максимальная плотность характерна для композитов, полученных горячим прессованием гранулята, затем – горячим прессованием порошковых смесей, и, наконец, минимальное значение – для одношнековой экструзии гранулята. С точки зрения твердости по Шору *D* характерен другой тренд: максимальная твердость характерна для порошковых смесей (ГП – ПС), затем следуют композиты, полученные ОЭ. Наконец, минимальная твердость характерна для горячего прессования гранулята. Эти результаты будут обсуждены после анализа структуры по данным РЭМ.

Показано, что механические характеристики (модуль упругости, предел текучести) композиций, полученных горячим прессованием порошковых смесей, возрастают по сравнению с ненаполненным СВМПЭ *GUR 2122* при всех исследованных степенях ее наполнения. При этом композиты, полученные из гранул (ГП – Гр), показывают более высокие механические характеристики в сравнении с горячим прессованием порошковых смесей (на 10-15 %). Иная картина зависимости механических характеристик от содержания наполнителя (полипропилена) наблюдается в композициях, полученных методом одношнековой экструзии (ОЭ - Гр). Во-первых, механические характеристики «гранулярных» композитов «ОЭ - Гр» значительно превосходят таковые, полученные горячим прессованием «ГП – Гр». С другой стороны, величина удлинения при разрыве «ОЭ – Г» образцов может возрасти практически вдвое (в частности, при содержании ПП 30 вес.%).

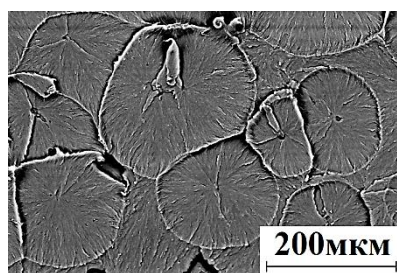
Также крайне интересна связь модуля упругости со способом изготовления образцов. Независимо от количества вводимого ПП, минимальное значение модуля характерно для порошковой смеси (ГП – ПС), затем следует композит, сформированный горячим прессованием гранулята (ГП - Гр). Наконец, максимальный модуль характерен для одношнековой экструзии гранулята (ОЭ - Гр).

Таблица 4.3 – Механические характеристики СВМПЭ *GUR 2122* и композиций на его основе, содержащих *n* вес. % полипропилена ПП₂₁₀₃₀

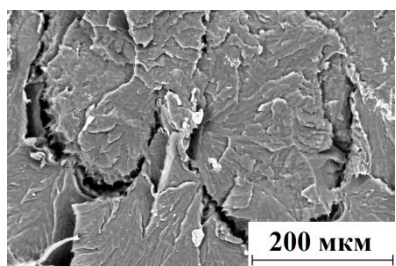
№	Состав, вес. %	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по Шору <i>D</i>	Модуль упругости <i>E</i> , МПа	Предел текучести σ_T , МПа	Предел прочности σ_B , МПа	Удлинение при разрушении ϵ , %
1	СВМПЭ	0,934	57,7±0,6	711±40	21,6±0,6	42,9±3,1	485±28
2	СВМПЭ +20 ПП ГП-ПС	0,921	58,3±0,8	888±33	24,8±0,2	23,2±0,3	154±31
3	СВМПЭ +20 ПП ГП – Гр	0,928	58,6±0,4	939±32	25,1±0,3	25,2±2,2	218±25
4	СВМПЭ +20 ПП ОЭ – Гр	0,901	58,7±1,1	1037±34	25,5±0,2	27,3±1,7	227±33
5	СВМПЭ +30 ПП ГП-ПС	0,924	62,1±1,3	879±40	25,6±0,7	21,9±0,2	113±46
6	СВМПЭ+30 ПП ГП – Гр	0,928	59,5±0,5	973±34	26,3±0,1	24,1±2,6	187±55
7	СВМПЭ+30 ПП ОЭ – Гр	0,912	59,7±0,6	1154±26	26,9±0,7	31,9±2,2	314±50
8	СВМПЭ+40 ПП ГП-ПС	0,927	63,7±1,2	896±67	26,8±0,4	23,2±0,8	109±36
9	СВМПЭ+40 ПП ГП – Гр	0,931	60,9±0,4	1021±22	27,5±0,3	23,2±1,4	70±34
10	СВМПЭ+40 ПП ОЭ – Гр	0,904	62,6±0,3	1335±55	28,9±0,8	30,2±3,7	247±72

Для правильной интерпретации полученных результатов проведено исследование структуры полимерных композитов (рисунок 4.3). Видно, что в случае порошковой технологии с увеличением содержания ПП до 40 вес. % формируются неоднородные по структуре композиты (рисунок 4.3, б, д, з), в

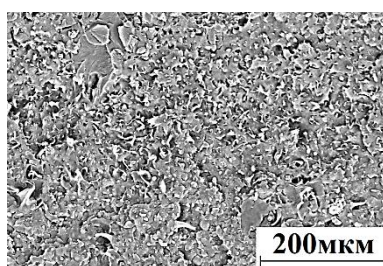
которых характерный средний размер включений полипропилена составляет 450 ± 62 мкм (в случае состава «СВМПЭ + 20 вес. % ПП», рисунок 4.4).



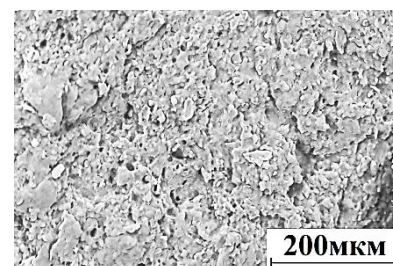
(a)



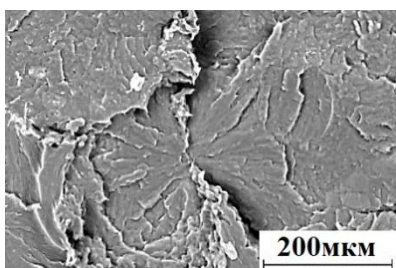
(б)



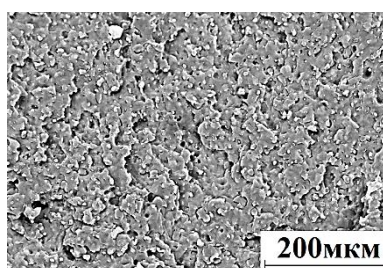
(в)



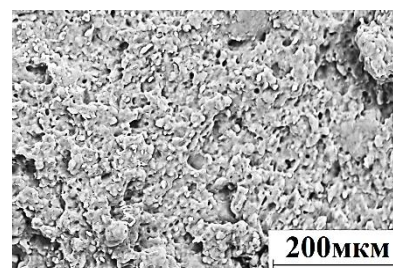
(г)



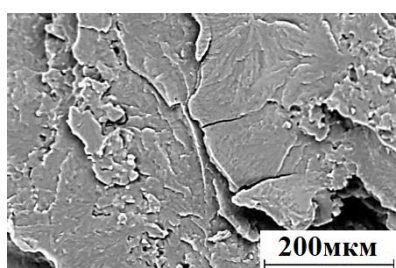
(д)



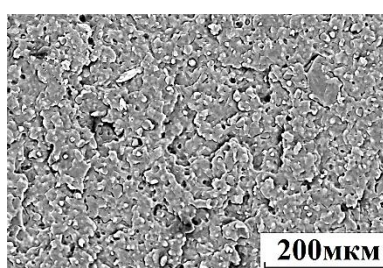
(е)



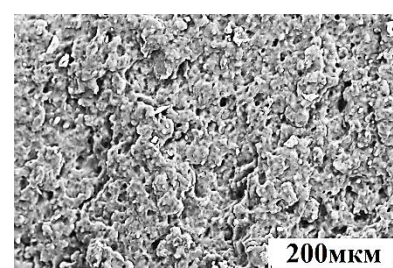
(ж)



(з)



(и)



(к)

Рисунок 4.3 – РЭМ-изображения структуры СВМПЭ (а) и композитов: «СВМПЭ + 20 вес. % ПП» (б, в, г), «СВМПЭ + 30 вес. % ПП» (д, е, ж), «СВМПЭ + 40 вес. % ПП» (з, и, к); горячее прессование порошков (а, б, д, з), горячее прессование гранул (в, е, и), одношнековая экструзия (г, ж, к)

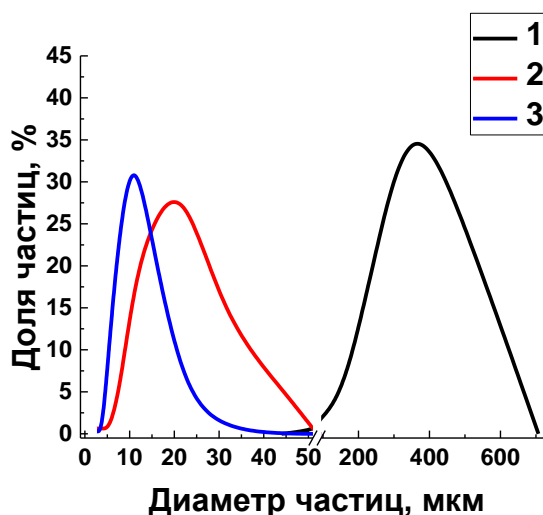


Рисунок 4.4 – Распределение частиц ПП₂₁₀₃₀ по размеру в композите «СВМПЭ + 20 вес. % ПП»; 1 - горячее прессование порошков, 2 - горячее прессование гранул, 3 - одношнековая экструзия

После компаундирования в двухшнековом экструдере удастся равномерно диспергировать ПП (рисунок 4.3, в, е, и) в матрице СВМПЭ, однако при последующем горячем прессовании не реализуются сдвиговые деформации, поэтому распределение ПП сохраняется на том же уровне, как оно реализовалось после переработки в двухшнековом экструдере.

При переработке одношнековой экструзией материал фидстока испытывает дополнительную степень сдвиговой деформации как внутри экструдера, так и при выходе в пресс-форму. В результате удастся дополнительно перемешать смесь компонентов (рисунок 4.3, г, ж, к). Развитие сдвиговых деформаций позволяет уменьшить размер частиц ПП с 450 мкм до $20 \pm 6,5$ мкм при двухшнековом компаундировании и до $10 \pm 3,7$ мкм при последующей одношнековой экструзии (рисунок 4.4).

По мнению автора, целесообразно предложить следующую интерпретацию взаимосвязи структуры и свойств. В случае порошковой технологии формируется очень гетерогенный по структуре композит, в котором невозможно обеспечить высокие прочностные свойства, прежде всего по причине отсутствия межфазовой адгезии. После компаундирования в двухшнековом экструдере удастся равномерно диспергировать ПП в матрице СВМПЭ. Однако при последующем

горячем прессовании не реализуются сдвиговые деформации, поэтому распределение ПП сохраняется на том же уровне, как оно реализовалось после переработки в двухшнековом экструдере. При переработке одношнековой экструзией компаундированный композит испытывает дополнительную степень сдвиговой деформации в одношнековом микроэкструдере. В результате удается дополнительно перемешать смесь компонентов и уменьшить размер включений.

В целом, изменение количества ПП от 20 до 40 вес % не сопровождается принципиальным изменением характера сформированной структуры: во всех случаях изначально крупные частицы ПП оказываются мелко диспергированными в СВМПЭ матрице (рисунок 4.3, г-к).

Таким образом, достигнутое повышение деформационных характеристик композитов «СВМПЭ *GUR 2122+n* вес. %ПП₂₁₀₃₀» связано с более равномерным распределением мелкодиспергированных частиц ПП в СВМПЭ матрице (фактически, ее дисперсным упрочнением) и формированием более однородной структуры при экструзионном перемешивании компонентов. Следует отметить, что уже при содержании в смеси 20 вес. % ПП (рисунок 4.3, в, г) удается сформировать однородную структуру полимерного композита с равномерным распределением мелкодисперсных включений ПП. Это сопровождается ее достаточно высокими деформационно-прочностными свойствами (см. таблицу 4.3).

Далее исследованы трибологические свойства этих композитов (таблица 4.4) при испытаниях по схемам 1) «вал-колодка» и 2) «шар-по-диску». Видно (таблица 4.4), что при схеме «вал-колодка» ($P = 60$ Н, $V = 0,3$ м/с, контактное давление $P_{\max} = 9,7$ МПа) интенсивность износа композитов минимальна при содержании ПП 20 вес. % (при всех использованных способах получения композиций).

При схеме трибоиспытаний «шар-по-диску» ($P = 5$ Н, $V = 0,3$ м/с, контактное давление $P_{\max} = 31,8$ МПа) в композитах, полученных экструзионным компаундированием (для всех исследованных содержаний полипропилена), величина объемного износа лишь незначительно ниже таковой для

ненаполненного СВМПЭ (таблица 4.4, столбец 3). Величина коэффициента трения также находится на уровне такового для ненаполненного СВМПЭ.

Таблица 4.4 – Трибологические характеристики СВМПЭ и композиций на его основе, содержащих *n* вес.% полипропилена

Состав, вес.%	Интенсивность изнашивания, $10^{-6}\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ (вал-колодка)	Интенсивность изнашивания, $10^{-6}\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ (шар-по-диск)	Коэфф. трения f (шар-по-диск)
СВМПЭ GUR 2122	1,34±0,22	2,72±0,18	0,102±0,003
СВМПЭ+20 % ПП ГП-ПС	0,82±0,19	3,46±0,22	0,124±0,037
СВМПЭ+30 % ПП ГП-ПС	2,36±0,19	2,96±0,28	0,113±0,015
СВМПЭ+40 % ПП ГП-ПС	2,48±0,21	2,36±0,24	0,083±0,007
СВМПЭ+20 % ПП ГП-Г	0,66±0,06	2,48±0,30	0,110±0,008
СВМПЭ+30 % ПП ГП-Г	0,69±0,05	2,18±0,16	0,100±0,011
СВМПЭ+40 % ПП ГП-Г	0,96±0,06	2,28±0,16	0,094±0,002
СВМПЭ+20 % ПП ОЭ-Г	0,75±0,02	2,66±0,22	0,106±0,004
СВМПЭ+30 % ПП ОЭ-Г	1,21±0,12	2,06±0,16	0,099±0,002
СВМПЭ+40 % ПП ОЭ-Г	1,48±0,14	2,14±0,22	0,114±0,005

Более наглядно результаты трибоиспытаний визуализированы в виде диаграммы, приведенной на рисунке 4.5.

Таким образом, экструзионное компаундирование в двухшнековом экструдере позволяет формировать композиты, трибологические и механические свойства которых не хуже ненаполненного СВМПЭ, в то время как показатель текучести расплава [123] позволяет перерабатывать их методом одношнековой экструзии.

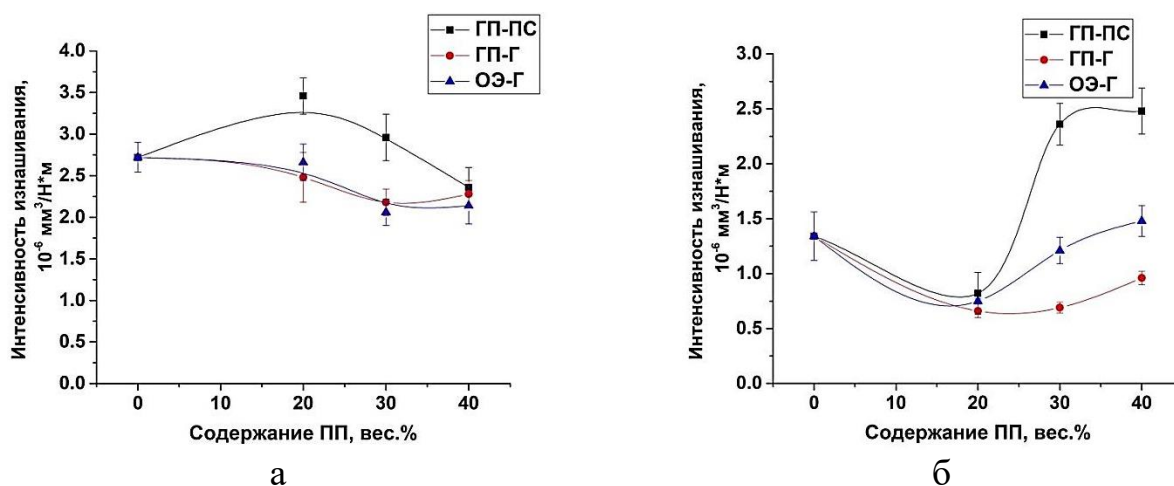


Рисунок 4.5 – Трибологические характеристики СВМПЭ и композиций на его основе, содержащих n вес.% полипропилена по схемам а) «шар-по-диску», б) «вал-колодка»

4.5 Выбор рационального состава полимерного композита СВМПЭ- n *вес. % ПП

В данном разделе с целью разработки рационального состава, обладающего совокупностью рациональных деформационно-прочностных и трибологических свойств, не уступающих ненаполненному СВМПЭ, был использован метод линейной интерполяции с использованием полинома Лагранжа [124].

В качестве управляющих параметров были выбраны 1) содержание полипропилена ПП₂₁₀₃₀ и 2) количество переработок композитов на основе СВМПЭ *GUR-2122* в экструдере (0 – для порошковой смеси, 1 - для ГП гранулята; 2 - для ОЭ гранулята). Данные для построения поверхностей приведены ниже в соответствующих таблицах.

В результате были получены зависимости эффективных характеристик (коэффициента трения, интенсивности изнашивания, модуля упругости, предела прочности, величины удлинения до разрыва и твердости по Шору D) в виде непрерывных функций, по которым можно построить регулярные массивы, отражающие зависимости этих характеристик от дискретных значений

управляющих параметров. По этим массивам построены поверхности в пространстве состояний и соответствующие им изолинии (рисунки 4.6 – 4.12).

Таблица 4.5 – Величина коэффициента трения f композитов на основе СВМПЭ GUR-2122 для разной степени наполнения ПП₂₁₀₃₀ и количества переработок в экструдере (для ненаполненного СВМПЭ - $0,102 \pm 0,003$)

$\varphi_{\text{перераб}} \backslash \varphi_{\text{ПП}}$	20 вес. % ПП	30 вес. % ПП	40 вес. % ПП
0	$0,124 \pm 0,037$	$0,113 \pm 0,015$	$0,083 \pm 0,007$
1	$0,110 \pm 0,008$	$0,100 \pm 0,011$	$0,094 \pm 0,002$
2	$0,106 \pm 0,004$	$0,099 \pm 0,002$	$0,114 \pm 0,005$

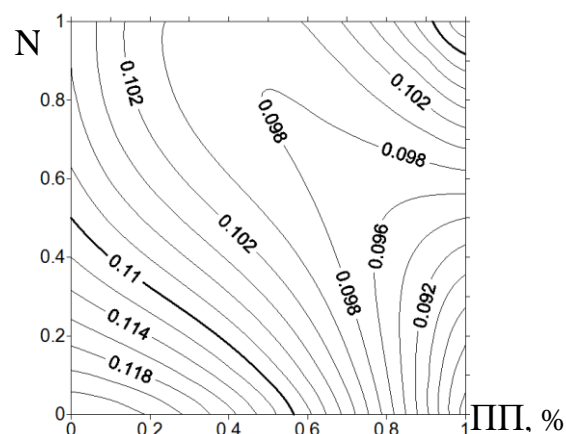
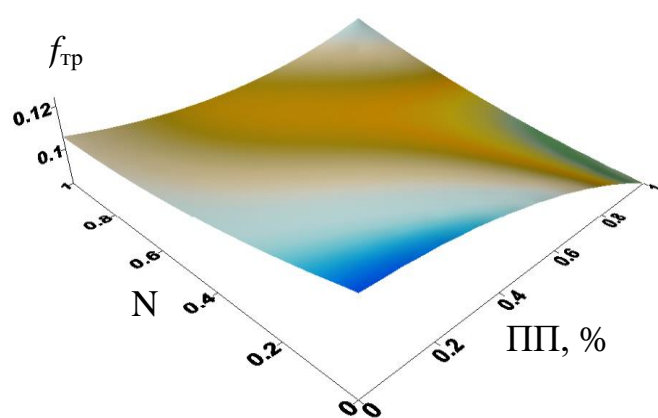


Рисунок 4.6 – Величина коэффициента трения f композитов на основе СВМПЭ GUR-2122 при разной степени наполнения ПП₂₁₀₃₀ и количестве переработок в экструдере

Таблица 4.6 – Величина интенсивности изнашивания (I , $10^{-6} \text{мм}^3/\text{Н} \times \text{м}$) композитов на основе СВМПЭ GUR-2122 при разной степени наполнения ПП₂₁₀₃₀ и количества переработок ($1,34 \pm 0,22$ для СВМПЭ). Схема «вал-колодка», 60 Н-0,3 м/с

$\varphi_{\text{перераб}} \backslash \varphi_{\text{ПП}}$	20 вес. % ПП	30 вес. % ПП	40 вес. % ПП
0	$0,82 \pm 0,19$	$2,36 \pm 0,19$	$2,48 \pm 0,21$
1	$0,66 \pm 0,06$	$0,69 \pm 0,05$	$0,96 \pm 0,06$
2	$0,75 \pm 0,02$	$1,21 \pm 0,12$	$1,48 \pm 0,14$

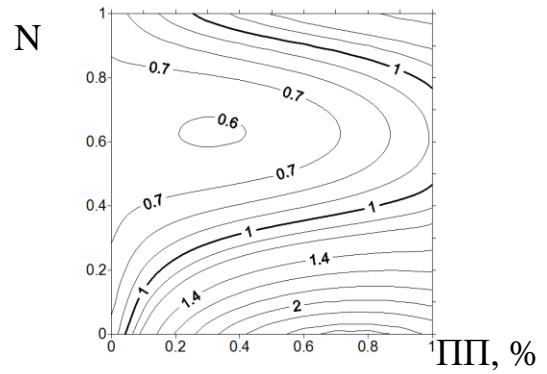
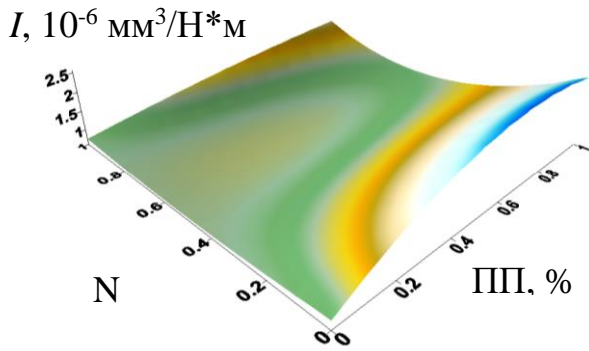


Рисунок 4.7 – Величина интенсивности изнашивания (I , $10^{-6}\text{мм}^3/\text{Н}\times\text{м}$) композитов на основе СВМПЭ *GUR-2122* для разной степени наполнения ПП₂₁₀₃₀ и количества переработок в экструдере

Таблица 4.7 – Величина модуля упругости (E , МПа) композитов на основе СВМПЭ *GUR-2122* при разной степени наполнения ПП₂₁₀₃₀ и количества переработок в экструдере (для ненаполненного СВМПЭ - 711 ± 40 МПа)

$\varphi_{\text{перераб}}$ \ $\varphi_{\text{ПП}}$	20 вес. % ПП	30 вес. % ПП	40 вес. % ПП
0	888 ± 33	879 ± 40	896 ± 67
1	939 ± 32	973 ± 34	1021 ± 22
2	1037 ± 34	1154 ± 26	1335 ± 55

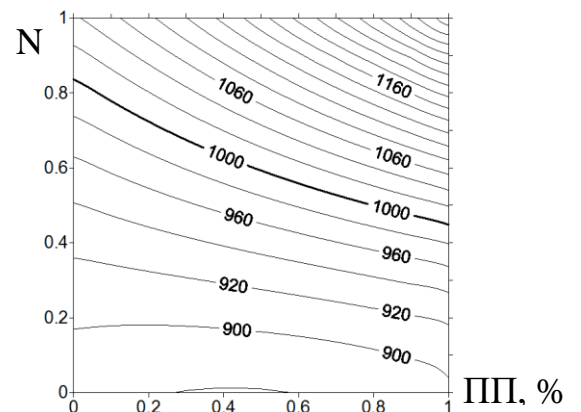
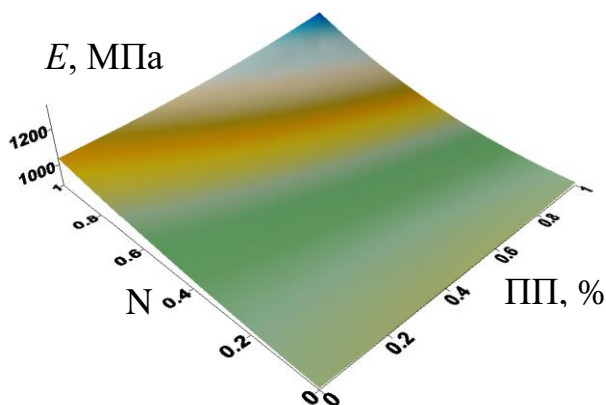


Рисунок 4.8 – Величина модуля упругости (E , МПа) композитов на основе СВМПЭ *GUR-2122* для разной степени наполнения ПП₂₁₀₃₀ и количества переработок в экструдере

Таблица 4.8 – Величина предела текучести (σ_T , МПа) композитов на основе СВМПЭ *GUR-2122* при разной степени наполнения ПП₂₁₀₃₀ и количества переработок в экструдере (для чистого СВМПЭ - 21,6±0,6 МПа)

$\varphi_{\text{перераб}}$ \ $\varphi_{\text{ПП}}$	20 вес. % ПП	30 вес. % ПП	40 вес. % ПП
0	24,8±0,2	25,6±0,7	26,8±0,4
1	25,1±0,3	26,3±0,1	27,5±0,3
2	25,5±0,2	26,9±0,7	28,9±0,8

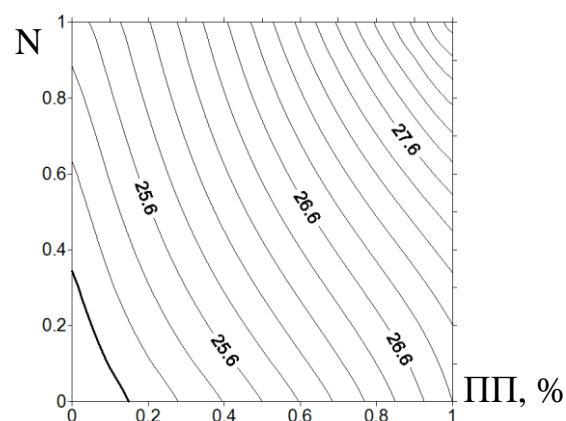
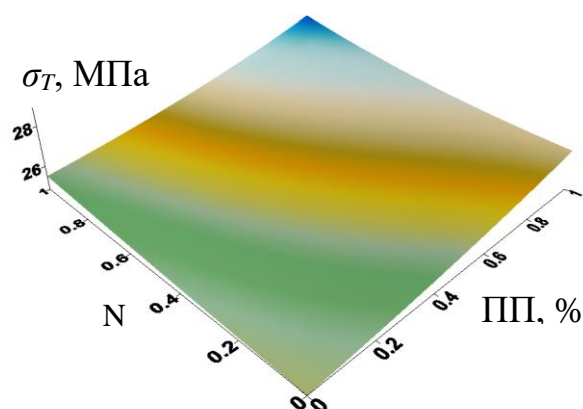


Рисунок 4.9 – Величина предела текучести (σ_T , МПа) композитов на основе СВМПЭ *GUR-2122* для разной степени наполнения ПП₂₁₀₃₀ и количества переработок в экструдере

Таблица 4.9 – Величина предела прочности (σ_b , МПа) композитов на основе СВМПЭ *GUR-2122* при разной степени наполнения ПП₂₁₀₃₀ и количества переработок (для СВМПЭ - 42,9±3,1 МПа)

$\varphi_{\text{перераб}}$ \ $\varphi_{\text{ПП}}$	20 вес. % ПП	30 вес. % ПП	40 вес. % ПП
0	23,2±0,3	21,9±0,2	23,2±0,8
1	25,2±8,2	24,1±2,6	23,2±1,4
2	27,3±1,7	31,9±2,2	30,2±3,7

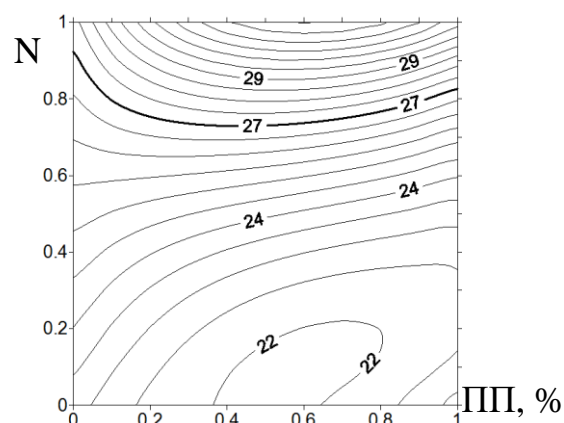
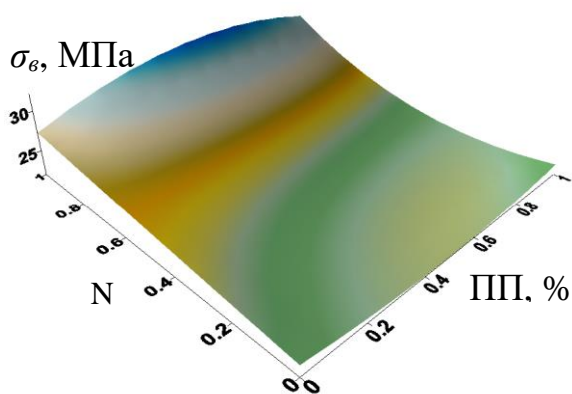


Рисунок 4.10 – Величина предела прочности ($\sigma_{в}$, МПа) композитов на основе СВМПЭ *GUR-2122* для разной степени наполнения ПП₂₁₀₃₀ и количества переработок в экструдере

Таблица 4.10 – Величина удлинения при разрыве (ε , %) композитов на основе СВМПЭ *GUR-2122* при разной степени наполнения ПП₂₁₀₃₀ и количества переработок в экструдере (для ненаполненного СВМПЭ - $485 \pm 28\%$)

$\varphi_{\text{перераб}}$ \ $\varphi_{\text{ПП}}$	20 вес. % ПП	30 вес. % ПП	40 вес. % ПП
0	154±31	113±46	109±36
1	218±45	187±95	70±34
2	227±63	314±50	247±72

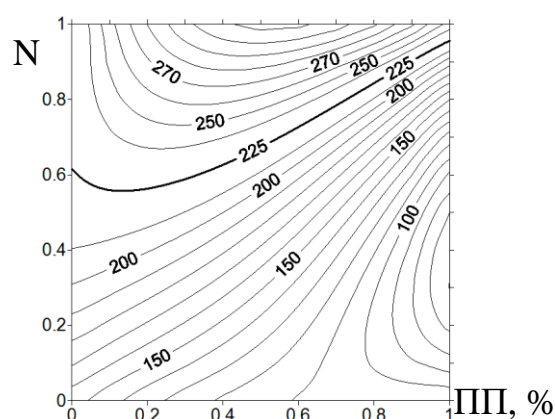
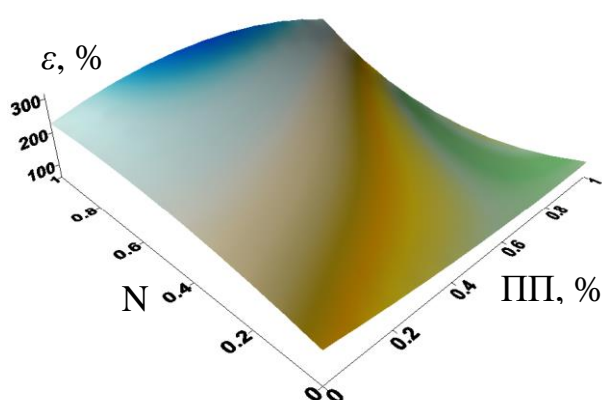


Рисунок 4.11 – Величина удлинения при разрыве (ε , %) композитов на основе СВМПЭ *GUR-2122* при разной степени наполнения ПП₂₁₀₃₀ и количества переработок в экструдере

Таблица 4.11 – Величина твердости по Шору D композитов на основе СВМПЭ GUR-2122 при разной степени наполнения ПП₂₁₀₃₀ и количества переработок в экструдере (для ненаполненного СВМПЭ - $57,7 \pm 0,6$)

$\varphi_{\text{перераб}}$ \diagdown $\varphi_{\text{ПП}}$	20 вес. % ПП	30 вес. % ПП	40 вес. % ПП
0	$58,3 \pm 0,8$	$62,1 \pm 1,3$	$63,7 \pm 1,2$
1	$58,6 \pm 0,4$	$59,5 \pm 0,5$	$60,9 \pm 0,4$
2	$58,7 \pm 1,1$	$59,7 \pm 0,6$	$62,6 \pm 0,3$

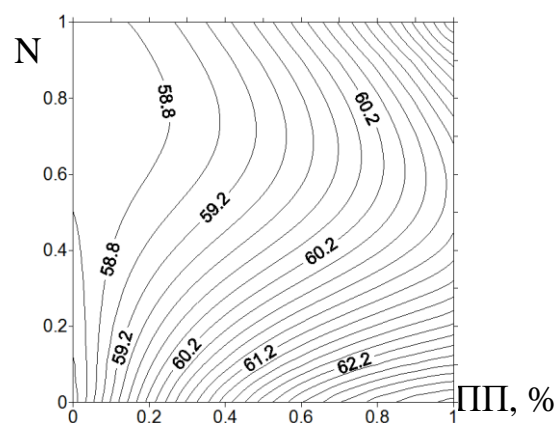
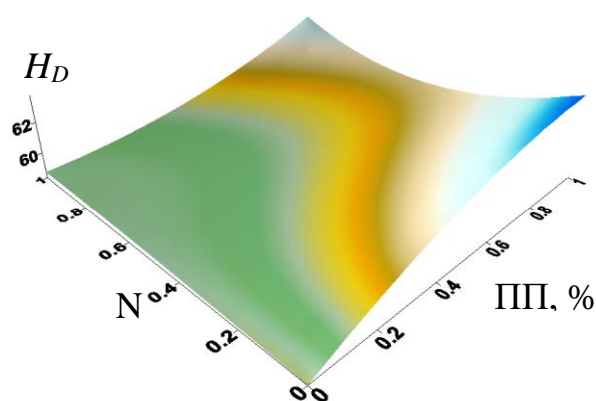


Рисунок 4.12 – Величина твердости по Шору D композитов на основе СВМПЭ GUR-2122 при разной степени наполнения ПП₂₁₀₃₀ и количества переработок в экструдере

Далее при назначении пороговых значений каждой эффективной характеристике ориентация была преимущественно на механические и трибологические свойства ненаполненного СВМПЭ. Были выбраны следующие значения [51, 55]:

- коэффициент трения - 0,11 (чуть выше уровня чистого СВМПЭ);
- интенсивность изнашивания по схеме «вал-колодка» $P=60$ Н- $V=0,3$ м/с – $1,0 \pm 0,22 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н×м (на 25% ниже уровня чистого СВМПЭ);
- модуль упругости (E) - 1000 МПа (на 300 МПа выше уровня чистого СВМПЭ);

- предел текучести (σ_T) - 25 МПа (на 3,5 МПа выше уровня чистого СВМПЭ);

- предел прочности (σ_b) - 27 МПа (на 16 МПа ниже уровня чистого СВМПЭ);

- удлинение при разрыве - 225 % (на 50 % ниже уровня чистого СВМПЭ).

Область значений управляющих параметров, обеспечивающих соответствие физико-механических и трибологических характеристик материала заданным ограничениям, показана на рисунке 4.13. Видно что, всем предъявляемым требованиям удовлетворяет «зеленая» область в левом верхнем углу. Она соответствует содержанию наполнителя 20 -30 вес.% и переработке только методом одношнековой экструзией (последовательная переработка в двух, а затем в одношнековом микроэкструдере).

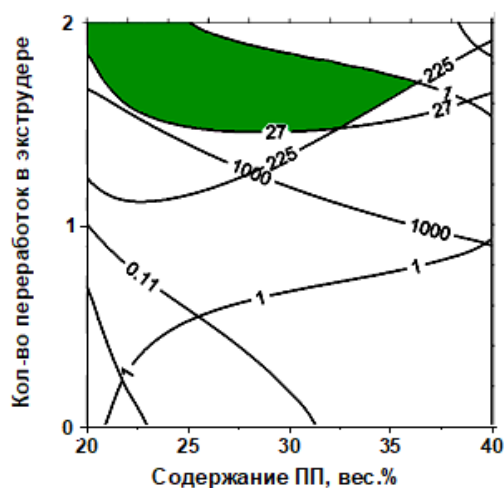


Рисунок 4.13 – Собирающая поверхность эффективных характеристик для определения рационального состава композита «СВМПЭ GUR-2122+n вес. % ПП21030» с учетом количества переработок компонентов смеси в экструдере

Данный эффект связан именно со способом получения композита. При компаундировании порошковой смеси в двухшнековом экструдере, с дальнейшей переработкой полученного фидстока одношнековой экструзией, материал испытывает дополнительную степень сдвиговой деформации, в результате чего удастся более однородно распределить ПП в СВМПЭ матрице (рисунок 4.14,в).

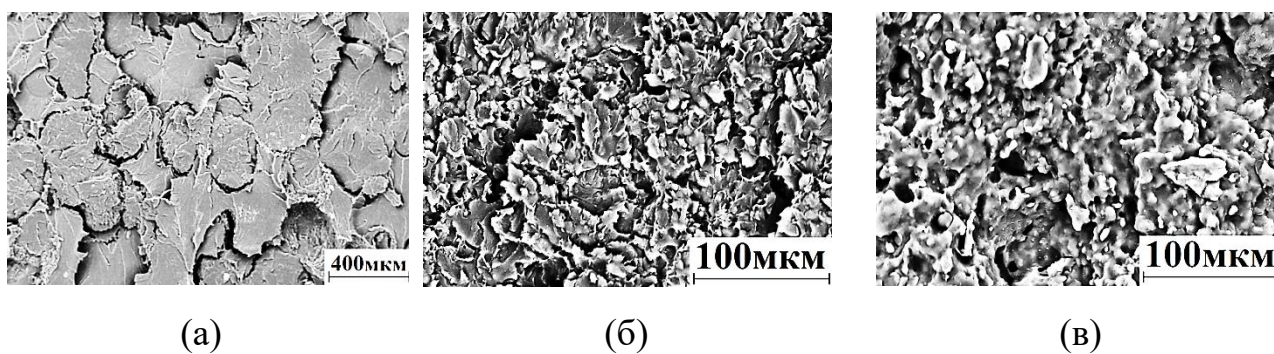


Рисунок 4.14 - Фотографии структуры композитов «СВМПЭ + 20 вес. % ПП»: ГП-ПС (а), ГП-Гр (б), ОЭ-Гр (в)

Таким образом, на основании проведенных исследований наиболее эффективным составом пластифицированного СВМПЭ композита с позиций сохранения механических, повышения трибологических и придания технологических характеристик (достижения необходимой текучести расплава) следует считать «СВМПЭ *GUR-2122* + 20 вес. % ПП21030» (ПТР=0,54 г/10 мин). Его исследования были продолжены в последующих разделах работы.

4.6 Варьирование нагрузочно-скоростных параметров трибоиспытаний

С целью определения допустимых интервалов эксплуатации исследованы трибологические характеристики композита «СВМПЭ *GUR-2122* + 20 вес. % ПП₂₁₀₃₀» в интервале нагрузок и скоростей $P=60-140$ Н и $V=0,1-0,5$ м/с в условиях сухого трения скольжения (схема «вал-колодка») и граничной смазки (см. ниже раздел 4.7).

В таблице 4.12 приведены данные о сопротивлении изнашиванию и температуры контртел. Видно, что интенсивность изнашивания композитов, полученных ГП-Г и ОЭ-Г, близки как при «мягких» 60 Н-0,3 м/с ($I=0,66 - 0,76 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н×м), так и при «жестких» 140 Н-0,5 м/с условиях трибонагружения ($I=2,81 - 2,83 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н×м). Близки по величине и температуры контртел 26,7 - 27,5 °С и 42,57 - 43,45°С, соответственно. В случае горячего прессования порошковой смеси (ГП - ПС) значения интенсивности износа как для мягких, так и для жестких условий трибоиспытаний несколько выше ($I=0,82 \cdot 10^{-6}$ и $3,02 \cdot 10^{-6}$

мм³/Н×м, соответственно). Однако при всех исследованных способах формирования композита «СВМПЭ GUR-2122+20 вес. %ПП₂₁₀₃₀» величина *I* ниже, чем в ненаполненном СВМПЭ.

Таблица 4.12 – Интенсивность изнашивания и температура контртел СВМПЭ GUR-2122 и композита «СВМПЭ GUR-2122+20 вес. % ПП₂₁₀₃₀» в различных условиях трибонагружения, схема «вал-колодка»

Содержание наполнителя, вес. %	Интенсивность изнашивания, 10 ⁻⁶ мм ³ /Н×м 60 Н × 0,3 м/с	Температура контртела, °С 60 Н × 0,3 м/с	Интенсивность изнашивания, 10 ⁻⁶ мм ³ /Н×м 140 Н × 0,5 м/с	Температура контртела, °С 140 Н × 0,5 м/с
СВМПЭ (ГП)	1,34±0,21	31,4±2	3,30±0,39	58,4±2
СВМПЭ+20 % ПП (ГП-ПС)	0,82±0,18	33,4±2	3,02±0,04	43,7±2
СВМПЭ+20 % ПП (ГП - Г)	0,66±0,06	26,7±2	2,83±0,09	43,4±2
СВМПЭ+20 % ПП (ОЭ-Г)	0,75±0,02	27,5±2	2,81±0,12	42,5±2

Мягкие условия трибонагружения. В случае порошковой композиции СВМПЭ-ПП поверхность трения выглядит крайне неоднородной, поскольку скольжение контртела происходит как по включениям ПП, так и по СВМПЭ (рисунок 4.15,а,б). Топография дорожек трения обоих гранулярных композитов выглядит подобно (рисунок 4.15, в,г), при этом характерный размер структурных элементов на поверхности образца полученного ОЭ-Гр составляет от 10 до 20 мкм, а при ГП-Гр данный размер значительно больше – до 75 мкм.

Дополнительно следует отметить, что невысокие температуры при мягких условиях трибоиспытаний обуславливают адгезионный механизм изнашивания. По этой причине топография поверхности трения весьма наглядно отображает специфику сформированной структуры полимер-полимерного композита.

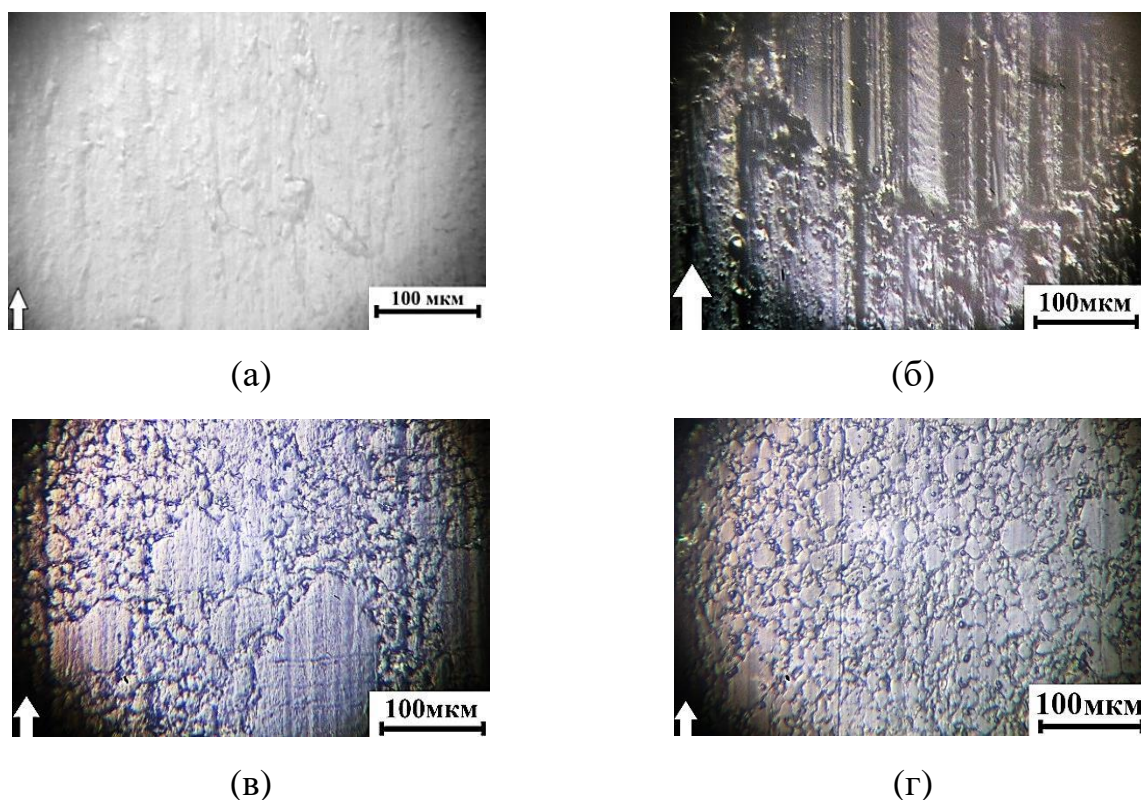


Рисунок 4.15- Топография поверхностей изнашивания образцов СВМПЭ *GUR-2122* (а) и «СВМПЭ *GUR-2122* + 20 вес. % ПП₂₁₀₃₀», испытания по схеме «вал-колодка» (СМТ-1): горячее прессование порошков (а,б), горячее прессование гранул (в), одношнековая экструзия гранул (г). Режим 60 Н×0,3 м/с

Жесткие условия трибонагружения. Фотография поверхности трения ненаполненного СВМПЭ (рисунок 4.16,а) свидетельствует о том, что повышенная скорость и нагрузка через фрикционный нагрев контртела (см. таблица 4.10) обуславливают размягчение материала поверхностного слоя. Наличие в составе композита 20 вес. % ПП в виде мелкодисперсных включений приводит к заметному снижению температуры контртела, а поверхность образца трения выглядит более гладкой (рисунок 4.16, б,в,г). При этом она вновь отражает специфику сформированной внутренней структуры СВМПЭ-композитов (включая и выраженную гетерогенность). Однако даже в таких условиях все композиты «СВМПЭ *GUR-2122*+20 вес. % ПП₂₁₀₃₀» имели меньшую интенсивность износа по сравнению с ненаполненным полимером.

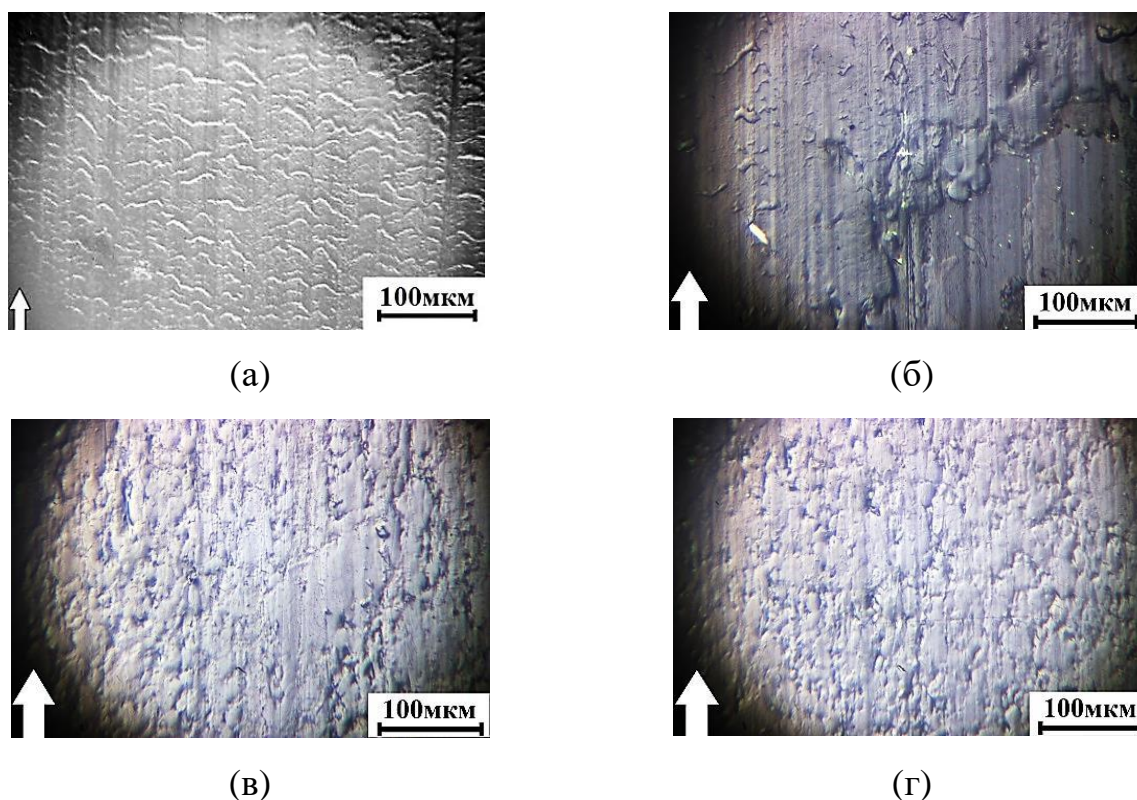


Рисунок 4.16 - Топография поверхностей изнашивания образцов СВМПЭ (а) и «СВМПЭ *GUR-2122* + 20 вес. % ПП₂₁₀₃₀»; испытания по схеме «вал-колодка» (СМТ-1); горячее прессование порошков (а, б), горячее прессование гранул (в), одношнековая экструзия гранул (г). Режим $P=140\text{Н} \times V=0,5\text{м/с}$

4.7 Трибоиспытания в условиях граничной смазки и варьирования нагрузочно-скоростных параметров

Далее исследовали влияние нагрузочно-скоростных параметров трибонагружения в условиях граничной смазки образцов состава «СВМПЭ *GUR 2122* +20 вес.% ПП₂₁₀₃₀» (ОЭ - Г). Нагрузка на образец (колодку) составляла 60, 100 и 140 Н, в то время как скорость скольжения стального вала составляла 0,1, 0,3 и 0,5 м/с (таблица 4.11). Показано, что минимальная интенсивность износа $1,09 \times 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \times \text{м}$ (рисунок 4.17) характерна для $P \times V = 60 \times 0,1 \text{ м/с}$, в то время как максимальная $1,98 \times 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \times \text{м}$ – при $P \times V = 140 \times 0,5 \text{ м/с}$. В то же время по абсолютной величине отличие не превышало 2-х раз.

Таблица 4.13 – Интенсивность изнашивания композита «СВМПЭ GUR 2122+20 вес. % ПП₂₁₀₃₀» в различных условиях трибонагружения; граничная смазка физраствором, схема «вал-колодка»

Нагрузка, Н \ Скорость, м/с	60	100	140
0,1	1,086±0,048	1,404±0,072	1,729±0,136
0,3	1,309±0,063	1,564±0,121	1,536±0,139
0,5	1,185±0,071	1,545±0,048	1,986±0,061

Данные, приведенные в таблице 4.13, ниже отрисованы в виде 3D-поверхности (рисунок 4.17).

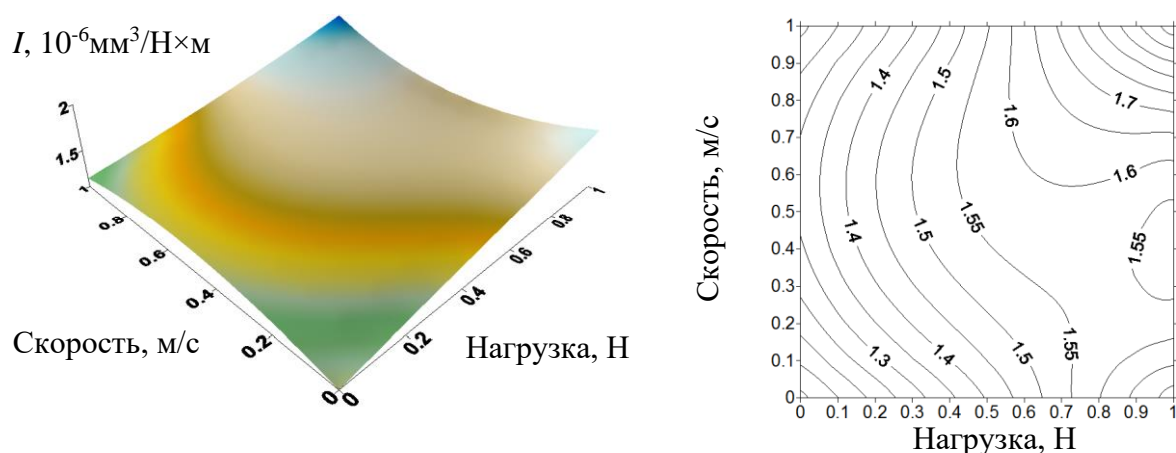


Рисунок 4.17 - Зависимость интенсивности изнашивания образцов на основе СВМПЭ GUR 2122 от нагрузки и скорости испытания в граничной смазке физраствором, схема «вал-колодка»

С позиции изменения температуры контртела (нержавеющая сталь) (таблица 4.14) наличие граничной смазки минимизирует какой-либо нагрев как самого контртела, так и полимерных композитов. В результате фактор температуры может быть исключен из способных оказывать влияние на величину интенсивности износа. Таким образом, наличие граничной смазки фактически нивелирует влияние нагрузочно-скоростных параметров трибоиспытаний.

Таблица 4.14 – Температура контртела СВМПЭ и композита «СВМПЭ GUR 2122+20 вес. % ПП₂₁₀₃₀» в различных условиях трибонагружения; среда физраствора, схема испытаний «вал-колодка»

Нагрузка, Н / Скорость, м/с	60	100	140
0,1	24,3±2	25,1±2	26,3±2
0,3	25,7±2	25,4±2	25,2±2
0,5	26,1±2	25,5±2	26,0±2

Ниже на рисунке 4.18 приведены оптические фотографии поверхности скольжения всех тестируемых композитов. Видно, что гетерогенная структура композита «СВМПЭ GUR 2122+20 вес. % ПП₂₁₀₃₀» в явном виде проявляется на поверхности скольжения. Однако в целом, даже несмотря на двукратное отличие в интенсивности изнашивания, топографию поверхности следует считать подобной (что определяется идентичностью сформированной структуры композитов).

В качестве краткого обсуждения результатов авторы считают необходимым сослаться на работы [125, 126]. В них методом одношнековой экструзии либо ассистированной ультразвуком экструзии получали смеси СВМПЭ и ПП с содержанием ПП 10, 20 и 25 вес. %.

Авторы [125, 126] показали, что компаундирование в экструдере при температуре 195 градусов и давлении 13 МПа позволяет получать композиты, обладающие повышенными прочностными свойствами (практически в 2 раза более высоким модулем упругости, идентичной ударной вязкостью и несколько меньшим удлинением при разрыве). Одновременно снижался коэффициент трения и интенсивность износа.

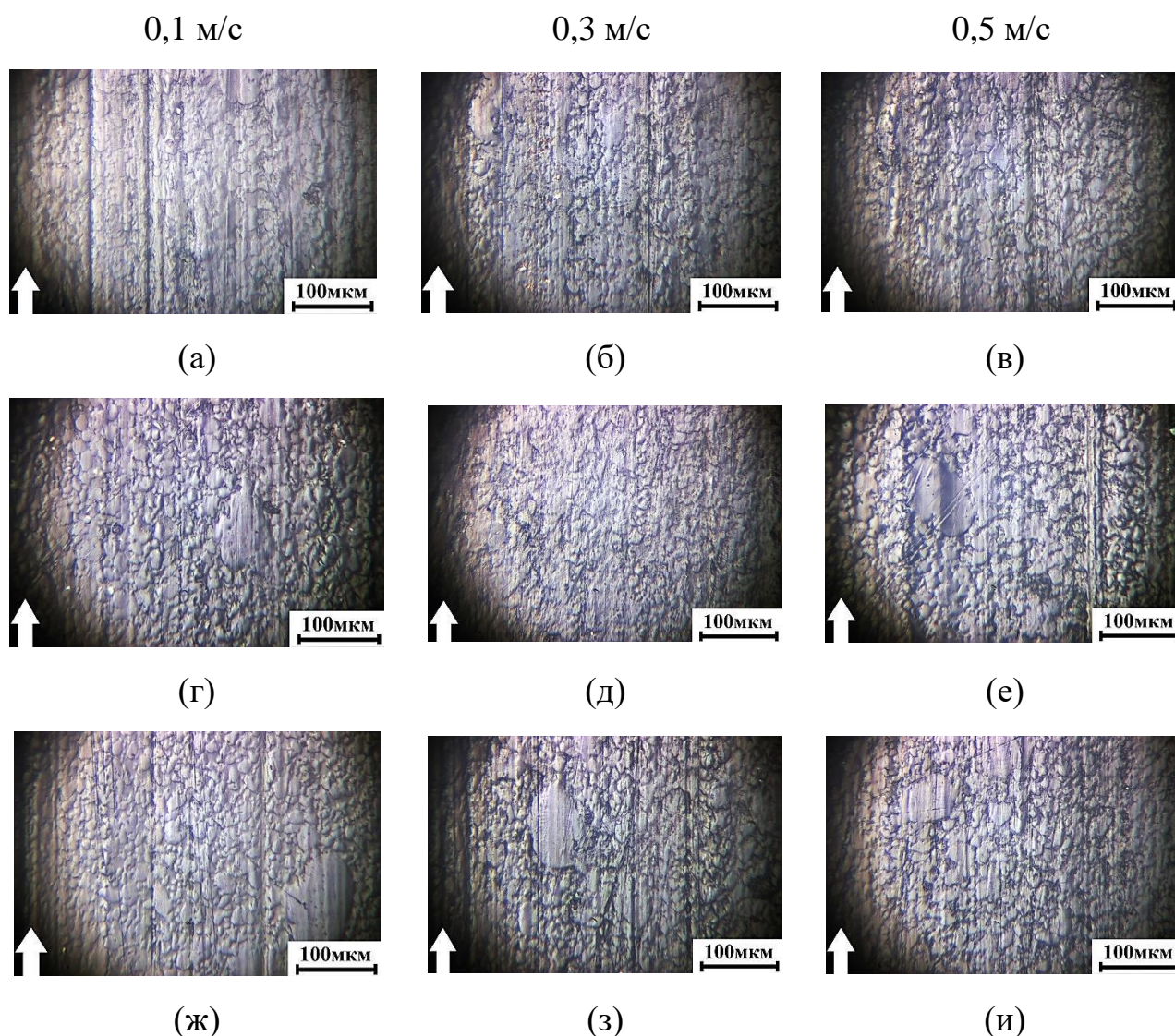


Рисунок 4.18 - Фотографии топографии поверхностей изнашивания образцов «СВМПЭ *GUR* 2122+20 вес. %ПП₂₁₀₃₀» (одношнековая экструзия) при испытаниях в среде физраствора; схема «вал-колодка»; 60 Н (а, б, в), 100 Н (г, д, е), 140 Н (ж, з, и)

Таким образом, композит «СВМПЭ *GUR* 2122+20 вес. %ПП₂₁₀₃₀», изготовленный методом одношнековой экструзии, по совокупности механических и трибологических характеристик, а также показателю текучести расплава (ПТР) может быть рекомендован в качестве фидстока для аддитивного изготовления кастомизированных изделий для узлов трения в ортопедии (компонентов сустава). Он обеспечивает минимальный износ и сохранение формы в широком интервале

нагрузок и скоростей скольжения как в условиях сухого трения, так и в граничной смазке для металло-полимерных трибосопряжений.

Выводы по главе 4

Исследованы механические и трибологические свойства полимер-полимерных смесей на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с полипропиленом (ПП), полученных тремя способами: а) горячее прессование порошковых смесей, б) горячее прессование гранул и в) одношнековая экструзия.

1. Установлено, что более высокими механическими свойствами, а также величиной ПТР (0,54 г/10мин) обладает композит «СВМПЭ + 20 вес.% ПП». За счёт более высокого исходного ПТР частицы ПП лучше растекаются по объему материала композита. С увеличением исходного размера частиц СВМПЭ структура композита становится менее однородной: наблюдаются дефектность, трещины, расслоения. На основании полученных результатов заметно более высокими деформационно-прочностными свойствами обладает композит на основе мелкодисперсного СВМПЭ *GUR 2122*.

2. Показано, что изменение количества ПП₂₁₀₃₀ от 20 до 40 вес % не сопровождается принципиальным изменением характера сформированной структуры в композитах, полученных одношнековой экструзией фидстоков, сформированных двухшнековым компаундированием: во всех случаях изначально крупные частицы ПП оказываются мелко диспергированными в СВМПЭ матрице. Развитие сдвиговых деформаций позволяет уменьшить размер частиц ПП с 450 мкм до 20 мкм при двухшнековом компаундировании и до 10 мкм при последующей одношнековой экструзии. Достигнутое повышение деформационных характеристик композитов «СВМПЭ + *n* вес. % ПП» связано с более равномерным распределением мелкодиспергированных частиц ПП в СВМПЭ матрице (фактически, ее дисперсным упрочнением) и формированием более однородной структуры при экструзионном перемешивании компонентов. На основании проведенных исследований наиболее эффективным составом

пластифицированного СВМПЭ композита с позиций сохранения механических, повышения трибологических и придания технологических характеристик следует считать «СВМПЭ *GUR 2122* + 20 вес. % ПП₂₁₀₃₀».

3. Установлено, что интенсивность изнашивания (в условиях сухого трения) композита «СВМПЭ *GUR 2122* + 20 вес. % ПП₂₁₀₃₀», полученного экструзионным компаундированием фидстока с последующей одношнековой экструзией, на 15% ниже, чем для ненаполненного СВМПЭ. Наличие в составе композита 20 вес. % ПП в виде мелкодисперсных включений приводит к заметному снижению температуры контртела, а поверхность образца трения становится более гладкой.

4. Показано, что минимальная интенсивность износа в условиях граничной смазки ($1,09 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н×м) характерна для $P \times V = 60 \times 0,1$ м/с, в то время как максимальная ($1,98 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н×м) – при $P \times V = 140 \times 0,5$ м/с. В то же время по абсолютной величине отличие не превышало 2-х раз. С позиции изменения температуры контртела (нержавеющая сталь) наличие граничной смазки минимизирует нагрев как самого контртела, так и полимерных композитов. В результате фактор температуры может быть исключен из способных оказывать влияние на величину интенсивности износа. В данном случае наличие граничной смазки фактически нивелирует влияние нагрузочно-скоростных параметров трибоиспытаний.

5. Композит «СВМПЭ *GUR 2122* + 20 вес. % ПП₂₁₀₃₀», полученный экструзионным компаундированием фидстока с последующей одношнековой экструзией, рекомендуется для использования в интервале нагрузок (60-140 Н) и скоростей скольжения (0,1-0,5 м/с) в условиях сухого трения и в граничной смазке.

ГЛАВА 5 СТРУКТУРА, ЭКСТРУДИРУЕМОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ СВМПЭ+ПП+ПЭ-ПРИВ-ВТМС, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОДНОШНЕКОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

5.1 Введение к главе 5

В Главе 3 было показано, что в трехкомпонентном композите «СВМПЭ+10 вес.% ПП+10 вес.% ПЭВП-прив-ВТМС» наличие совместимого с СВМПЭ привитого полиэтилена обеспечивает высокие механические и трибологические характеристики, а частицы полипропилена способствуют повышению текучести расплава до ПТР - 0,15 г/10 мин. Однако данного значения ПТР недостаточно для дальнейшего изготовления изделий методом шнековой экструзии.

Целью данной главы является разработка оптимального состава тройной смеси “СВМПЭ *GUR 2122* + *n* вес.% ПЭВП-прив-ВТМС + *n* вес.% ПП₂₁₀₃₀” полученного одношнековой экструзией фидстоков, сформированных двухшнековым компаундированием, при варьировании содержания каждого компонента в интервале 10-20 вес.%.

Привитый полиэтилен ПЭВП-прив-ВТМС, совместимый с СВМПЭ, в дальнейшем планируется использовать в качестве компатибилизатора и промоутера адгезии при введении стекловолокон (с целью дальнейшего повышения прочностных характеристик). В то же время наличие ПП призвано обеспечивать необходимый уровень текучести расплава (ПТР).

На начальном этапе композиты были получены только методом горячего прессования порошковых смесей с целью определения рационального содержания пластифицирующего наполнителя для обеспечения высокого показателя текучести расплава при сохранении механических характеристик на уровне ненаполненного СВМПЭ. В дальнейшем методом одношнековой экструзии фидстока, сформированного двухшнековым компаундированием, был получен композит на основе рационального состава “СВМПЭ *GUR 2122* + *n* вес.% ПЭВП-

прив-ВТМС + n вес.% ПП₂₁₀₃₀”. Проведены исследования структуры, механических и трибологических характеристик композитов на основе СВМПЭ GUR 2122, а также выполнен анализ РЭМ-фотографий структуры.

5.2 Компьютерный дизайн состава экструдруемых трехкомпонентных композитов «СВМПЭ + ПП + ПЭВП-прив-ВТМС» с заданными механическими и трибологическими свойствами

В рамках оптимизации состава экструдруемых полимер-полимерных композитов на основе СВМПЭ с учетом вышеизложенных результатов были сформулированы следующие требования к характеристикам полимер-полимерных композитов, большинство из которых лучше таковых для чистого СВМПЭ: [51, 77, 78, 94, 106]

– модуль упругости композитного материала не менее 800 МПа (это значение превышает данный показатель для всех исследованных ненаполненных марок СВМПЭ на 100-150 МПа);

– предел текучести не менее 22 МПа (что выше данного показателя для ненаполненного СВМПЭ). Значение предела текучести является довольно важным, т.к. оно указывает на тот предел, по достижении которого пластическая масса испытывает необратимые изменения. Для полиэтилена, применяемого для изготовления труб, данная величина находится на уровне не менее 19 МПа;

– величина удлинения до разрушения не менее 200%. Основные эксплуатационные свойства некоторых полимерных труб на основе сшитого полиэтилена предусматривают величину удлинения до разрушения в диапазоне от 200-500%, в связи с этим предлагается выбрать минимальное значение данного диапазона;

– износ при испытании на машине трения не более $0,77 \cdot 10^{-6} \text{мм}^3/\text{Н} \times \text{м}$. Величина порога выбиралась из соображений обеспечения более высокой износостойкости относительно ненаполненного СВМПЭ, что в случае композитов составляла порядка 40% ($1,34 \cdot 10^{-6} \text{мм}^3/\text{Н} \times \text{м}$.);

– показатель текучести расплава ПТР (г/10мин) не менее 1,3 г/10 мин. Данное значение было выбрано с учетом того, что пленки, листы, трубы получают при экструзии расплава с ПТР в пределах 1-4 г/10 мин;

– ударная вязкость по Шарпи - 45 кДж/м². Величина порога выбиралась из рекомендаций по изготовлению полимерных изделий конструкционного или общего назначения методом шнековой экструзии или литьем под давлением, где 45 кДж/м² является нижней границей.

Определенные экспериментально физико-механические и трибологические свойства композитов на основе тройных смесей приведены в таблицах 5.1 – 5.6.

Таблица 5.1 – Зависимость ударной вязкости a_k (кДж/м²) образцов на основе СВМПЭ GUR 2122 от содержания наполнителей

$\varphi_{\text{ПП}}$ φ ПЭВП-прив-ВТМС	10 % ПП	15 % ПП	20 % ПП
10 % ПЭВП-прив-ВТМС	78±23	47±8	35±6
15 % ПЭВП-прив-ВТМС	62±6	37±6	25±2
20 % ПЭВП-прив-ВТМС	48±5	36±10	25±3

Таблица 5.2 – Зависимость показателя текучести расплава ПТР (г/10мин) образцов на основе СВМПЭ GUR 2122 от содержания наполнителей

$\varphi_{\text{ПП}}$ φ ПЭВП-прив-ВТМС	10 % ПП	15 % ПП	20 % ПП
10 % ПЭВП-прив-ВТМС	0,15	1,35	2,96
15 % ПЭВП-прив-ВТМС	1,33	1,87	4,20
20 % ПЭВП-прив-ВТМС	0,93	9,00	9,40

Таблица 5.3 – Зависимость модуля упругости при растяжении E (МПа) образцов на основе СВМПЭ GUR 2122 от содержания наполнителей

$\varphi_{\text{ПП}}$ φ ПЭВП-прив-ВТМС	10 % ПП	15 % ПП	20 % ПП
10 % ПЭВП-прив-ВТМС	905±67	835±74	912±45
15 % ПЭВП-прив-ВТМС	777±53	840±16	949±22
20 % ПЭВП-прив-ВТМС	842±76	926±54	888±55

Таблица 5.4 – Зависимость предела текучести при растяжении σ_T (МПа) образцов на основе СВМПЭ *GUR 2122* от содержания наполнителей

$\varphi_{\text{ПП}}$ φ ПЭВП-прив-ВТМС	10 % ПП	15 % ПП	20 % ПП
10 % ПЭВП-прив-ВТМС	24,1±0,3	24,0±0,1	24,6±0,4
15 % ПЭВП-прив-ВТМС	23,0±0,4	24,0±0,4	24,7±0,2
20 % ПЭВП-прив-ВТМС	23,7±0,7	24,5±0,5	24,1±0,9

Таблица 5.5 – Зависимость относительного удлинения ε (%) образцов на основе СВМПЭ *GUR 2122* от содержания наполнителей

$\varphi_{\text{ПП}}$ φ ПЭВП-прив-ВТМС	10 % ПП	15 % ПП	20 % ПП
10 % ПЭВП-прив-ВТМС	243±57	276±61	262±61
15 % ПЭВП-прив-ВТМС	286±53	212±48	208±59
20 % ПЭВП-прив-ВТМС	214±16	185±42	147±34

Таблица 5.6 – Зависимость интенсивности износа I (10^{-6} мм³/Н*м) образцов на основе СВМПЭ *GUR 2122* от содержания наполнителей (СМТ-1, Режим – 60 Н и 0,3 м/с)

$\varphi_{\text{ПП}}$ φ ПЭВП-прив-ВТМС	10 % ПП	15 % ПП	20 % ПП
10 % ПЭВП-прив-ВТМС	1,06±0,20	0,87±0,12	0,88±0,14
15 % ПЭВП-прив-ВТМС	0,82±0,07	0,69±0,06	1,21±0,17
20 % ПЭВП-прив-ВТМС	0,83±0,09	0,89±0,07	1,05±0,16

Из приведенных данных видно, что предел текучести всех составов удовлетворяет заявленным требованиям. Что касается остальных характеристик, предлагается использовать подход, описанный в [127-132], который позволяет определить значения управляющих параметров, обеспечивающих получение композиционного материала с требуемыми свойствами расчетным путем.

Управляющими параметрами служили объемное содержание полиэтилена высокой плотности, привитого винилтриметоксисиланом (ПЭВП-прив-ВТМС), и объемное содержание полипропилена. Каждый управляющий параметр

нормируется таким образом, что нижняя граница параметра отвечает значению 0, верхняя – 1.

В итоге получаются зависимости эффективных характеристик – 1) коэффициента трения, 2) износа, 3) модуля упругости, 4) относительного удлинения, 5) предела прочности и 6) показателя текучести расплава – в виде непрерывных функций. По ним вычисляли регулярные массивы значений эффективных характеристик для дискретных значений управляющих параметров и отображали их графически в виде поверхностей отклика и соответствующих изолиний (рисунки 5.1-5.5).

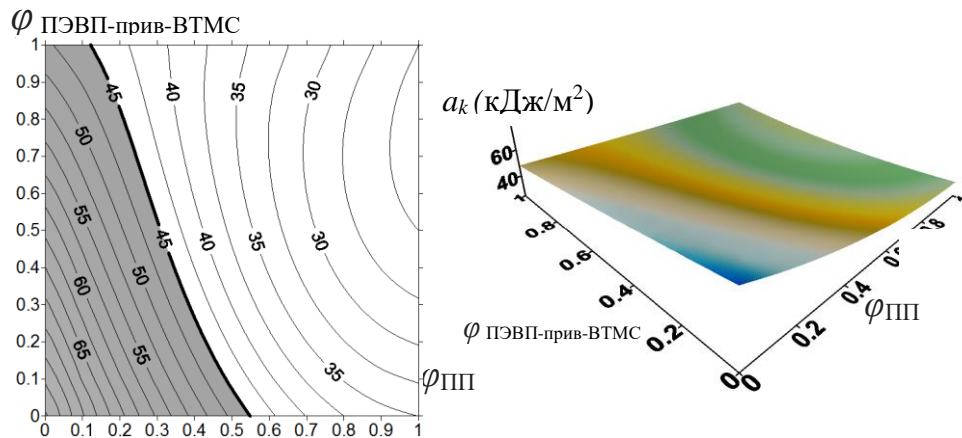


Рисунок 5.1 – Зависимость ударной вязкости a_k (кДж/м) “СВМПЭ *GUR 2122* + n вес.% ПЭВП-прив-ВТМС + n вес.% ПП₂₁₀₃₀” от содержания наполнителей

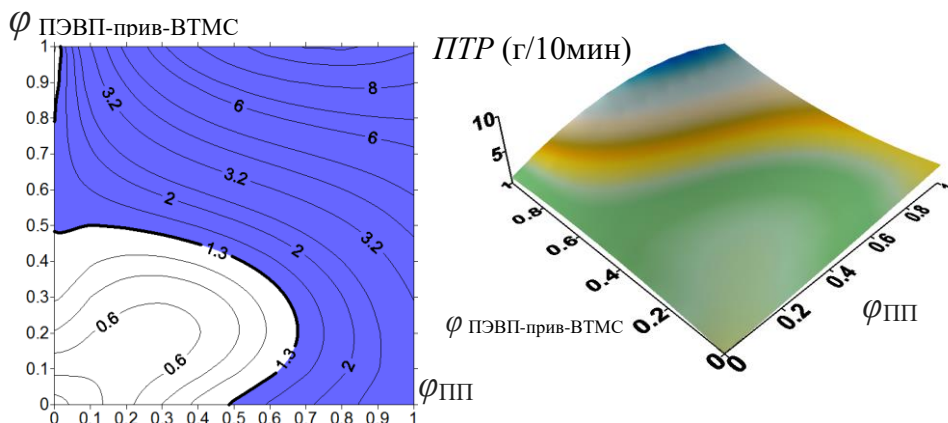


Рисунок 5.2 – Зависимость показателя текучести расплава ПТР (г/10 мин) “СВМПЭ *GUR 2122* + n вес.% ПЭВП-прив-ВТМС + n вес.% ПП₂₁₀₃₀” от содержания наполнителей

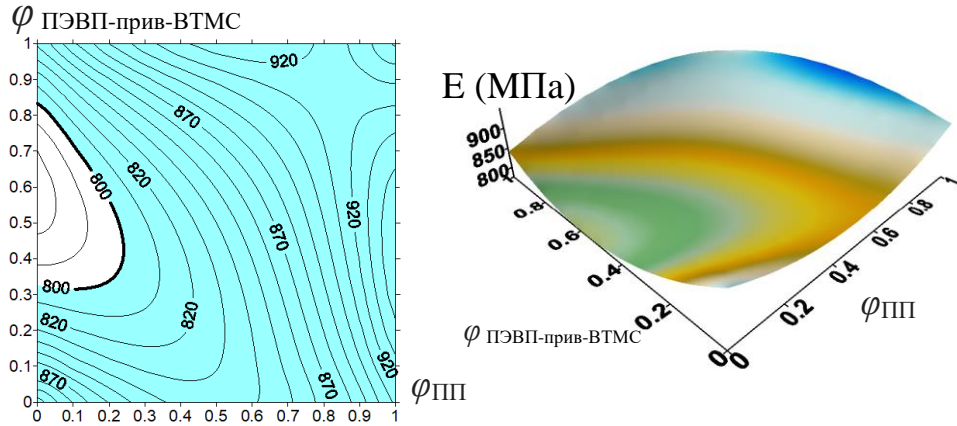


Рисунок 5.3 – Зависимость модуля упругости при растяжении E (МПа) “СВМПЭ $GUR 2122 + n$ вес. % ПЭВП-прив-ВТМС + n вес. % ПП₂₁₀₃₀” от содержания наполнителей

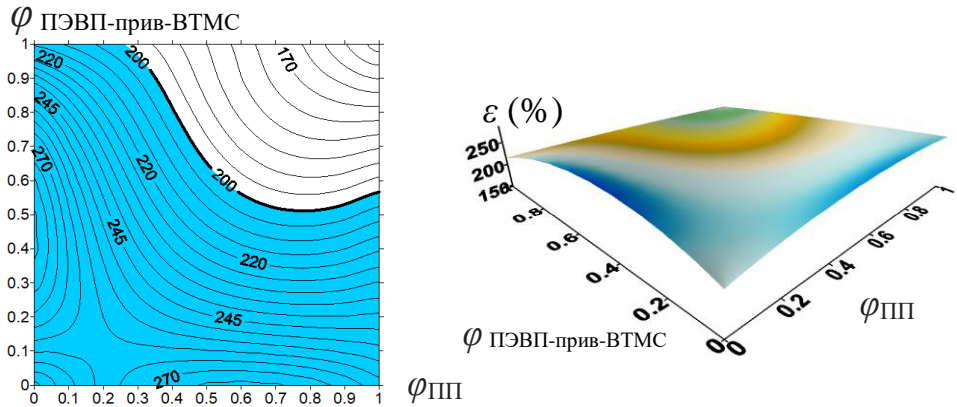


Рисунок 5.4 – Зависимость относительного удлинения ε (%) “СВМПЭ $GUR 2122 + n$ вес.% ПЭВП-прив-ВТМС + n вес.% ПП₂₁₀₃₀” от содержания наполнителей

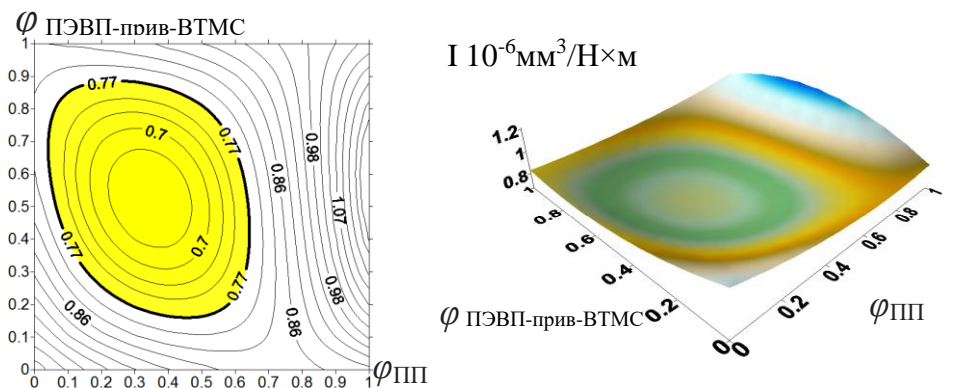


Рисунок 5.5 – Зависимость интенсивности износа I (10^{-6} мм³/Н*м) “СВМПЭ $GUR 2122 + n$ вес.% ПЭВП-прив-ВТМС + n вес.% ПП₂₁₀₃₀” от содержания наполнителей

Когда речь идет об односторонних ограничениях на эффективные свойства, на каждом из графиков в виде соответствующих изолиний показана граница выделенной цветом области управляющих параметров, обеспечивающих достижение заданных эффективных характеристик (рисунки 5.1 – 5.5). Чтобы определить значения управляющих параметров, придающих требуемые значения эффективным характеристикам, нужно наложить полученные графики друг на друга (рисунок 5.6).

Полученная область значений управляющих параметров, показанная на рисунке 5.6 в виде закрашенной части, обеспечивает соответствие всех эффективных свойств композиции заданным ограничениям.

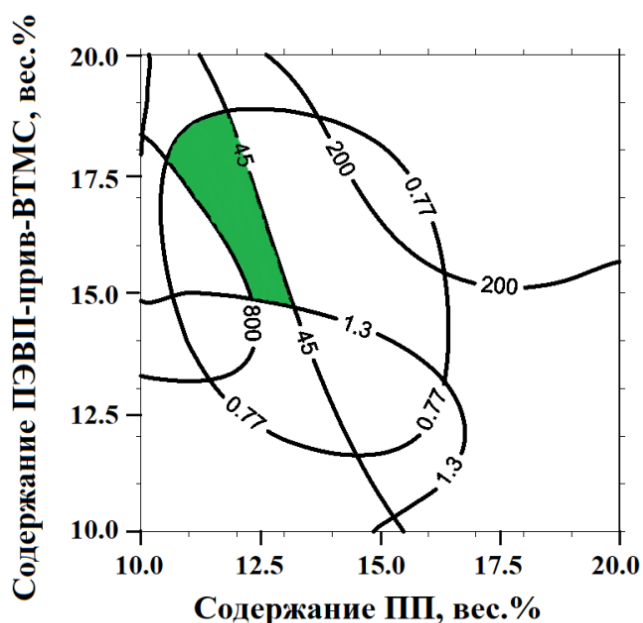


Рисунок 5.6 – Область значений управляющих параметров, обеспечивающих соответствие физико-механических характеристик материала заданным ограничениям

Поставленная в работе задача подбора оптимального состава композита СВМПЭ с пластифицирующими наполнителями имеет целью достижение взаимно противоположных целей. С одной стороны, ненаполненный СВМПЭ имеет высокие характеристики физико-механических и трибологических свойств, что определяется, прежде всего, однородной структурой (рисунок 5.7,а). По этой

причине введение пластифицирующих компонентов (включая несовместность СВМПЭ и ПП) заметно ухудшает однородность структуры (что, как правило, сопровождается уменьшением комплекса механических и трибологических свойств). Данный факт наглядно прослеживается на РЭМ-фотографиях на рисунке 5.7, где видно, как с увеличением содержания ПЭВП-прив-ВТМС структура композита становится более «рыхлой» и гетерогенной.

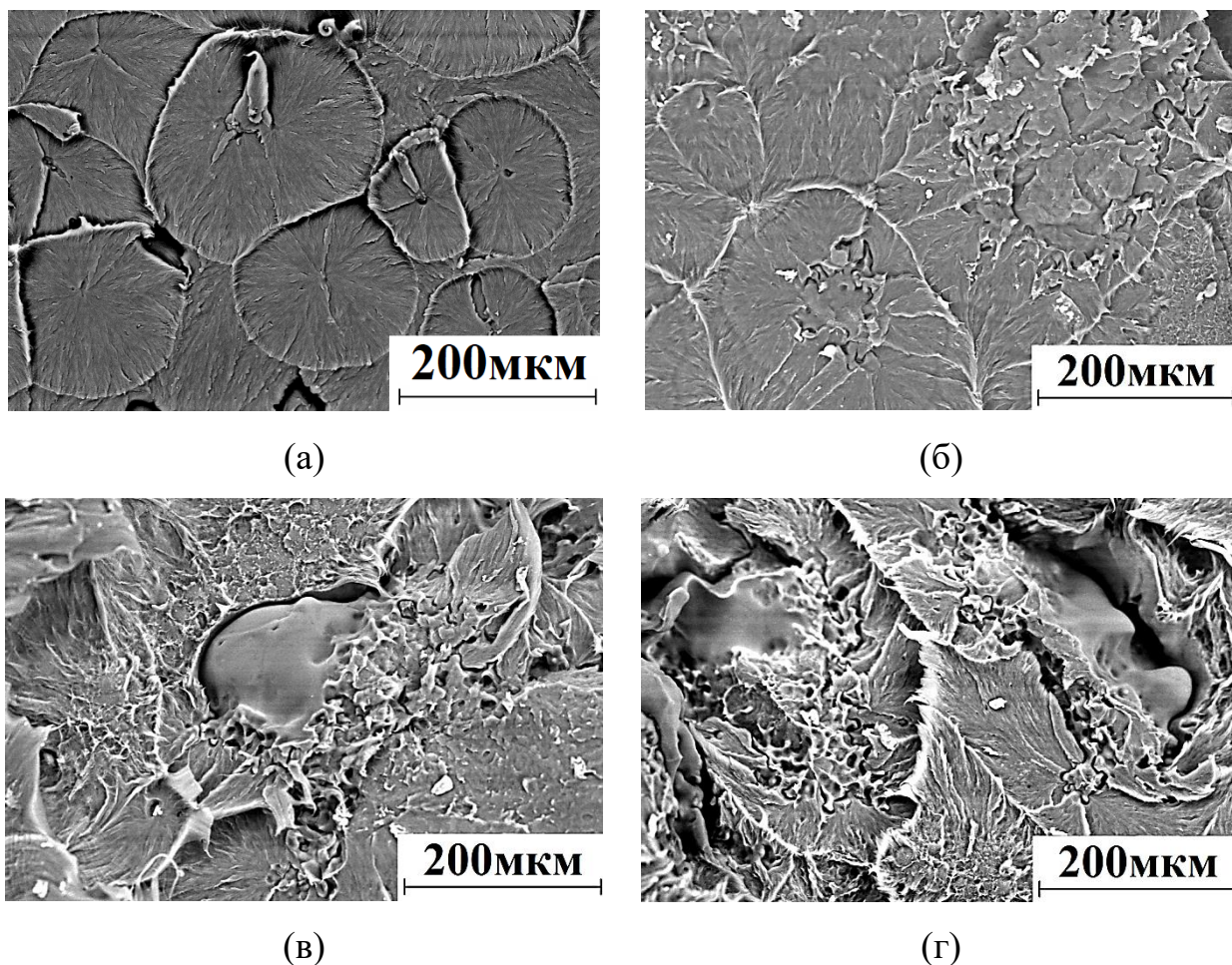


Рисунок 5.7 – Структура СВМПЭ (а) и композитов «СВМПЭ + 10 вес. % ПЭВП-прив-ВТМС + 20 вес. % ПП» (б), «СВМПЭ + 15 вес. % ПЭВП-прив-ВТМС + 20 вес. % ПП» (в), «СВМПЭ + 20 вес. % ПЭВП-прив-ВТМС + 20 вес. % ПП» (г)

Отметим, что введение компатибилизатора в виде привитого ПЭ эффективно при невысоких его содержаниях (см. рисунок 5.7,б, где видно, что частицы ПП хорошо совмещаются с полимерной матрицей). С другой стороны,

повышение содержания ПЭВП-прив-ВТМС до 20 вес. % подавляет формирование однородной сферолитной структуры, и сопровождается «выделением» частиц ПП, а также областей с «рыхлой» структурой, преимущественно содержащий привитый ПЭ (рисунок 5.7,в,г). Это сопровождается снижением величины удлинения при разрыве по мере увеличения содержания ПП (таблица 5.5).

Анализ описанных выше данных трибологических испытаний (таблица 5.6), а также результатов определения оптимального состава композитов, показал следующее. Прежде всего, при использованной схеме трибологических испытаний все композиции характеризуются сопоставимой по уровню величиной объемного износа $2-3,2 \times 10^{-6} \text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$, в то время как для чистого СВМПЭ эта величина составляет $2,72 \times 10^{-6} \text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$. Однако минимальный износ характерен для смесей а) с минимальным содержанием ПП (10 вес. %), а именно «СВМПЭ + 15 % ПЭВП-прив-ВТМС + 10 % ПП» и «СВМПЭ + 20 % ПЭВП-прив-ВТМС + 10 % ПП, а также б) максимальным содержанием ПП (20 вес.%): «СВМПЭ + 20 % ПЭВП-прив-ВТМС + 20 % ПП». Также под это определение попадает и «промежуточный» состав «СВМПЭ + 15 % ПЭВП-прив-ВТМС + 15 % ПП».

В работе анализируются трехкомпонентные смеси; при этом последовательное увеличение содержания одного из двух пластифицирующих компонентов при фиксированном количестве второго не сопровождается единообразным изменением интенсивности изнашивания. Тем более, что перепад между максимальным и минимальным значениями данного параметра не превышает двух раз, а для ненаполненного СВМПЭ величина объемного износа находится по середине диапазона ($2,72 \times 10^{-6} \text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$).

На основании полученных данных, прежде всего поверхностей эффективных характеристик, был выбран композит «СВМПЭ + 17 вес. % ПЭВП-прив-ВТМС + 12 вес. % ПП», как соответствующий центру выделенной области на рисунке 5.6.

5.3 Сравнительный анализ структуры, трибологических и механических свойств композитов «СВМПЭ + ПП + ПЭВП-прив-ВТМС», полученных методами горячего прессования и одношнековой экструзии

В таблице 5.7 видно, что композиты, сформированные обоими методами, полностью удовлетворяют требованиям по механическим характеристикам и показателю текучести расплава, сформулированным в начале раздела 5.2. Из таблицы 5.7 также следует, что плотность и твердость по Шору D в композите, полученном одношнековой экструзией, ниже таковых как для чистого СВМПЭ, так и композита, сформированного горячим прессованием. Модуль упругости, предел текучести, предел прочности, удлинение до разрушения образцов, полученных методом одношнековой экструзии, превосходят в среднем на 10-15 % соответствующие характеристики композитов, изготовленных горячим прессованием.

Таблица 5.7 – Механические характеристики СВМПЭ и композиции «СВМПЭ + 17 вес. % ПЭВП-прив-ВТМС + 12 вес. % ПП»

Состав, вес. %	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по Шору D	Модуль упругости E , МПа	Предел текучести σ_T , МПа	Предел прочности σ_B , МПа	Удлинение при разрушении ϵ , %	Уд. вяз. Шарпи a_k , кДж/м ²	ПТР, г/10 мин
СВМПЭ	0,934	57,7±0,6	711±40	21,6±0,6	42,9±3,1	485±28	151±11	≥0
СВМПЭ +17% ПЭВП-прив-ВТМС +12 ПП (ГП)	0,937	60,4±0,7	814±41	24,9±0,3	22,9±1,2	203±28	55±5	1,7
СВМПЭ +17% ПЭВП-прив-ВТМС +12% ПП (ОЭ)	0,924	55,5±0,6	948±58	26,9±0,4	31,1±0,8	381±24	115±27	1,7

При этом такая важная характеристика для конструкционных полимерных композитов, как ударная вязкость по Шарпи, в образцах, полученных методом ОЭ, повышается в 2 раза ($a_k=115$ против 55 кДж/м), что обусловлено однородным характером сформированной структуры с мелкодисперсными включениями полипропилена. Об этом свидетельствует, во-первых, характер разрушения образцов при испытаниях на растяжение (рисунок 5.8, а-в). Во-вторых, как фрактографические картины поверхностей разрушения (рисунок 5.8, г-и), так и характер сформированной структуры (рисунок 5.8, к-м).

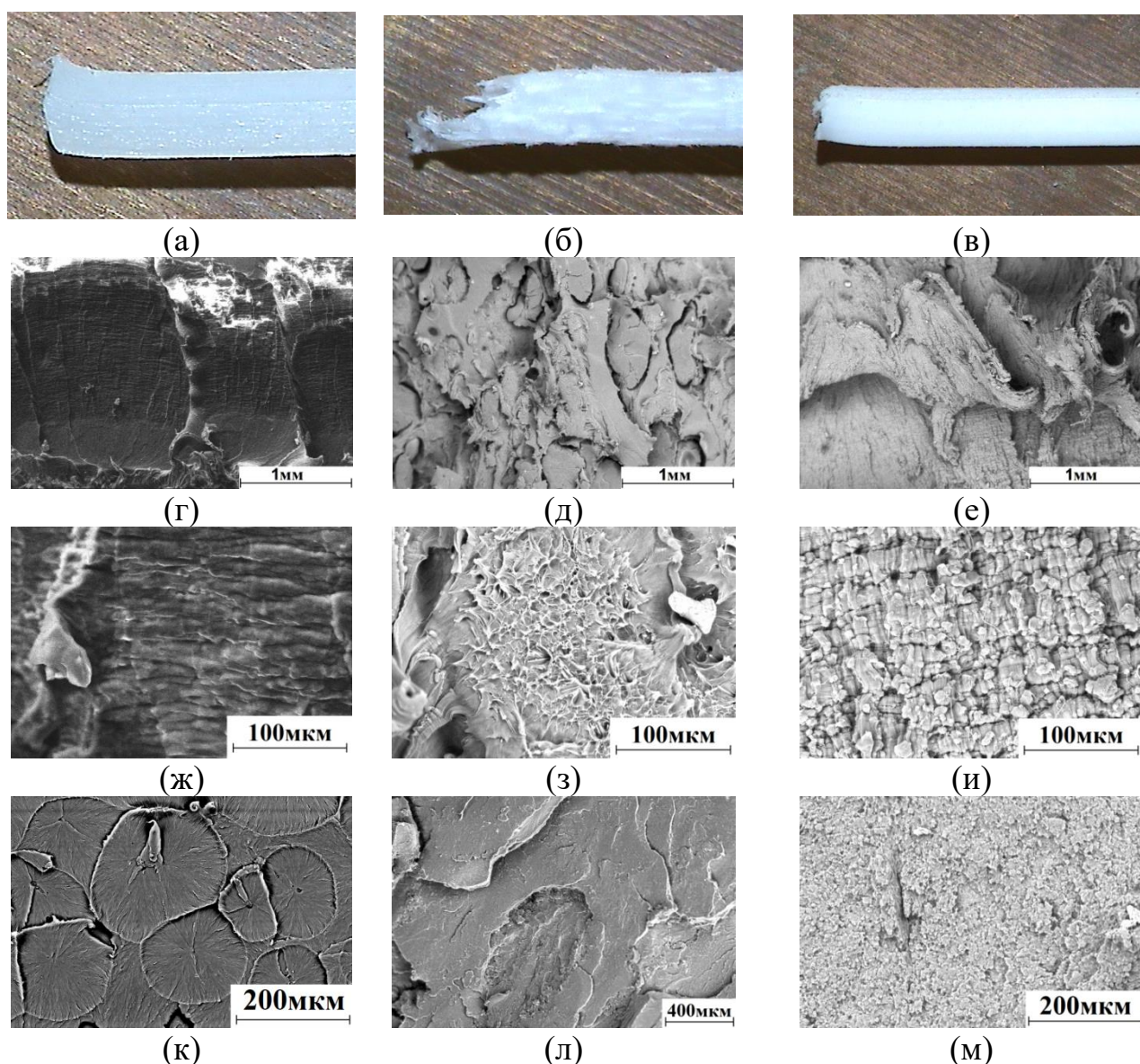


Рисунок 5.8 – Оптические фотографии образцов, разрушенных при статическом растяжении (а-в); РЭМ-фотографии поверхностей разрушения образцов по Шарпи (г-е) и структуры (к-м): а,г,ж,к) СВМПЭ, б,д,з,л) «СВМПЭ + 17 вес. % ПЭВП-прив-ВТМС + 12 вес. % ПП» ГП-ПС, в,е,и,м) ОЭ-Гр

На рисунке 5.8, г-и показаны поверхности, образовавшиеся при разрушении образцов по методу Шарпи. Наблюдаются три типа процесса разрушения: первый, при котором одновременно происходит и вязкое, и хрупкое разрушение характерен для чистого СВМПЭ (рисунок 5.8, г, ж). Второй тип - неустойчивое распространение трещин характерен для композита, полученного методом ГП смеси (рисунок 5.8, д, з). Третий тип - устойчивое вязкое разрушение характерно для композита, полученного ОЭ гранулята (рисунок 5.8, е, и). Таким образом, в условиях высокоскоростного нагружения разрушение образцов ненаполненного СВМПЭ, полученного методом ГП, связано с послойным распространением трещины в объеме материала (рисунок 5.8, г). В композите, полученном ГП смеси, где формируется неоднородная структура (рисунок 5.8, д), разрушение происходит по границам крупных частиц ПП. В композите, полученном ОЭ гранулята, за счет совмещения полимерных компонентов в двухшнековом экструдере, удастся сформировать достаточно однородную структуру с мелкодисперсными включениями ПП (рисунок 5.8, е), определяющую вязкий характер разрушения.

В композите, полученном горячим прессованием, формируется неоднородная структура (за счет введения ПЭВП-прив-ВТМС) с крупными включениями полипропилена (размер которых соответствует исходному размеру порошинок ПП - 450 мкм), что соответствует снижению механических характеристик наполненного композита (рисунок 5.8,л). Граница раздела частиц ПП с матрицей СВМПЭ четко различима.

В композите, полученном методом ОЭ, за счет реализованного совмещения фидстока полимерных компонентов в двухшнековом экструдере формируется достаточно однородная структура (рисунок 5.8,м), в которой изначально крупные частицы полипропилена оказываются мелко диспергированными с характерным размером до $8 \pm 3,4$ мкм (рисунок 5.9).

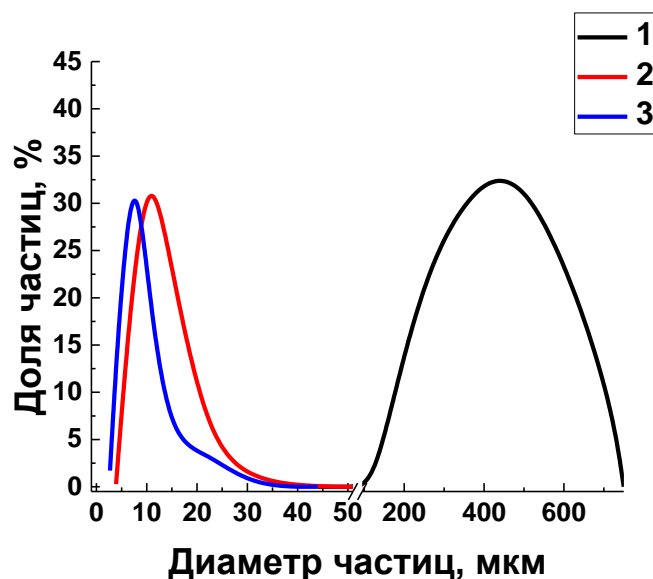


Рисунок 5.9 – Распределение частиц полипропилена по размеру:
 1 - горячее прессование порошков, 2 - горячее прессование гранул,
 3 - одношнековая экструзия

Использованный способ совмещения не сопровождается протеканием химических реакций между компонентами, о чем свидетельствует идентичность ИК-спектров образцов, полученных как ГП, так и ОЭ (рисунок 5.10).

Далее в работе исследованы трибологические характеристики полимер-полимерных композитов, полученных методами ГП и ОЭ (таблица 5.8). Первоначально использовали схему нагружения «шар-по-диск», когда удельное давление на поверхность трения значительно выше (до 38,2 МПа), а поверхность трибоконтакта контртела не обновляется по сравнению со схемой «вал-колодка». Видно, что износостойкость композита, полученного одношнековой экструзией, увеличивается на 10 % по сравнению с горячепрессованным материалом.

Коэффициент трения уменьшается в 1,3 раза (рисунок 5.11). При этом следует отметить, что коэффициент трения стабилен на всем пути испытания для обоих способов получения композита (рисунок 5.11, 2,3). По мнению автора, указанные эффекты обусловлены равномерным распределением мелкодисперсных компонентов в смеси достигнутом за счет компатибилизации в двухшнековом экструдере.

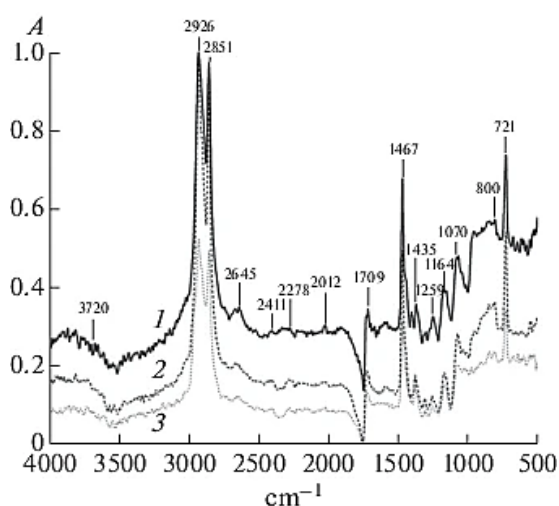


Рисунок 5.10 – ИК-спектры СВМПЭ (1) и композитов «СВМПЭ + 17 % ПЭВП-прив-ВТМС + 12 % ПП»: (2) - ГП, (3) - ОЭ

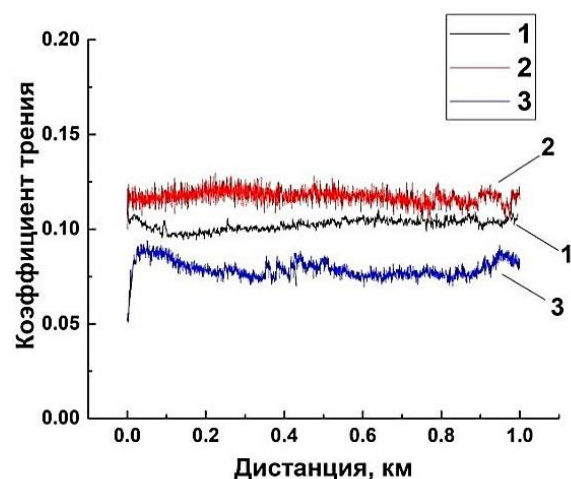


Рисунок 5.11 – Зависимость коэффициента трения от дистанции испытаний СВМПЭ (1) и композитов «СВМПЭ + 17 % ПЭВП-прив-ВТМС + 12 % ПП», полученных ГП (2) и ОЭ (3)

Таблица 5.8 – Трибологические характеристики СВМПЭ и композитов на его основе (схема «шар-по-диску»)

Состав, вес. %	Интенсивность изнашивания, $10^{-6} \text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$	Коэффициент трения f	Шероховатость Ra , мкм
СВМПЭ	$2,72 \pm 0,18$	$0,102 \pm 0,003$	$0,123 \pm 0,03$
« СВМПЭ + 17 % ПЭВП-прив-ВТМС + 12 % ПП» (ГП-ПС)	$2,64 \pm 0,22$	$0,122 \pm 0,004$	$0,272 \pm 0,043$
« СВМПЭ + 17 % ПЭВП-прив-ВТМС + 12 % ПП» (ОЭ-Гр)	$2,50 \pm 0,30$	$0,079 \pm 0,004$	$0,315 \pm 0,026$

Для определения предпочтительных условий эксплуатации (трибонагружения) изделий из выше описанных композитов, прежде всего в терминах нагрузок и скоростей скольжения, оценивали их сопротивление изнашиванию по схеме «вал-колодка» при различных параметрах трибоиспытаний ($P \times V = 18, 30, 42$ и $70 \text{ Н} \times \text{м/с}$, таблицы 5.9-5.11).

Таблица 5.9 – Трибологические характеристики СВМПЭ GUR 2122 (ГП, «вал-колодка»)

Режим	Интенсивность изнашивания, $10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н*м}$	Температура, °С	Интенсивность изнашивания ч/ 24ч, $10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н*м}$	Упругое восст. %
60Н и 0,3 м/с	1,34±0,22	31,4±2	0,49±0,21	62,1
60Н и 0,5 м/с	1,19±0,25	34,9±2	0,69±0,25	42,2
140Н и 0,3 м/с	3,33±0,53	37,2±2	2,18±0,52	38,5
140Н и 0,5 м/с	3,30±0,39	61,0±2	3,05±0,35	7,3

Таблица 5.10 – Трибологические характеристики композита СВМПЭ + 17 вес. % ПЭВП-прив-ВТМС + 12 вес. % ПП (ГП-ПС, «вал-колодка»)

Режим	Интенсивность изнашивания, $10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н*м}$	Температура, °С	Интенсивность изнашивания ч/ 24ч, $10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н*м}$	Упругое восст. %
60Н и 0,3 м/с	0,69±0,12	25,1±2	0,37±0,06	46,7
60Н и 0,5 м/с	1,04±0,17	27,8±2	0,82±0,19	21,2
140Н и 0,3 м/с	2,96±0,18	31,7±2	2,16±0,29	26,9
140Н и 0,5 м/с	4,37±0,24	55,5±2	3,93±0,15	9,9

Таблица 5.11 – Трибологические характеристики композита СВМПЭ + 17 вес. % ПЭВП-прив-ВТМС + 12 вес. % ПП (ОЭ-Гр, «вал-колодка»)

Режим	Интенсивность изнашивания, $10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н*м}$	Температура, °С	Интенсивность изнашивания ч/ 24ч, $10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н*м}$	Упругое восст. %
60Н и 0,3 м/с	1,09±0,08	26,8	0,60±0,05	45,1
60Н и 0,5 м/с	0,81±0,16	27,2	0,49±0,12	40,3
140Н и 0,3 м/с	2,75±0,17	29,4	1,93±0,34	29,6
140Н и 0,5 м/с	3,49±0,36	51,1	3,16±0,35	9,7

Анализ данных, приведенных в таблицах 5.9-5.11, а также на рисунке 5.12 показывает, что при значениях $P \times V$ - 18, 30, 42 полимер-полимерные композиты по износостойкости превосходят ненаполненный СВМПЭ в $\approx 1,3-2$ раза. При этом композиты, сформированные методом ОЭ-Гр, превышают по износостойкости ГП-аналоги вплоть до самых «жестких» условий трибоиспытаний ($P \times V = 70$ Н \times м/с) (рисунок 5.12, а).

Дополнительно результаты измерения температуры контртела при различных сочетаниях $P \times V$ приведены на рисунке 5.12,б. В композите, полученном экструзионным компаундированием фидстока с последующей одношнековой экструзией, за счет компатибилизации в двухшнековом экструдере удается получить равномерное распределение и мелкодисперсную структуру, что в свою очередь при сухом трении при $P \times V = 70$ Н \times м/с сопровождается снижением температуры контртела на $\Delta T = 10$ °С (рисунок 5.12, б).

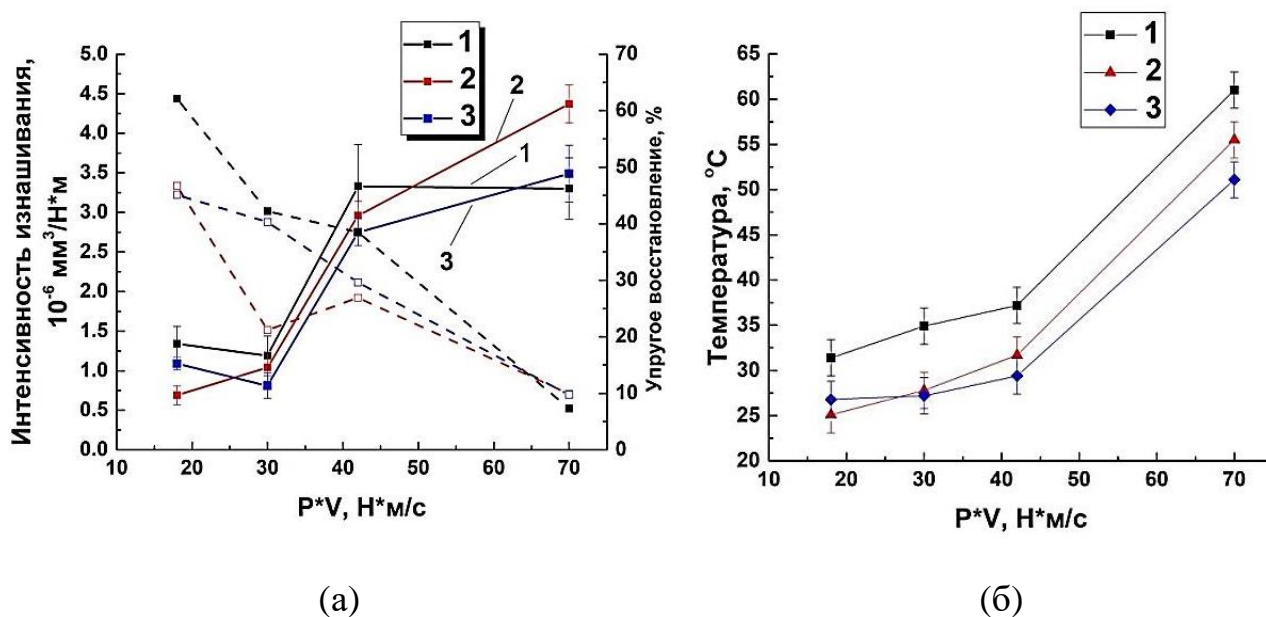


Рисунок 5.12 – Интенсивность изнашивания (а) и температура на поверхности контртела (б) СВМПЭ (1) и полимерных композитов на его основе «СВМПЭ + 17 % ПЭВП-прив-ВТМС + 12 % ПП», сформированных методами ГП (2) и ОЭ (3)

В диапазоне параметров трибоагружения $P \times V = 18-42$ Н \times м/с температура контртела при испытании чистого СВМПЭ примерно на $\Delta T = 5$ °С выше, чем для

композиатов при обоих способах их получения (ГП и ОЭ) (рисунок 5.12, б). В ненаполненном СВМПЭ столь существенный разогрев контртела приводит к подплавлению поверхностного слоя полимера (рисунок 5.13, к) и формированию крупных складок, свидетельствующих о пластическом течении в направлении скольжения, что сопровождается возрастанием интенсивности изнашивания более чем в 2,5 раза.

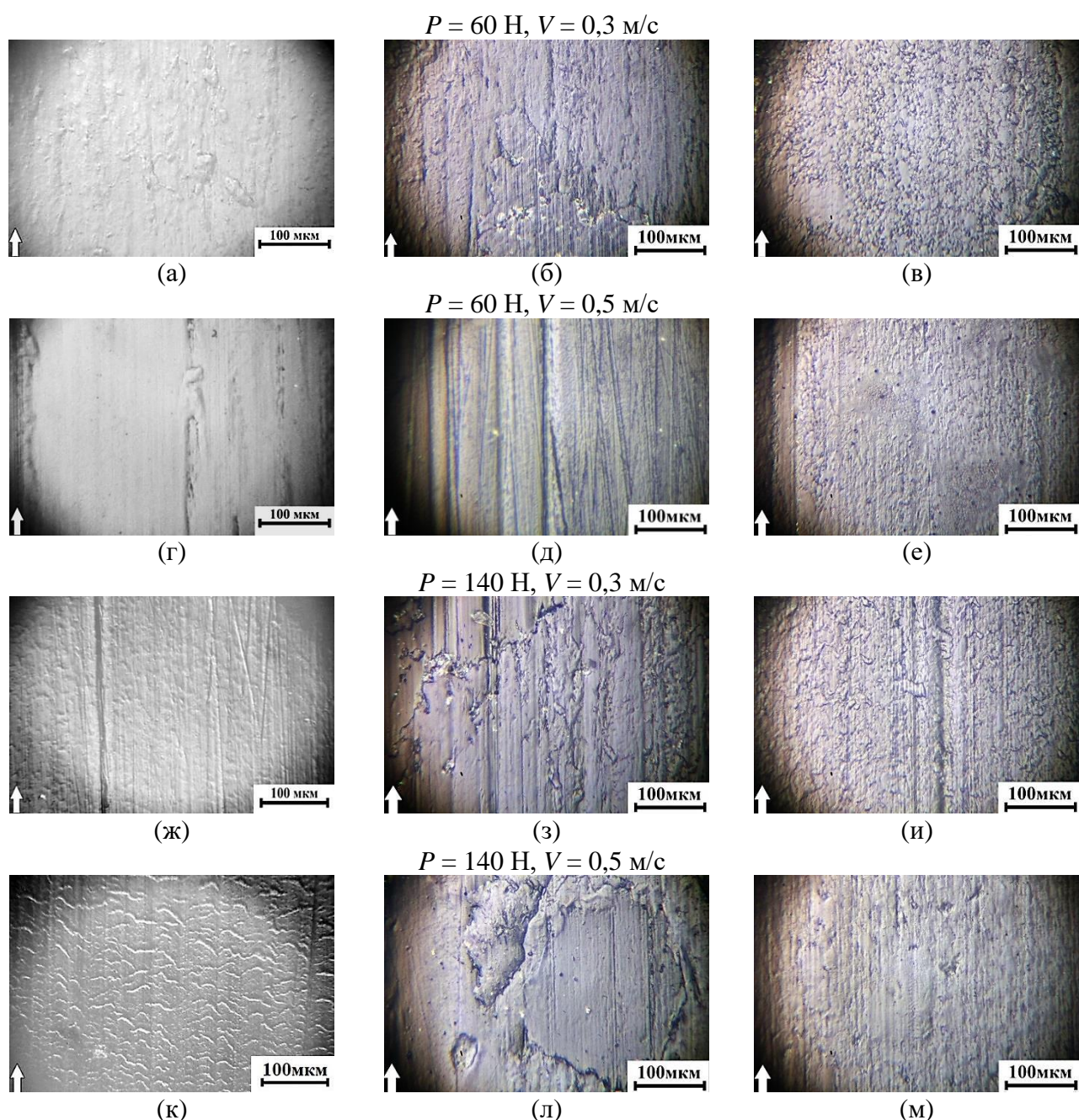


Рисунок 5.13 – Топография поверхностей изнашивания СВМПЭ (а,г,ж,к) и полимерных композиатов «СВМПЭ + 17 вес. % ПЭВП-прив-ВТМС + 12 вес. % ПП», сформированных методом ГП (б,д,з,л) и ОЭ (в,е,и,м) при различных параметрах трения по схеме «вал-колодка»

При введении пластифицирующих наполнителей (рисунке 5.13, л) на поверхности трения вокруг частицы ПП сформировались крупные наплывы фактически пластифицированного в трибоконтakte поверхностного слоя полимера, связанные с повышением температуры при увеличении нагрузки и скорости скольжения. Структуру поверхности (рисунке 5.13, ж, з, и) после трения при режиме $P \times V = 42 \text{ Н} \times \text{м/с}$ можно охарактеризовать как бороздчатую структуру, которая имеет вид полос различной ширины, ориентированных вдоль направления скольжения. Борозды образуются в результате пластического оттеснения материала поверхности твердыми частицами, находящимися в составе пограничного слоя. В целом топографию поверхностей трения композитов, полученных ОЭ-Гр, можно считать подобной (рисунок 5.13, в,е,и,м). Это связано со способом получения композита, при котором формируется однородная структура с мелкодисперсными включениями ПП и ПЭВП.

Выводы по главе 5

1. Показано, что с использованием метода линейной интерполяции с применением полинома Лагранжа, на основании совокупности технологических (ПТР), механических и трибологических характеристик определен рациональный состав многокомпонентного экструдруемого полимер-полимерного композита «СВМПЭ + 17 вес.% ПЭВП-прив-ВТМС + 12 вес.% ПП».

2. Установлено, что в композите, полученном методом ОЭ-Гр, за счет реализованного способа совмещения фидстока полимерных компонентов в двухшнековом экструдере формируется достаточно однородная структура, в которой изначально крупные частицы полипропилена оказываются мелко диспергированными с характерным размером до 8 мкм. За счет эффективного диспергирования пластифицирующих компонентов достигнуто повышение механических свойств: модуль упругости на 15 %, предел текучести на 10 %, предел прочности на 35 %, ударная вязкость по Шарпи в 2 раза по сравнению с композитом, изготовленным горячим прессованием.

3. Показано, что формирование однородной мелкодисперсной структуры в композите, полученном экструзионным компаундированием фидстока с последующей одношнековой экструзией, а также снижение температуры контртела в процессе сухого трения \approx на 5-10 °С, обуславливают повышение износостойкости при значениях $P \times V$ - 18, 30, 42 по сравнению с ненаполненным СВМПЭ в $\approx 1,3-2$ раза. При этом композиты, сформированные методом ОЭ-Гр, превышают по износостойкости ГП-аналоги вплоть до самых «жестких» условий трибоиспытаний ($P \times V = 70 \text{ Н} \times \text{м/с}$).

ГЛАВА 6 СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗНАШИВАНИЯ ЭКСТРУДИРУЕМЫХ КОМПОЗИТОВ СВМПЭ, АРМИРОВАННЫХ СТЕКЛОПОЛНИТЕЛЯМИ РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ И РАЗМЕРА

6.1 Введение к главе 6

В Главе 5 с использованием метода линейной интерполяции с применением полинома Лагранжа на основании технологических (ПТР), механических и трибологических характеристик определен рациональный состав композита «СВМПЭ + 17 вес.% ПЭВП-прив-ВТМС + 12 вес.% ПП». В данном разделе привитый полиэтилен ПЭВП-прив-ВТМС вводили в качестве компатибилизатора и промоутера адгезии при добавлении стекловолокон (с целью повышения прочностных характеристик). Одновременное введение ПП призвано обеспечить необходимый уровень текучести расплава (ПТР).

Целью исследований являлась разработка состава экструдруемого износостойкого композита на основе смеси «СВМПЭ + ПЭВП-прив-ВТМС + ПП», армированного стекловолокнами, и определение рационального аспектного соотношения (в интервале 15 мкм – 3 мм) и содержания волокон путем установления взаимосвязи между структурой и механическими/трибологическими характеристиками.

Известно, что механические свойства волоконно-армированных полимерных композитов в основном зависят от 1) физико-механических свойств волокон, 2) степени наполнения, 3) морфологии, активности и площади их поверхности, определяющих межфазную связь между волокном и матрицей [38, 133-135]. Стекловолокно характеризуется очень низкой межфазной адгезией с ПЭ, поэтому в литературе используются различные методы ее повышения [136, 137 и др.]. В частности, обработка поверхности СВ силановым связующим позволяет заметно повысить межфазную адгезию к матрице ПЭ [138]. Смеси, армированные аппретированным стекловолокном, показали лучшие механические

свойства, такие как прочность на разрыв и ударная вязкость, чем в случае введения неаппретированных наполнителей [139]. В работе [140] ПЭНП, химически модифицированный винилтриэтоксисиланом (ВТЭС), использовался в качестве связующего агента в ПЭНП, армированном стекловолокном. Механические свойства были значительно улучшены при использовании небольшого количества связующего агента. Композиты, содержащие ПЭНП-ВТЭС, показали более эластичное и менее вязкое поведение. Это было связано с установлением более прочной межфазной адгезии между матрицей и СВ. Однако, как правило, за рамками обсуждения остаются два ключевых вопроса: а) влияние технологического замасливателя, наносимого для улучшения диспергируемости СВ (наличие которого не способствует повышению адгезии с полимерной матрицей); б) диспергируемость волокнистого наполнителя при изготовлении композитов порошковой технологией (когда характер распределения наполнителя во многом лимитируется расположением компонентов смеси на этапе смешения во взвеси). По этой причине требуется привлечение альтернативных методов подготовки фидстоков на основе полимерного порошка и СВ (например, в двухшнековом экструдере [141, 142]), предполагающих активное перемешивание материала матрицы, находящегося в жидкофазном (расплавленном) состоянии.

При этом, поскольку СВМПЭ имеет почти нулевой индекс текучести расплава (ПТР $< 0,06$ г / 10 мин), помимо армирующих волокон вводили пластифицирующий компонент в виде смеси «17 вес.% ПЭВП-прив-ВТМС+12 вес.%ПП». Дополнительно следует отметить роль компатибилизирующего компонента в виде привитого ПЭВП, который в литературе применяют для совмещения различных полимеров [143, 144]. В данном исследовании введение ПЭВП-прив-ВТМС призвано обеспечить химическую связь между ПЭВП и СВМПЭ, а также между наполнителем - стекловолокном. Компаундирование компонентов смеси в двухшнековом экструдере должно обеспечить максимальную степень диспергирования крупнодисперсных порошков ПП и ПЭВП-прив-ВТМС.

6.2 Механические и трибологические свойства композита СВМПЭ+ПП+ПЭВП-ППС

В данном разделе стеклопорошок вводился не с целью повышения физико-механических и трибологических характеристик композитов на основе СВМПЭ, а в качестве «нулевой» точки, а именно как наполнитель, имеющий аспектное соотношение равное единице. Это связано с тем, что а) частицы порошка имели слишком разный размер; б) частицы были полыми, поэтому разрушались в процессе экструзии смесей; в) распределение разрушенных фрагментов стеклосфер было неравномерным (равно как и само их распределение по размерам).

В таблице 6.1 представлены механические свойства СВМПЭ-композитов, полученных горячим прессованием порошков (ГП - ПС) и гранул (ГП - Гр), в свою очередь изготовленных из порошковых смесей, содержащих от 2,5 до 10 вес. % ППС.

Из таблицы 6.1 следует, что в композитах ГП-ПС ожидаемо прочностные характеристики (модуль упругости, предел прочности) в ~1,3-1,5 раза ниже по сравнению с композитами, полученными горячим прессованием гранул. Известно, что далеко не всегда механические и трибологические свойства однозначно коррелируют друг с другом. По этой причине, несмотря на заметно более низкие физико-механические свойства порошковых композитов, были оценены и их трибологические характеристики.

Таблица 6.1 – Механические характеристики СВМПЭ и композиций на его основе, содержащих 17 вес. % ПЭВП-прив-ВТМС, 12 вес. % ПП и n вес. % ППС

Наполнитель, вес. %	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по Шору D	Модуль упругости E , МПа	Предел текучести σ_T , МПа	Предел прочности σ_B , МПа
СВМПЭ	0,934	57,7±0,6	711±40	21,6±0,6	42,9±3,1
Порошок (ГП-ПС) / Гранулят (ГП-Гр)					
17% ПЭВП- прив- ВТМС +12% ПП	0,933/	57,8±0,3/	876±71/	25,1±0,3/	19,1±1,3/
	0,939	59,1±0,2	907±75	26,8±0,6	34,3±2,7
+2,5% ПСС	0,961/	58,2±0,7/	781±23/	23,2±0,5/	19,1±0,4/
	0,950	58,5±0,3	1092±28	24,8±0,3	21,2±1,6
+5% ПСС	0,972/	58,1±0,5/	872±72/	23,2±0,4/	18,4±1,5/
	0,965	58,2±0,3	1131±39	24,6±0,1	27,6±0,5
+7,5% ПСС	0,983/	58,2±0,4/	909±52/	23,1±0,9/	21,6±1,4/
	0,980	58,8±0,3	1127±54	24,6±0,4	26,4±1,6
+10% ПСС	0,993/	58,1±0,5/	859±82/	22,1±0,7/	18,2±0,3/
	1,003	58,7±0,2	1134±85	23,9±2,2	24,9±3,9

Ниже приведены трибологические характеристики стеклокомпозитов в условиях сухого трения скольжения по схемам «шар-по-диску» и «вал-колодка» (рисунок 6.1). Видно, что коэффициенты трения слабо зависят от количества наполнителя, а также использованного способа получения композитов. По этой причине трактовка данных трибологических испытаний должна проводиться не только на основании данных о структуре и определяемых ею механических свойств.

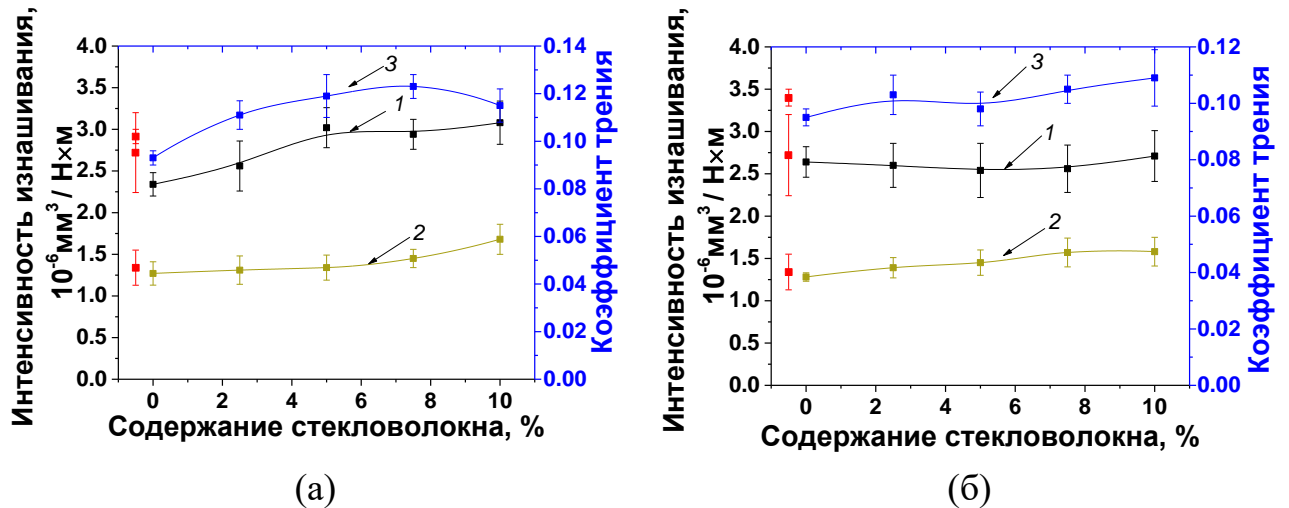


Рисунок 6.1 – Интенсивность изнашивания (а, б) (кривые 1, 2), величина коэффициента трения (кривая 3) (а, б): (а) – ГП-ПС, (б) – ГП-Гр.

Схема «шар по диску» (кривая 1), $5\text{H} \times 0,3\text{м/с}$;
схема «вал-колодка», $60\text{H} \times 0,3\text{м/с}$ (кривая 2)

Как следует из рисунка 6.1 а, б интенсивность износа незначительно повышается с увеличением содержания ПСС. Что касается износостойкости и коэффициента трения композитов, полученных ГП-Гр, то с повышением содержания наполнителя можно наблюдать практически неизменный линейный тренд.

На рисунках 6.1 а, б (кривая 2) видно, что величина износа несколько повышается с увеличением количества ПСС. Постепенное увеличение интенсивности изнашивания композитов при больших степенях наполнения ПСС (7,5 – 10%) связано с абразивным изнашиванием контртела и его последующим деструктивным воздействием на поверхность трибоконтакта образцов полимерных композитов. Зависимость интенсивности изнашивания композитов на основе СВМПЭ, полученных ГП порошков (рисунок 6.1,а), при сухом трении скольжения в условиях мягкого нагружения ($60\text{H} \times 0,3 \text{ м/с}$) подобно композитам на основе СВМПЭ, полученным методом ГП гранул (рисунок 6.1,б).

Таким образом, в случае порошковой технологии формируется очень гетерогенный композит, в котором невозможно обеспечить высокие физико-механические и трибологические свойства. Однако после компаундирования в

двухшнековом экструдере удастся равномерно диспергировать наполнители в матрице СВМПЭ, тем самым повысив прочностные характеристики и сохранив трибологические свойства на уровне ненаполненного СВМПЭ.

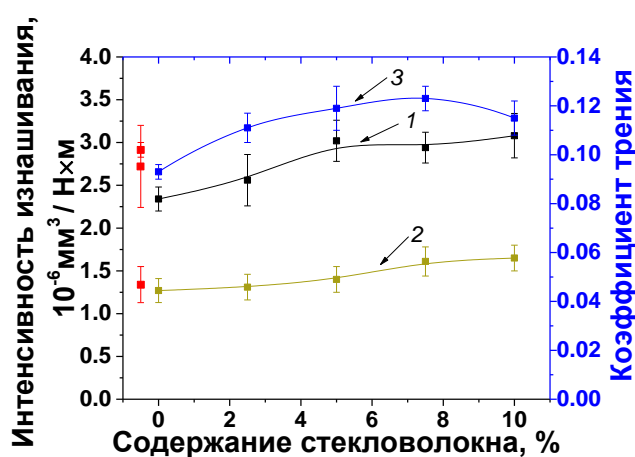
6.3 Механические и трибологические свойства композита «СВМПЭ+ПП+ПЭВП-МСВ»

Из таблицы 6.2 следует, что введение стекловолокон длиной 200 мкм в полимерный композит «СВМПЭ+17 вес. %ПЭВП-прив-ВТМС+12вес.% ПП» позволяет повысить модуль упругости соответственно в 1,3 раза и в 1,6 раза по сравнению с исходным СВМПЭ. Предел текучести незначительно меняется с увеличением содержания стекловолокна в композиции, полученной ГП-ПС и ГП-Гр. Предел прочности (σ_T) в композитах, полученных ГП-Гр, превышает предел прочности композитов из порошковых смесей в 1,3 раза (для состава с 5 вес.% стекловолокна).

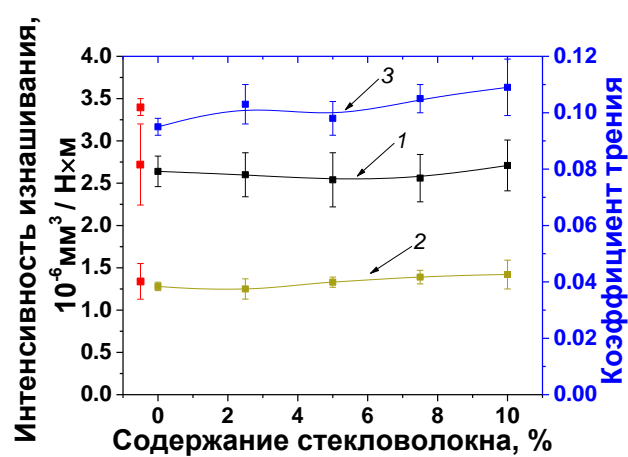
Таблица 6.2 – Механические характеристики СВМПЭ и композиций на его основе, содержащих 17 вес. %ПЭВП-прив-ВТМС, 12 вес. % ПП и n вес. % молотых стекловолокон (горячее прессование порошков, горячее прессование гранул)

Наполнитель, вес. %	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по Шору D	Модуль упругости E , МПа	Предел текучести σ_T , МПа	Предел прочности σ_B , МПа
СВМПЭ	0,934	57,7±0,6	711±40	21,6±0,6	42,9±3,1
Порошок (ГП-ПС) / Гранулят (ГП-Гр)					
17% ПЭВП-прив- ВТМС +12% ПП	0,933/	57,8±0,3/	876±71/	25,1±0,3/	19,1±1,3/
	0,939	59,1±0,2	907±75	26,8±0,6	34,3±2,7

Продолжение Таблицы 6.2					
2,5% МСВ	0,951/	60,8±0,5/	984±82/	24,8±0,7/	20,2±0,8/
	0,959	58,6±0,2	1019±38	25,9±0,8	21,5±2,2
5% МСВ	0,947/	59,9±0,6/	1063±65/	24,1±1,9/	19,9±0,5/
	0,945	60,4±0,6	1153±66	26,5±0,9	25,3±3,2
7,5% МСВ	0,978/	60,8±1,1/	1072±55/	25,3±0,5/	20,6±0,9/
	0,972	59,7±0,2	1148±87	26,6±0,5	23,5±1,6
10% МСВ	1,006/	59,5±0,7/	1101±79/	25,5±0,6/	20,5±1,3/
	1,008	59,4±0,4	1155±28	26,7±0,9	22,3±1,4



(а)



(б)

Рисунок 6.2 – Интенсивность изнашивания (а, б) (кривые 1, 2) и величина коэффициента трения (кривая 3) (а, б): (а) – ГП-ПС, (б) – ГП-Гр.

Схема «шар по диску» (кривая 1), 5Н×0,3м/с,
схема «вал-колодка» (60Н×0,3м/с) (кривая 2)

На рисунке 6.2 (кривая 2) видно, что для композитов ГП-ПС величина износа повышается с увеличением количества наполнителя. Повышение интенсивности износа СВМПЭ-композитов, наполненных МСВ, обусловлено режущим воздействием изношенного контртела на поверхность трения полимерного композита, на которое накладывалось микроабразивное действие твердых продуктов разрушения волокон наполнителя. Для композитов ГП-Гр интенсивность изнашивания при сухом трении скольжения в условиях мягкого

нагрузки (60Н×0,3м/с) меньше чистого СВМПЭ и находится примерно на одном уровне независимо от содержания наполнителя.

6.4 Механические и трибологические свойства композита «СВМПЭ+ПП+ПЭВП-РСВ»

В таблице 6.3 приведены механические свойства стеклокомпозитов на основе СВМПЭ, полученных двумя способами ГП-ГС и ГП-Гр, содержащих от 2,5 до 10 вес. % стекловолокон размером 3000 мкм (аспектное отношение 300).

Таблица 6.3 – Механические характеристики СВМПЭ и композиций на его основе, содержащих 17 вес. % ПЭВП-прив-ВТМС, 12 вес. % ПП и *n* вес. % рубленых стекловолокон (горячее прессование порошков, горячее прессование гранул)

Наполнитель, вес. %	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по Шору <i>D</i>	Модуль упругости <i>E</i> , МПа	Предел текучести σ_T , МПа	Предел прочности σ_B , МПа	Удлинение при разрушении ϵ , %
СВМПЭ	0,934	57,7±0,6	711±40	21,6±0,6	42,9±3,1	485±28
Порошок (ГП-ПС) / Гранулят (ГП-Гр)						
17% ПЭВП- прив- ВТМС +12% ПП	0,933/ 0,939	57,8±0,3/ 59,1±0,2	876±71/ 907±75	25,1±0,3/ 26,8±0,6	19,1±1,3/ 34,3±2,7	149±38/ 414±69
+2,5% РСВ	0,979/ 0,964	57,9±0,6/ 57,9±0,3	1031±50/ 1148±67	20,9±0,8/ 25,7±0,5	18,3±1,1/ 22,7±1,7	43±15/ 240±35
+5% РСВ	0,984/ 0,972	58,4±0,4/ 58,9±0,4	1208±45/ 1241±45	23,3±0,9/ 25,2±0,4	19,2±1,5/ 25,2±1,5	34±12/ 277±34
+7,5% РСВ	1,009/ 0,999	58,4±0,7/ 59,2±0,4	1172±21/ 1261±50	24,1±0,3/ 25,2±0,3	18,9±0,6/ 23,2±3,1	46±14/ 201±47
+10% РСВ	1,034/ 1,010	59,2±0,5/ 59,4±0,5	1233±52/ 1276±38	23,5±1,1/ 24,9±0,7	19,1±0,7/ 22,5±1,8	35±12/ 199±31

Видно, что, во-первых, с увеличением содержания РСВ возрастают плотность, твердость, модуль упругости по сравнению с неармированным композитом «СВМПЭ+17 вес. %ПЭВП-прив-ВТМС +12вес.% ПП». Во-вторых, в композитах, полученных ГП-ПС, на порядок падает величина удлинения при разрыве. В то же время в композитах ГП-Гр (двухшнековое смешение) удлинение уменьшается лишь вдвое. Таким образом, введение рубленных стекловолокон длиной 3000 мкм в композитах, полученных ГП гранул, позволяет увеличить модуль упругости в 1,7 раза по сравнению с композитом «СВМПЭ+17 вес. %ПЭВП-прив-ВТМС +12вес.% ПП».

Наименьший износ наблюдается в композите с 5 вес.% РСВ для обоих способов изготовления (рисунок 6.3 а,б). С увеличением содержания стекловолокна интенсивность изнашивания композитов возрастает. Подобным образом при изменении содержания наполнителя ведет себя и коэффициент трения. Приведенные результаты показали, что введение более 5 вес.% РСВ сопровождалось значительным износом контртела. Это, в свою очередь, приводило к микроабразивному изнашиванию композита СВМПЭ+РСВ (при содержании 10 вес. % РСВ износ увеличивается на 30% по отношению к композиту, содержащему 5 вес.% РСВ).

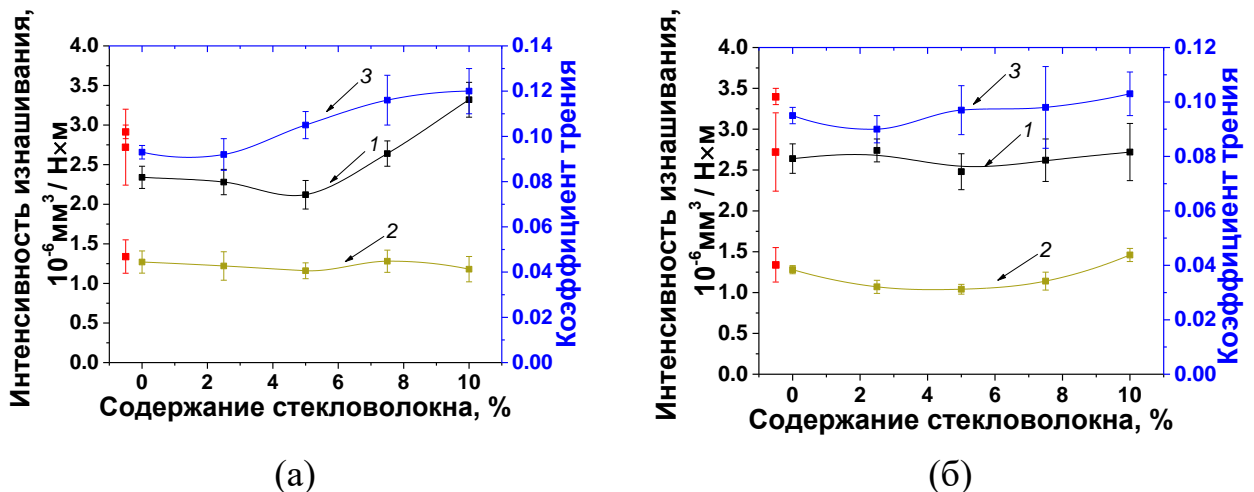


Рисунок 6.3 – Интенсивность изнашивания (а, б) (кривые 1, 2) и коэффициент трения (кривая 3) (а, б): (а) – ГП-ПС, (б) – ГП-Гр.

Схема «шар по диску» (кривая 1), 5Н×0,3м/с;
схема «вал-колодка» (60Н×0,3м/с) (кривая 2)

На рисунке 6.4 приведены зависимости модуля упругости и интенсивности износа от содержания ПСС, МСВ и РСВ для образцов, полученных ГП гранул. Видно, что с увеличением содержания ПСС происходит возрастание модуля упругости при некотором повышении интенсивности износа. Можно констатировать нецелесообразность введения более 5 % ПСС.

По сравнению с исходным СВМПЭ это позволяет повысить механические характеристики (модуль упругости в 1,6 раза, предел текучести в 1,2 раза), сохранить износостойкость и обеспечить достаточный уровень экструдирруемости. С увеличением содержания МСВ до 5 вес.% модуль упругости повышается до 1200 МПа, и при этом происходит незначительное повышение интенсивности износа. Дальнейшее повышение количества наполнителя не сопровождается увеличением модуля упругости.

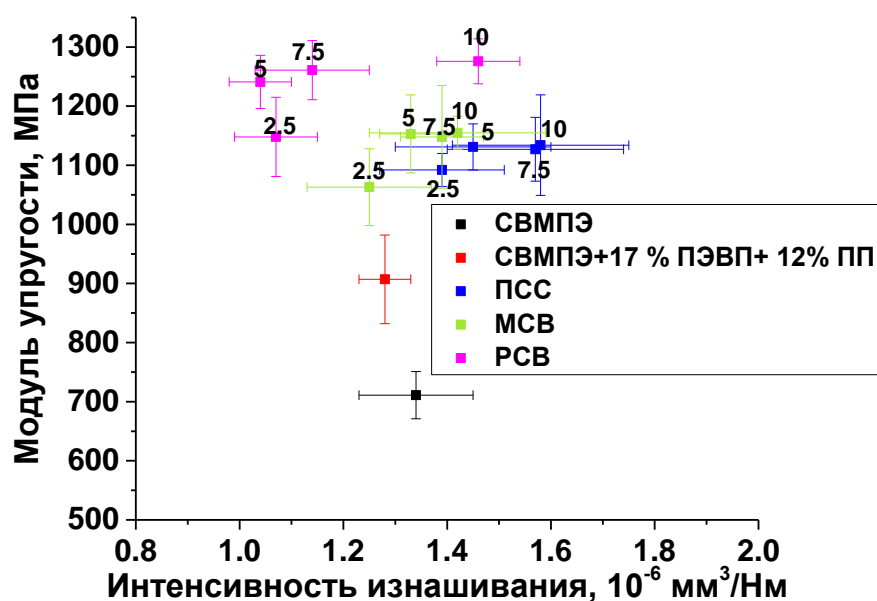


Рисунок 6.4 – Зависимость модуля упругости при растяжении E (МПа) от интенсивности изнашивания; схема «вал-колодка» - 60 Н×0.3 м/с; горячее прессование гранул

При увеличении содержания РСВ до 10 вес.% модуль упругости повышается в 1,7 раза и в 1,4 раза по сравнению с ненаполненным СВМПЭ и СВМПЭ+17% ПЭВП-прив-ВТМС+12%ПП, соответственно. Однако

одновременно интенсивность износа повышается в 1,5 раза (с 1,04 до $1,46 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н×м) при незначительном повышении модуля упругости. На основе полученных данных для дальнейшего изготовления композита методом одношнековой экструзии рекомендуется композит с содержанием 5 вес. % СВ.

Приведенные выше результаты по исследованию механических и трибологических свойств композитов на основе матрицы СВМПЭ+17вес.%ПЭВП-прив-ВТМС+12вес.% ПП со стеклонаполнителем различного содержания показали, что независимо от аспектного отношения (ПСС, МСВ и РСВ) оптимальным содержанием стеклонаполнителя является 5 вес. %. Этот состав обеспечивает повышение прочностных характеристик многокомпонентной экструдруемой матрицы, высокую износостойкость композиций и достаточную для шнековой экструзии текучесть расплава. В дальнейшем он использован для получения композитов методом одношнековой экструзии.

6.5 Сравнительный анализ композитов, полученных методом горячего прессования и одношнековой экструзии

Проведен сравнительный анализ структуры и свойств стеклокомпозитов на основе экструдруемой матрицы СВМПЭ+17вес.%ПЭВП-прив-ВТМС+12вес.% ПП, полученных методами одношнековой экструзии и горячего прессования (порошков и гранул, таблица 6.4)

Анализ сводных данных в таблице 6.4 показывает, что прочностные характеристики (модуль упругости, предел текучести) стеклонаполненных композитов, полученных методом одношнековой экструзии, превосходят в 1,2 - 1,3 раза соответствующие характеристики неармированного композита, полученного этим же способом.

Таблица 6.4 – Механические характеристики СВМПЭ и композиций на его основе, содержащих 17 вес. %ПЭВП-прив-ВТМС, 12 вес. % ПП и n вес. % рубленых стекловолокон

Состав, вес. %	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по Шору D	Модуль упругости E , МПа	Предел текучести σ_T , МПа	Предел прочности σ_B , МПа	Удлинение при разрушении ϵ , %
0) 17 %ПЭВП-прив-ВТМС +12% ПП (ГП-ПС)	0,933	57,8±0,3	876±71	25,1±0,3	19,1±1,3	149±38
1) 17 %ПЭВП-прив-ВТМС +12% ПП (ГП-Гр)	0,939	59,1±0,2	907±75	26,8±0,6	34,3±2,7	414±69
2) 17 %ПЭВП-прив-ВТМС +12% ПП (ОЭ-Гр)	0,924	55,5±0,6	948±58	26,9±0,4	31,1±0,8	381±24
+5% ПСС (ГП-ПС) / +5% МСВ(ГП-ПС) / +5% РСВ (ГП-ПС)	0,972/	58,1±0,5/	872±72/	23,2±0,4/	18,4±1,5/	98±38/
	0,947/	59,9±0,6/	1063±65 /	24,1±1,9/	19,9±0,5/	49±11/
	0,984	58,4±0,4	1208±45	23,3±0,9	19,2±1,5	34±12
+5% ПСС (ГП-Гр) / +5% МСВ(ГП-Гр) / +5% РСВ (ГП-Гр)	0,965/	58,2±0,3/	1131±39/	24,6±0,1/	27,6±0,5/	372±19/
	0,945/	60,4±0,6/	1153±66/	26,5±0,9/	25,3±3,2/	228±68/
	0,972	58,9±0,4	1241±45	25,2±0,4	25,2±1,5	277±34
+5% ПСС (ОЭ-Гр) / +5% МСВ(ОЭ-Гр) / +5% РСВ (ОЭ-Гр)	0,937/	57,8±0,5/	1306±42	26,9±0,3/	23,5±0,4/	110±18/
	0,929/	61,5±1,2/	/1376±71	29,3±0,3/	29,9±2,1/	306±19/
	0,945	58,5±0,7	/1522±58	27,9±0,9	24,2±0,3	45,8±1,3

Модуль упругости и предел текучести стеклокомпозитов, полученных ОЭ, на 10-15% выше, чем в композитах, полученных ГП-Гр. Такая зависимость прочностных характеристик стеклокомпозитов от способа их формирования определяется типом формирующейся структуры в объеме образцов (рисунок 6.6).

Видно, что в композите, полученном ГП-ПС, формируется неоднородная структура с крупными включениями полипропилена (450 мкм), что соответствует

снижению механических характеристик наполненного композита. Граница раздела частиц ПП с матрицей СВМПЭ четко различима, что свидетельствует об отсутствии факта их перемешивания (рисунок 6.5, а). В композите «СВМПЭ+ПЭВП-прив-ВТМС+ПП+ПСС», полученном методом ГП-ПС, формируется гетерогенная структура с квазиравномерным распределением включений ПСС (рисунок 6.5, г). В случае введения МСВ (рисунок 6.6, ж) также удастся равномерно распределить наполнитель по объему материала.

В случае введения РСВ вследствие большой длины волокон при данном методе изготовления не удастся равномерно распределить их в матрице трехкомпонентного композита (рисунок 6.5, к). Структура композитов, полученных ГП-Гр и подвергнутых двухшнековой экструзии, принципиально отличается от структуры композитов ГП-ПС (рисунок 6.5, б, д, з, л). Она включает в себя включения полимерного материала размером до 10 мкм, при этом наполнители равномерно распределены в полимерной матрице.

Структура образцов, изготовленных одношнековой экструзией гранул, является еще более мелкой и однородной (рисунок 6.5, в, е, и, м), чему соответствует повышение прочностных характеристик композитов, полученных этим методом в сравнении с ГП-Гр.

Таким образом, метод одношнековой экструзии фидстоков, сформированных двухшнековым компаундированием многокомпонентных полимерных смесей с различным размером исходных компонентов, позволяет сформировать однородную структуру композита и, как следствие, обеспечить более высокие механические свойства.

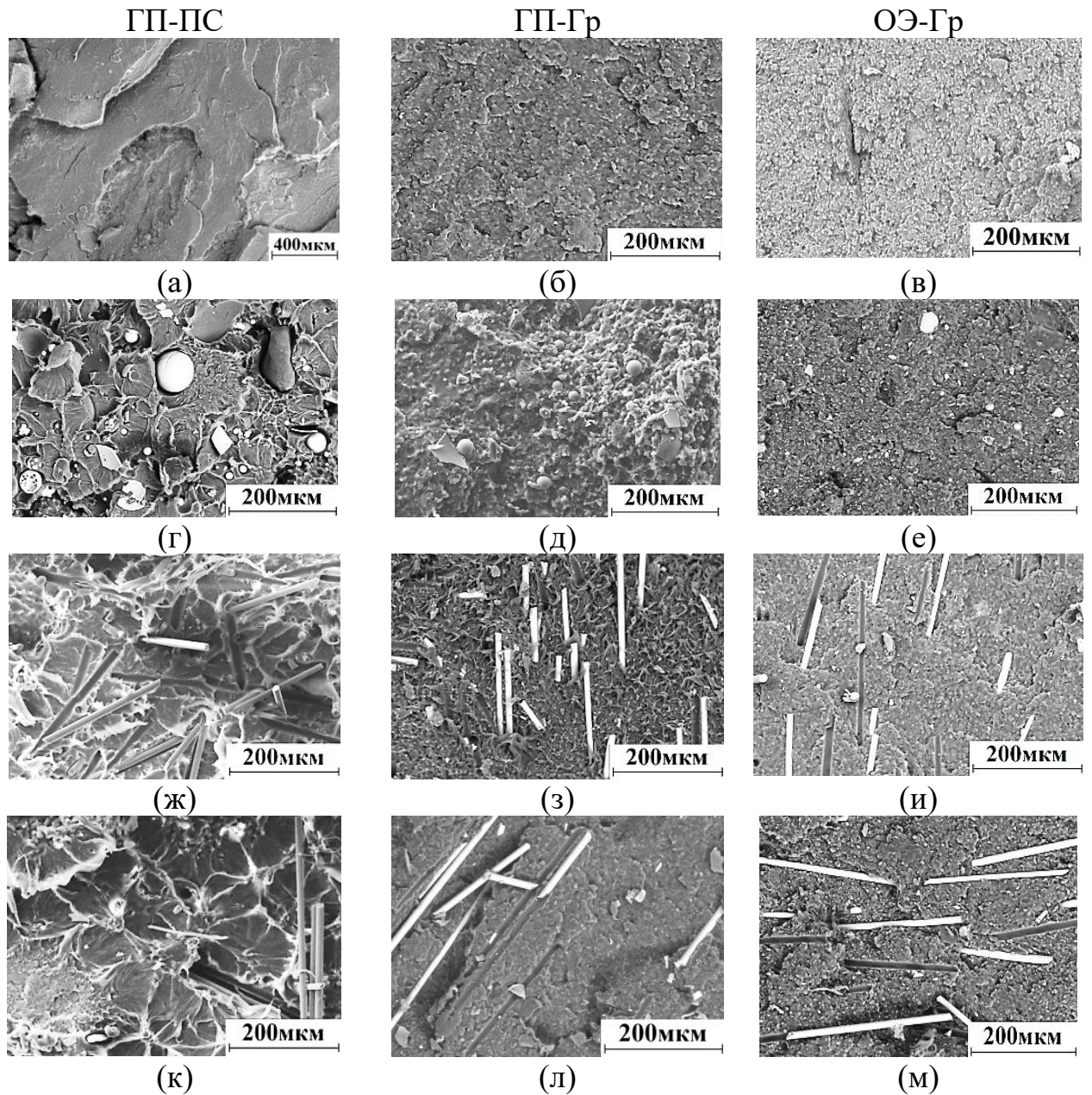


Рисунок 6.5 – Структура композитов «СВМПЭ+17вес.%ПЭВП-прив-ВТМС+12вес.%ПП» (а-в) и стекло-наполненных композитов на его основе (г - м), полученных методами ГП-ПС, ГП-Гр и ОЭ-Гр: +5вес.% ПСС (г - е); +5вес.%МСВ» (ж - и); +5вес.%РСВ (к - м)

В таблице 6.5 приведены трибологические характеристики исследованных композитов. Видно, что их коэффициент трения существенно ниже такового для ненаполненного СВМПЭ, при этом слабо зависит от способа формирования композиции. Самым низким значением коэффициента трения обладает композит с

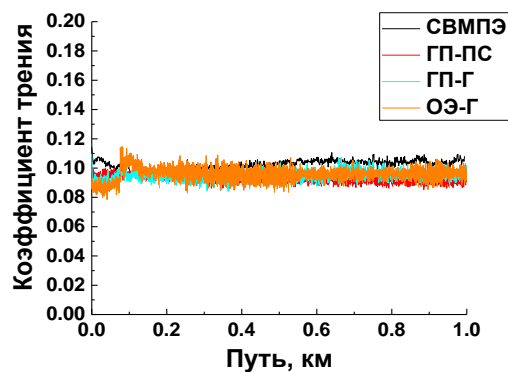
5 вес.%МСВ (200 мкм) – $f \sim 0,073-0,079$, что слабо зависит от способа его изготовления.

Таблица 6.5 – Трибологические характеристики СВМПЭ и композитов на основе «СВМПЭ+17вес.%ПЭВП-прив-ВТМС+12вес.%ПП». Схема «шар-по-диску».

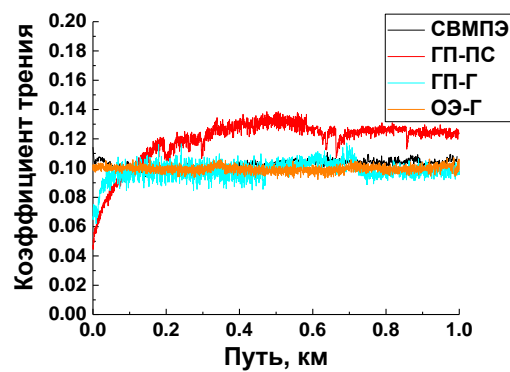
Состав, вес.%	Интенсивность изнашивания, $10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \times \text{м}$			Коэфф. трения f		
	ГП-ПС	ГП-Г	ОЭ-Г	ГП-ПС	ГП-Г	ОЭ-Г
СВМПЭ	2,72±0,48			0,102±0,003		
17%ПЭВП- прив- ВТМС+ 12% ПП ₂₁₀₃₀	2,34±0,14	2,64±0,18	2,28±0,23	0,093±0,003	0,095±0,003	0,096±0,004
+5% ПСС	3,02±0,24	2,54±0,32	2,52±0,11	0,119±0,009	0,098±0,006	0,099±0,003
+5% МСВ	1,96±0,06	1,84±0,08	2,06±0,15	0,073±0,005	0,075±0,004	0,079±0,005
+5% РСВ	2,32±0,18	2,48±0,22	2,37±0,15	0,105±0,006	0,097±0,009	0,104±0,003

Временная зависимость коэффициента трения экструдированных антифрикционных композитов на основе СВМПЭ для разного размера стеклонаполнителя и способа изготовления представлена на рисунке 6.6. Наблюдаемый тренд согласуется с таковым для величины износа с минимальным значением в композите, армированном 5 вес.%МСВ (200 мкм) (схема испытаний - «шар-по-диску», таблица 6.5).

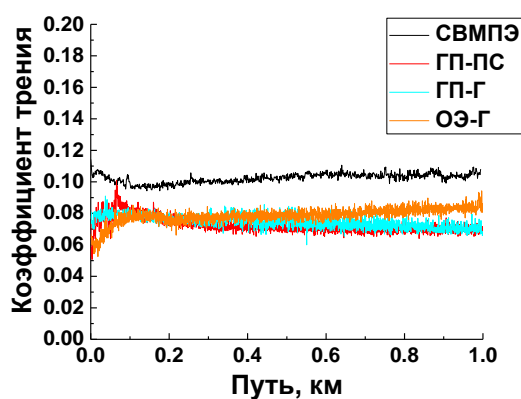
Интенсивность износа в композите, армированном 5 вес.% РСВ (3000 мкм), находится на уровне композита «СВМПЭ+17вес.%ПЭВП-прив-ВТМС+12вес.%ПП».



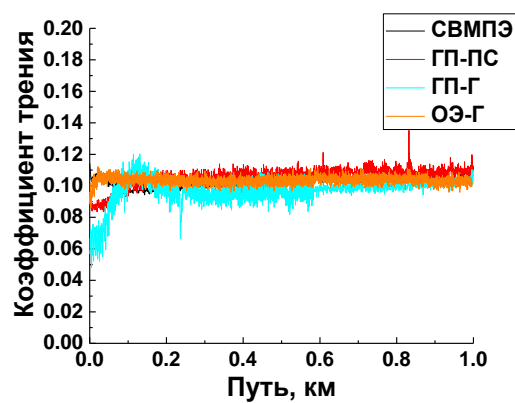
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 6.6 – Временная зависимость коэффициентов трения
 «СВМПЭ+17вес.%ПЭВП-прив-ВТМС+12вес.%ПП» (а),
 +5вес.% ПСС (б), +5вес.% МСВ (в), +5вес.% РСВ (г).

Схема «шар-по-диску»

На рисунке 6.7 видно, что стеклосферы (размером 15-200 мкм) и рубленные стекловолокна (длина 3000 мкм), выступающие над поверхностью полимерной матрицы, оказывают режущее воздействие на поверхность контртел преимущественно при изготовлении композитов методом одношнековой экструзии (рисунок 6.7, в,е,и,м).

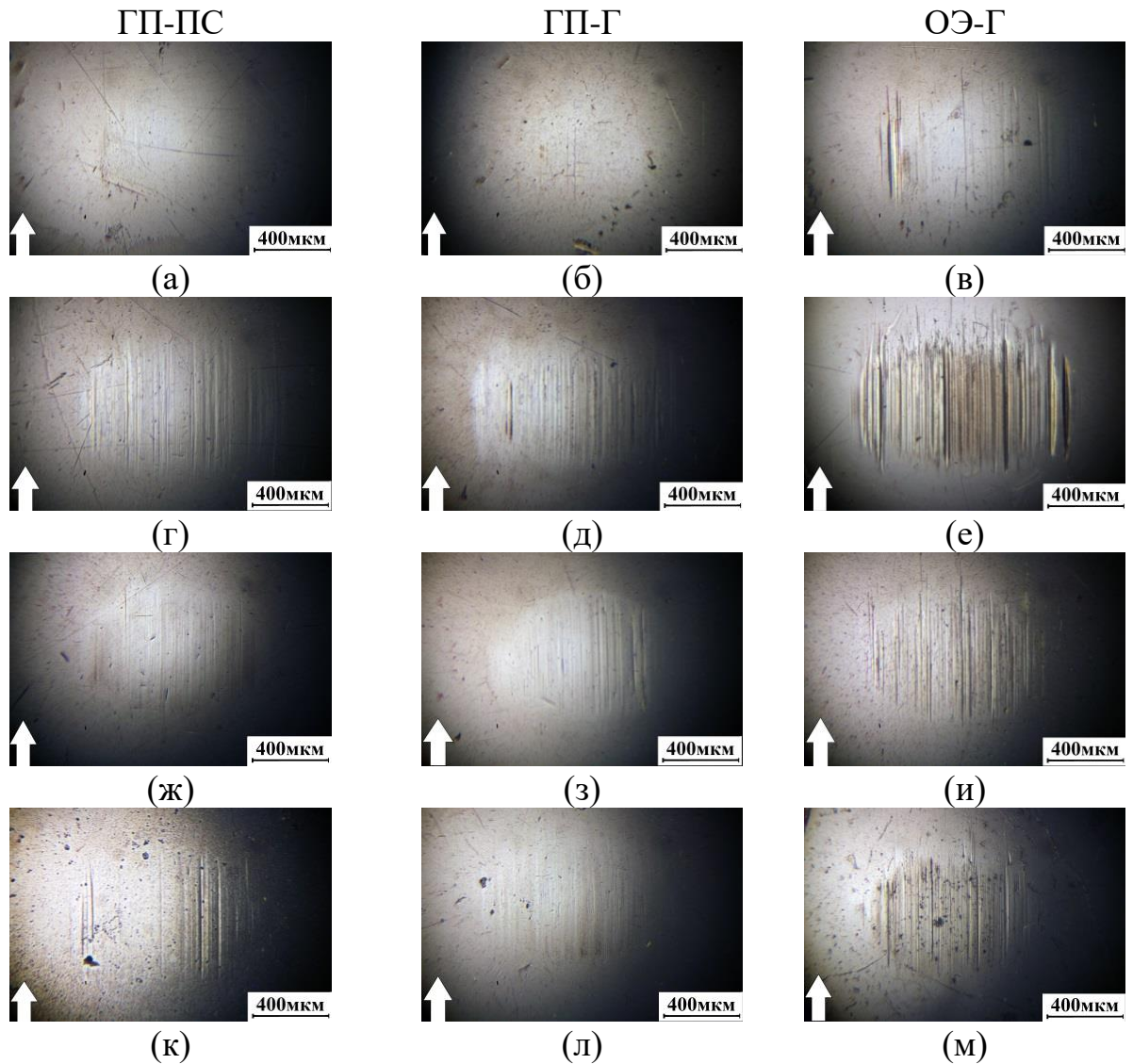


Рисунок 6.7 – Поверхности изнашивания контртел после трибоиспытаний матрицы СВМПЭ+17вес.% ПЭВП-прив-ВТМС+12вес.% ПП (а-в) и композитов на ее основе (г-м), полученных методами ГП-ПС, ГП-Гр и ОЭ-Гр: +5вес.% ПСС (г-е); +5вес.% МСВ (ж-и); +5вес.% РСВ (л-м).

Схема «шар-по-диску»

С целью определения допустимых нагрузочно-скоростных интервалов эксплуатации разрабатываемых композитов в узлах трения исследованы трибологические свойства, структура и топография поверхностей образцов и контртел в условиях «мягкого» (60 Н×0,3 м/с) и «жесткого» (140 Н×0,5 м/с) трибонагружений (таблица 6.6, таблица 6.7).

Таблица 6.6 – Трибологические характеристики СВМПЭ и композитов на основе «СВМПЭ+17вес.%ПЭВП-прив-ВТМС+12вес.%ПП». Схема «вал-колодка»

Состав, вес.%	Интенсивность износа, 10^{-6} мм ³ /Н м; 60Н-0,3м/с			Интенсивность износа, 10^{-6} мм ³ /Н м; 140Н-0,5м/с		
	ГП-ПС	ГП-Г	ОЭ-Г	ГП-ПС	ГП-Г	ОЭ-Г
СВМПЭ	1,34±0,21			3,30±0,39		
17%ПЭВП-прив-ВТМС+12% ПП	1,27±0,14	1,28±0,05	1,25±0,13	2,25±0,09	2,10±0,08	2,19±0,20
+5% ПСС	1,34±0,15	1,45±0,15	1,11±0,07	2,28±0,29	1,96±0,17	2,09±0,06
+5% МСВ	1,40±0,15	1,33±0,06	0,96±0,15	2,70±0,17	2,49±0,34	2,12±0,14
+5% РСВ	1,16±0,10	1,04±0,06	1,38±0,08	2,31±0,41	2,23±0,05	1,91±0,14

Таблица 6.7 – Температура контртела после испытаний по СВМПЭ и композитов на основе «СВМПЭ+17вес.% ПЭВП-прив-ВТМС+12вес.% ПП». Схема «вал-колодка».

Состав, вес.%	Температура, °С; 60Н-0,3м/с			Температура, °С; 140Н-0,5м/с		
	ГП-ПС	ГП-Гр	ОЭ-Гр	ГП-ПС	ГП-Гр	ОЭ-Гр
СВМПЭ	31,4±2			58,4±2		
17%ПЭВП-прив-ВТМС+12% ПП	28,8±2	29,4±2	31,5±2	49,5±2	49,6±2	52,5±2
+5% ПСС	26,4±2	26,8±2	31,0±2	53,4±2	50,5±2	52,6±2
+5% МСВ	26,1±2	26,6±2	29,6±2	52,1±2	44,1±2	43,2±2
+5% РСВ	28,8±2	27,4±2	31,7±2	48,1±2	50,8±2	51,7±2

Видно, что в «мягких» условиях эффективными оказываются композиты с 5 вес. % МСВ, полученные методом ОЭ-Гр ($I=0,96 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н×м). В «жестких» условиях трибонагружения наибольшую износостойкость показывает композит с 5 вес.% РСВ, также полученный методом ОЭ-Гр ($I=1,91 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н×м).

На рисунках 6.8 и 6.9 приведены фотографии поверхностей изнашивания образцов после двух режимов трибоиспытаний. В «мягких» условиях трибонагружения наиболее гладкая поверхность образцов матрицы характерна для случая ее получения методом ОЭ (рисунок 6.8, в). В композите с максимальным сопротивлением изнашиванию (рисунок 6.8, и) поверхность содержит борозды, что, наиболее вероятно, связано с невысокой плотностью такого материала (например, по сравнению с ГП гранулята, рисунок 6.8, з).

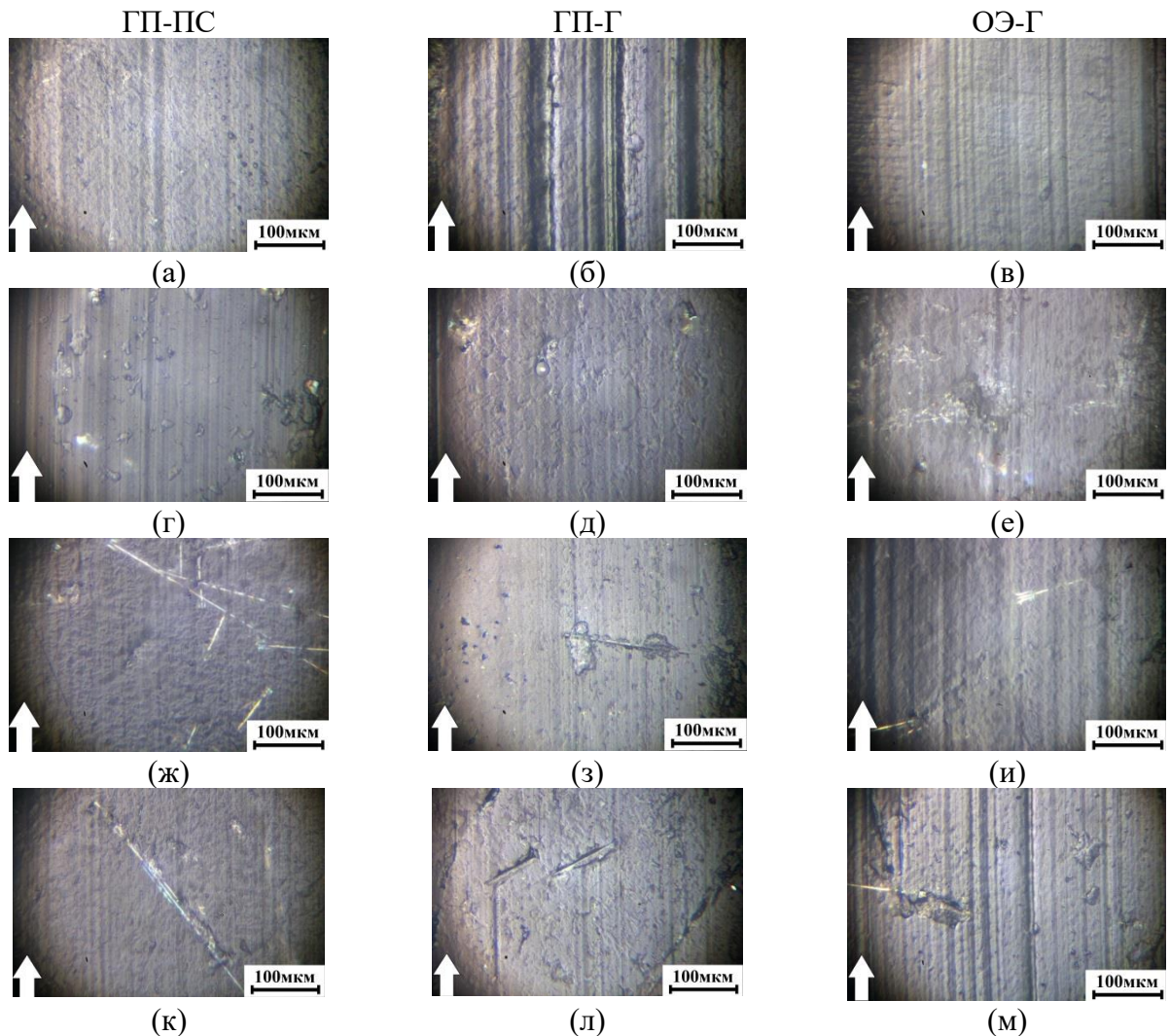


Рисунок 6.8 - Поверхности изнашивания «СВМПЭ+17вес.%ПЭВП-прив-ВТМС+12вес.%ПП» (а-в) и композитов на ее основе (г-м), полученных методами ГП-ПС, ГП-Гр и ОЭ-Гр; +5 вес.% ПСС (г-е), +5 вес. % МСВ (ж-и), +5 вес. % РСВ (к-м). Режим 60Н×0,3м/с

В целом топографию поверхностей трения композитов можно считать подобной, за исключением ОЭ состава с рубленными СВ, где наблюдалось резание поверхности полимерной матрицы. Это связано с разрушением волокон и их последующим пропахивающим воздействием (рисунок 6.8, м).

В «жестких» условиях нагружения различие в интенсивности изнашивания композитов не столь велико ($I=1.91 - 2.70 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н}\times\text{м}$). По этой причине и топография поверхностей отличается в меньшей степени; при этом наиболее гладкие поверхности характерны для образцов, полученных ОЭ-Гр (рисунок 6.9, е,и,м).

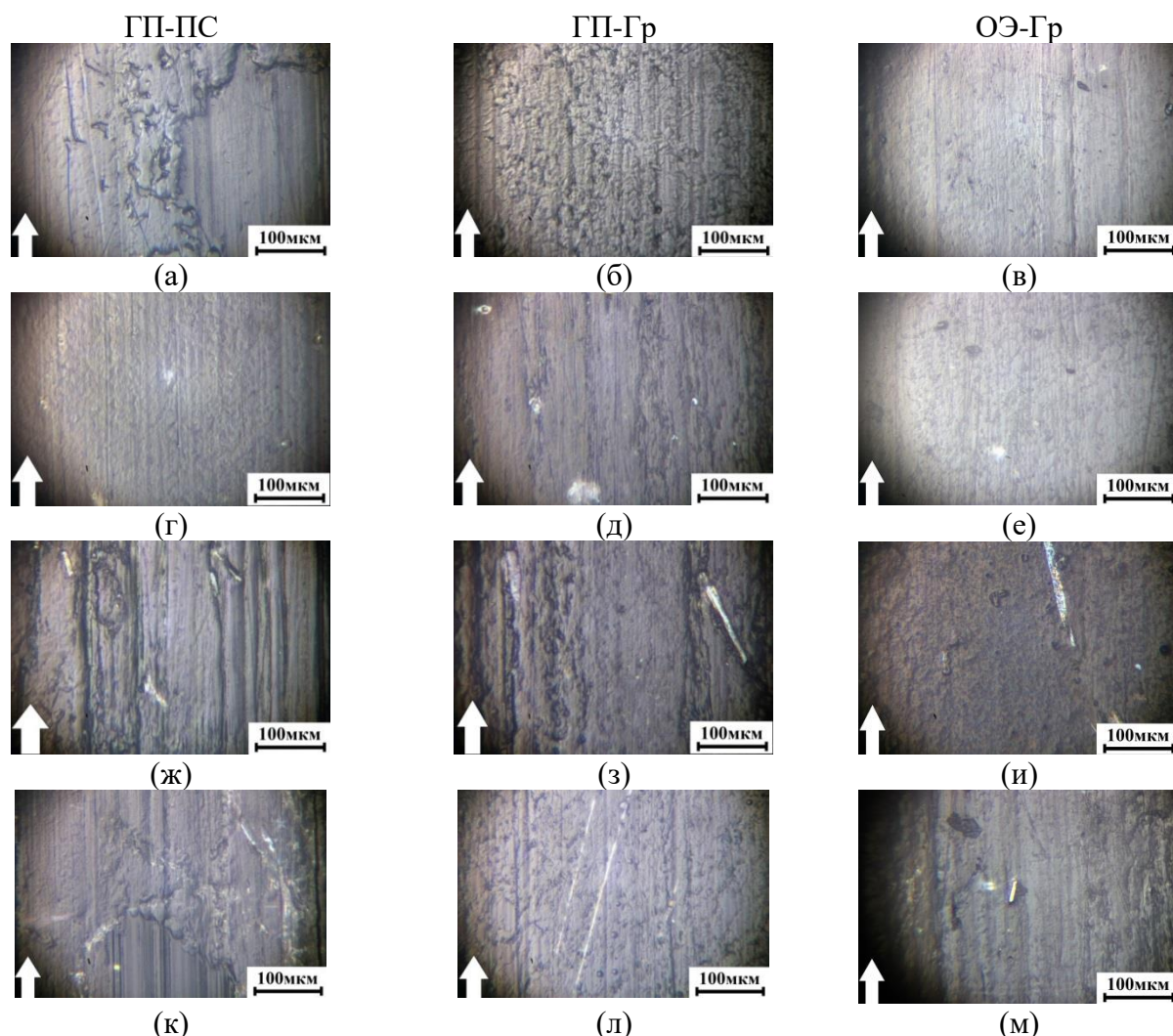


Рисунок 6.9 - Поверхности изнашивания образца «СВМПЭ+17вес.% ПЭВП-прив-ВТМС+12вес.% ПП» (а-в) и композитов (г-м), полученных методами ГП-ПС, ГП-Гр и ОЭ-Гр; + 5 вес. % ПСС (г-е), +5 вес. % МСВ (ж-и), +5 вес. % РСВ (к-м).

Режим 140Н×0,5м/с

Проведено сопоставительное сравнение структуры, трибологических свойств и оптических изображений топографии поверхностей изнашивания образцов стеклокомпозитов на основе «СВМПЭ+17вес.%ПЭВП-прив-ВТМС+12вес.%ПП», полученных тремя способами (ГП порошков и гранул, ОЭ гранул). Показано, что формирующиеся вследствие развития процессов трения и изнашивания особенности рельефа хорошо коррелируют с трибологическими характеристиками указанных композитов, испытанных в «мягких» и «жестких» условиях трибонагружения. Таким образом, на основании полученных результатов можно сказать следующее.

- Наблюдаемые наплывы на поверхностях дорожек трения горячепрессованных порошковых смесей обусловлены неоднородностью структуры этого типа композита, содержащего крупнодисперсные включения.

- В образцах, полученных ГП гранул, поверхность изнашивания является более гладкой, а объем продуктов износа, аккумулированных на контртеле, достаточно малочисленный (рисунок 6.7 и 6.8).

- Напротив, в образцах полученных ОЭ, поверхности изнашивания еще более гладкие, но объем продуктов износа на контртеле в композите с 5 вес. % РСВ достаточно велик и поверхность контртела глубоко изрезана (рисунок 6.7).

Таким образом, размер стеклонаполнителя (аспектное соотношение) и способ получения экструдированного стеклокомпозита на основе СВМПЭ (количество шнекового смешения исходных компонент) определяют структуру (включая распределение наполнителя в матрице), и, как следствие, механические и трибологические характеристики композитов. Эти два определяющих параметра и взяты в дальнейшем для определения эффективных деформационно-скоростных интервалов использования разрабатываемых высокопрочных, антифрикционных и экструдированных композитов на основе СВМПЭ.

6.6 Разработка требований к свойствам армированных СВМПЭ композитов

В качестве изделий, изготавливаемых из разработанного композита, предлагаются направляющие для узлов трения скольжения. Был проведен краткий обзор количественных показателей, которые различные производители приводят в качестве паспортных данных для направляющих. Большинство мировых компаний предлагает широкий выбор конструкций направляющих для роликовых цепей, для пластинчатых цепей, направляющие для бутылок, для клиновых ремней, для конвейеров и т.д. [145-150].

На основании вышеизложенного в качестве пороговых для использования авторами использованы следующие количественные показатели физико-механических и трибологических свойств:

- модуль упругости при растяжении: порог – 1200 МПа. Это значение превышает данный показатель для всех исследованных ненаполненных марок СВМПЭ на 400-500 МПа;

- предел текучести: порог – 25 МПа. В данном случае авторы использовали пороговое значение выше ненаполненного СВМПЭ;

- предел прочности: порог – 24 МПа. Данное значение было взято чуть ниже, чем для ненаполненных марок СВМПЭ, поскольку армирование полимера сопровождается значительным снижением величины удлинения до разрыва, а соответственно и предела прочности. Однако, даже для ненаполненных марок СВМПЭ это значение является достаточно высоким;

- удлинение при разрыве: порог – 200 %. Данный порог был выбран исходя из ранее представленных данных (см. данные в таблицах 6.4 – 6.6), где минимальные значения удлинения варьировались от 200 до 300%. В данном случае авторы исходили из предположения, что повышение прочностных свойств за счет армирования стекловолокном не должно сопровождаться снижением величины удлинения до разрыва более чем в 2 раза относительно ненаполненного СВМПЭ (~ 485 %);

- коэффициент трения: порог – 0,102. Как показано в литературе, коэффициент трения слабо коррелирует с износостойкостью. В данном случае было выбрано значение на уровне ненаполненного СВМПЭ;

- объемный износ при $P=60$ Н и $V=0,3$ м/с: порог $1,1 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н×м. Величина порога выбиралась из соображений обеспечения более высокой износостойкости относительно ненаполненного СВМПЭ, что в случае композитов составляла порядка 20%;

- объемный износ при $P=140$ Н и $V=0,5$ м/с: порог $2,2 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н×м. И использованные «тяжелые» условия трибонагружения сопровождаются кратно более высоким износом по сравнению с предыдущим случаем и их следует рассматривать как кратко действующие.

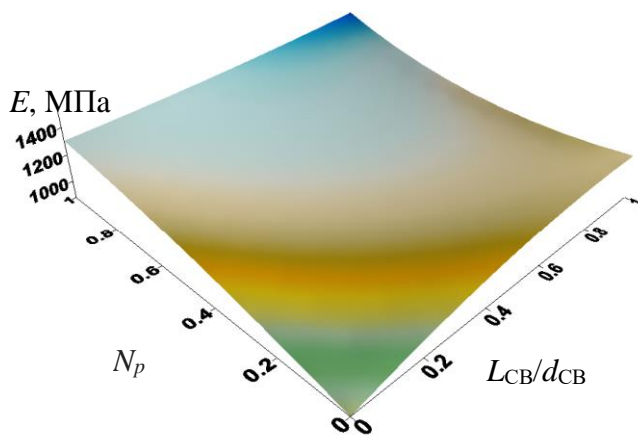
6.7 Алгоритм разработки рецептуры композита для направляющих

С учетом результатов, описанных в разделах 6.2-6.5, далее проводили выбор рациональных значений управляющих параметров, а именно количества переработок СВМПЭ в экструдере и аспектного соотношения стеклонаполнителя. Целью являлось обеспечение необходимых механических и трибологических свойств композиции, сформулированных в разделе 6.6. Для этого в работе использован подход к выбору рационального состава полимерного композита [30, 31].

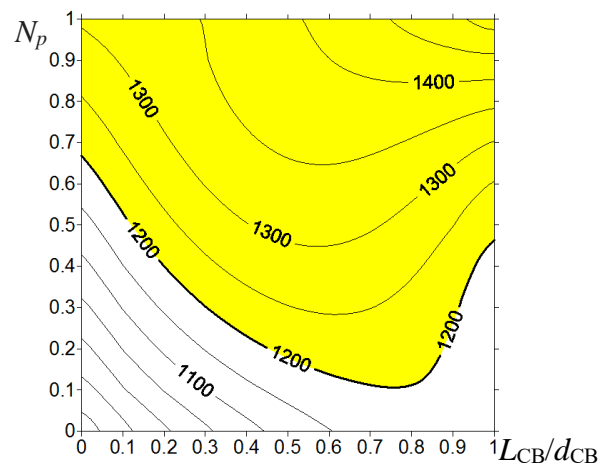
В данном случае экспериментально полученные характеристики (см. таблицы 6.4 – 6.6) определяются количеством переработок СВМПЭ (горячее прессование порошков - 0; горячее прессование гранулята, полученного после двухшнекового смешения - 1; одношнековая экструзия гранулятом, полученным после двухшнекового смешения - 2) и аспектное соотношение (*Aspect Ratio* - *AR*) стеклонаполнителя ($ПСС - AR_{ПСС}=1$; $МСВ - AR_{МСВ}=20$; $РСВ - AR_{РСВ}=300$), которые являются управляющими параметрами. Значения эффективных других параметров являются фиксированными (степени наполнения = 5 %, диаметр стекловолокна, и др.).

Дополнительные значения эффективных характеристик композиции определяются на основе интерполяции [32] для промежуточных точек, аспектное соотношение стеклонеполнителя (1; 20; 300). Расстояние между узлами, определяющими такое аспектное соотношение стеклонеполнителя в рассматриваемом случае несоизмеримо. Это вызывает большую погрешность интерполяции, даже несмотря на использование полинома для неравноотстоящих узлов [32]. С целью изменения расстояния между узлами и уменьшения ошибки интерполяции, значения узлов интерполяции были прологарифмированы с помощью натурального логарифма: $\ln 1=0$; $\ln 20=3$, $\ln 300=5,7$ и полученные значения использовались в качестве узловых точек.

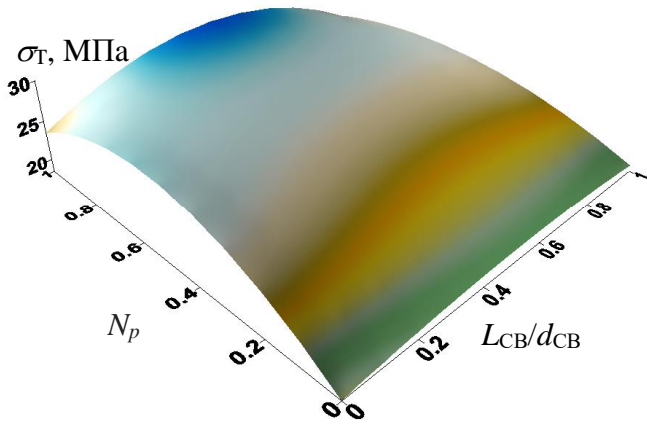
При построении изолиний для всех характеристик композиции (рисунок 6.10) по оси x откладывались значения, определяющие количество переработок в экструдере, а по оси y – аспектное отношение. Все узловые значения нормируются от 0 до 1, что необходимо для совмещения графиков, если для разных характеристик использованы разные узловые точки. Область, отвечающая требуемым ограничениям, для каждой эффективной характеристики выделена цветом.



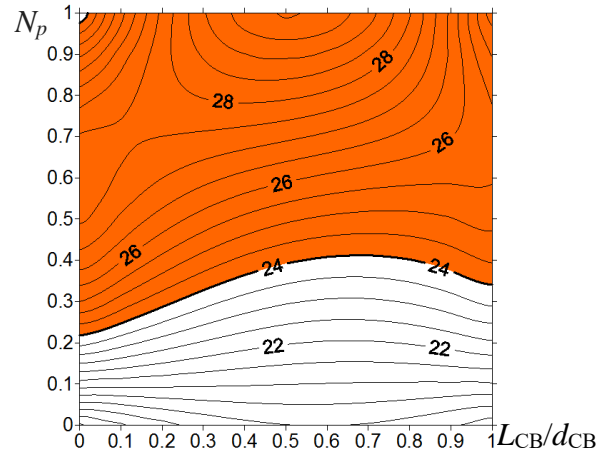
(a)



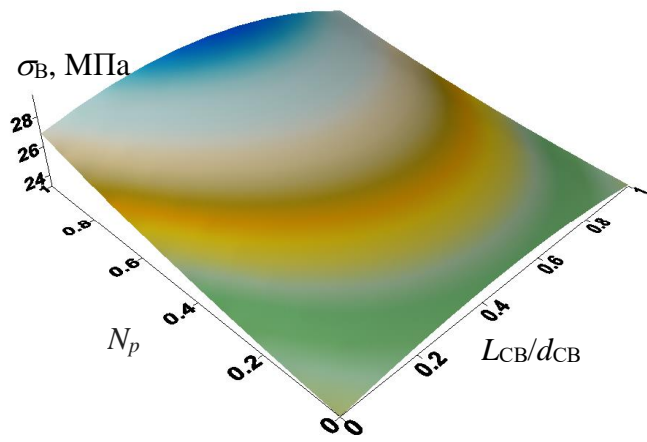
(б)



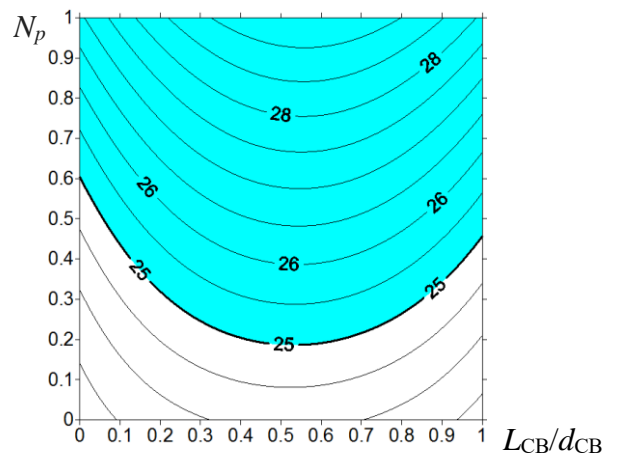
(B)



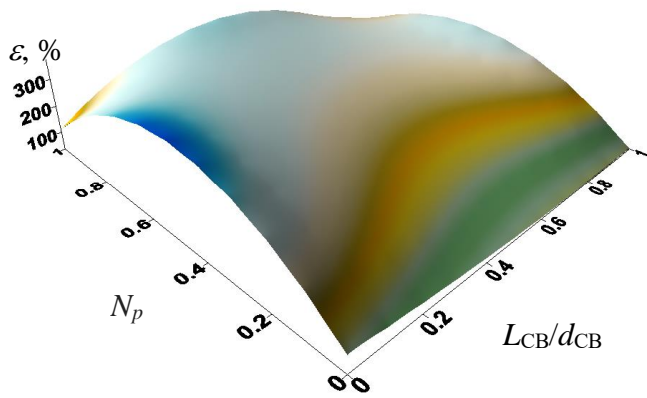
(Г)



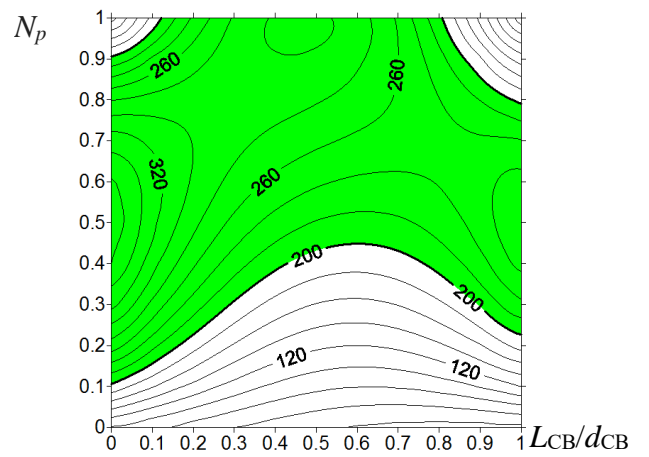
(Д)



(e)

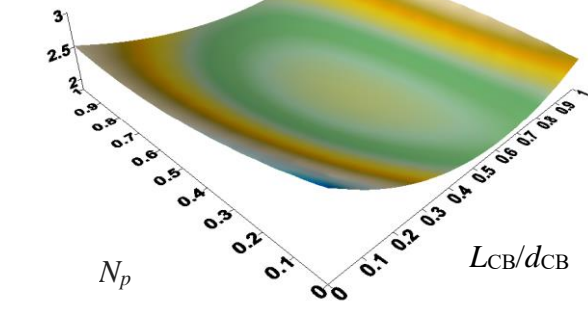


(Ж)

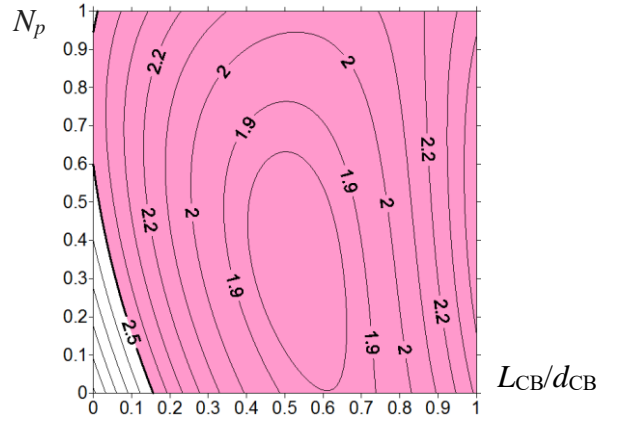


(З)

$I, 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{H м}; 5\text{H}-0,3\text{M}/\text{c}$

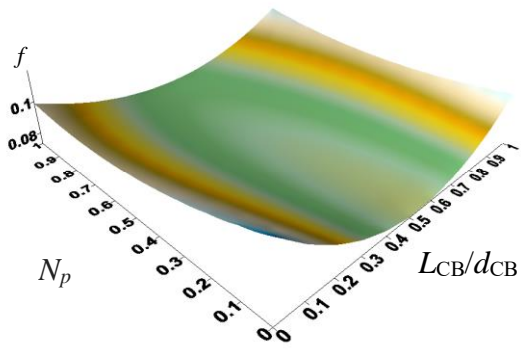


(И)

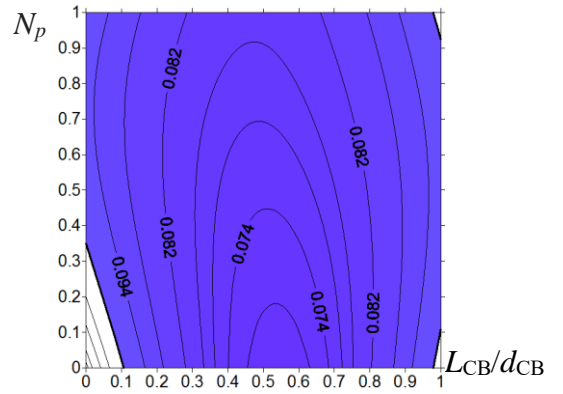


(К)

f

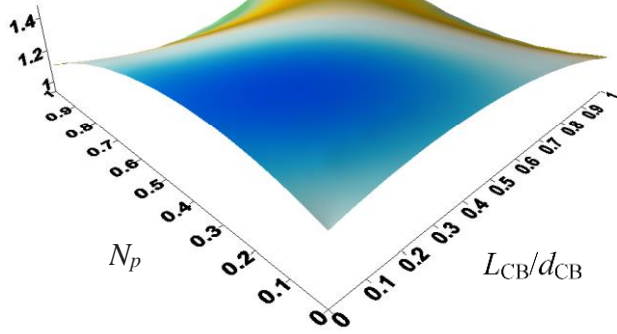


(И)

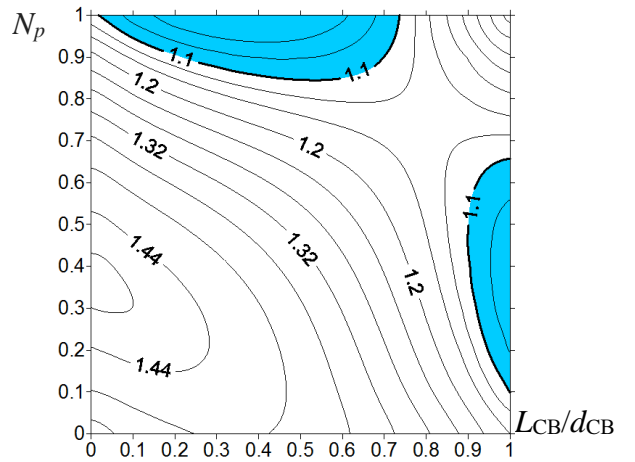


(М)

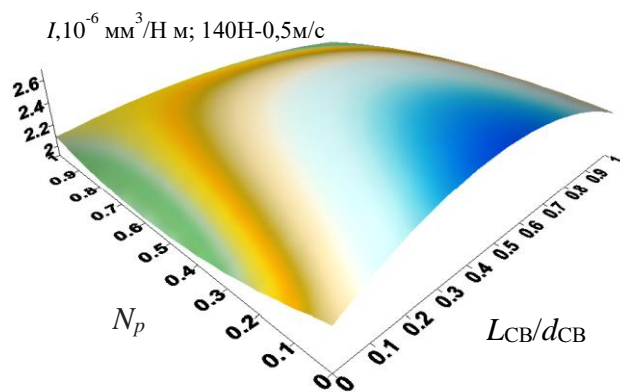
$I, 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{H м}; 60\text{H}-0,3\text{M}/\text{c}$



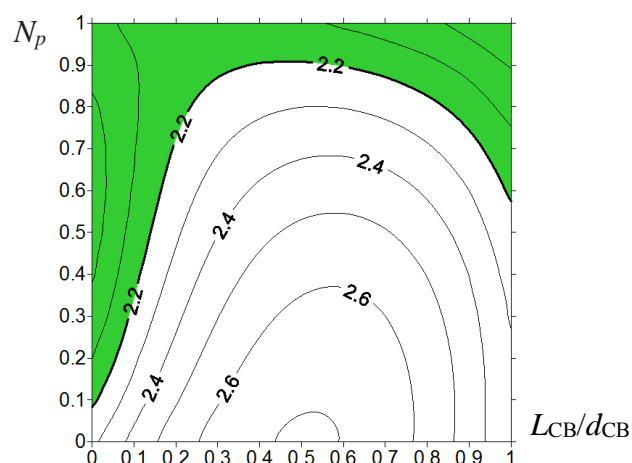
(И)



(О)



(п)



(р)

Рисунок 6.10 - Зависимость эффективных характеристик образцов на основе СВМПЭ от количества переработок в экструдере и аспектного отношения: модуль упругости при растяжении E (МПа) (а,б), предел прочности при растяжении σ_B (в,г), предел текучести при растяжении σ_T (МПа) (д,е), удлинение при разрыве ϵ (%) (ж,з), интенсивность износа I (10^{-6} мм³/Н·м) («шар-по-дису», режим – $P=5$ Н и $V=0,3$ м/с) (и,к), коэффициент трения f (л,м), интенсивность износа I (10^{-6} мм³/Н·м) («вал-колодка», режим – $P=60$ Н и $V=0,3$ м/с) (н,о), интенсивность износа I (10^{-6} мм³/Н×м) («вал-колодка», режим – 140 Н и 0,5 м/с) (п,р)

Когда речь идет об односторонних ограничениях на эффективные свойства, на каждом из графиков в виде соответствующих изолиний показана граница выделенной цветом области управляющих параметров, обеспечивающих достижение заданных эффективных характеристик (рисунок 6.11). Чтобы определить значения управляющих параметров, придающих требуемые значения эффективным характеристикам, нужно наложить полученные графики друг на друга (рисунок 6.11).

Области пересечения всех графиков с изолиниями (рисунок 6.11) после их наложения друг на друга приведены на рисунке 6.12. Они определяют предпочтительные количество переработок в экструдере и аспектное отношение для получения композиций с требуемыми свойствами. Напомним, что количество переработок в экструдере – это не количество последовательно проведенных

компаундирований, а обработки, связанные с совмещением в двухшнековом экструдере и при одношнековой экструзии.

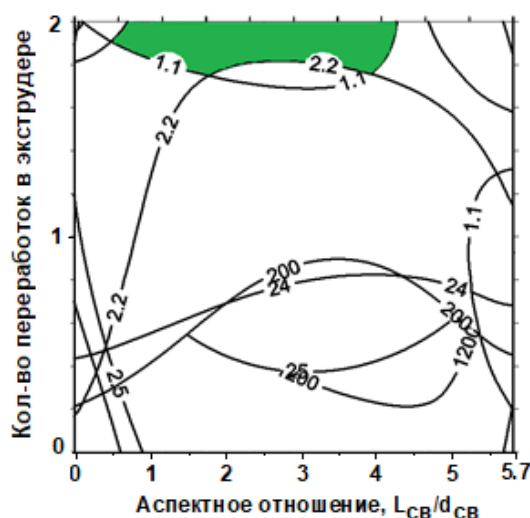


Рисунок 6.11 - Области, определяющие количество переработок СВМПЭ и длину стекловолокон, необходимых для получения композиций с требуемыми свойствами

Согласно приведенным поверхностям, попадающим в выделенную область, является только композит на основе СВМПЭ со стекловолокнами длиной 200 мкм, полученный методом одношнековой экструзии (рисунок 6.11). Данный результат объясняется именно возможностью равномерного распределения волокон в полимерной матрице (рисунок 6.12, а, б), что в условиях обеспечения химической адгезии (наличия привитых групп ВТМС) позволяет достичь высоких механических и трибологических свойств. Реализован многоуровневый подход к разработке высокопрочных, антифрикционных и экструдированных композитов на основе СВМПЭ для переработки методом одношнековой экструзии (первый уровень – экструдированная матрица с мелкодисперсными частицами ПП размером до 10 мкм; второй уровень – армирование стекловолокном размером 200 мкм, третий уровень – однонаправленное расположение стекловолокна одношнековой экструзией).

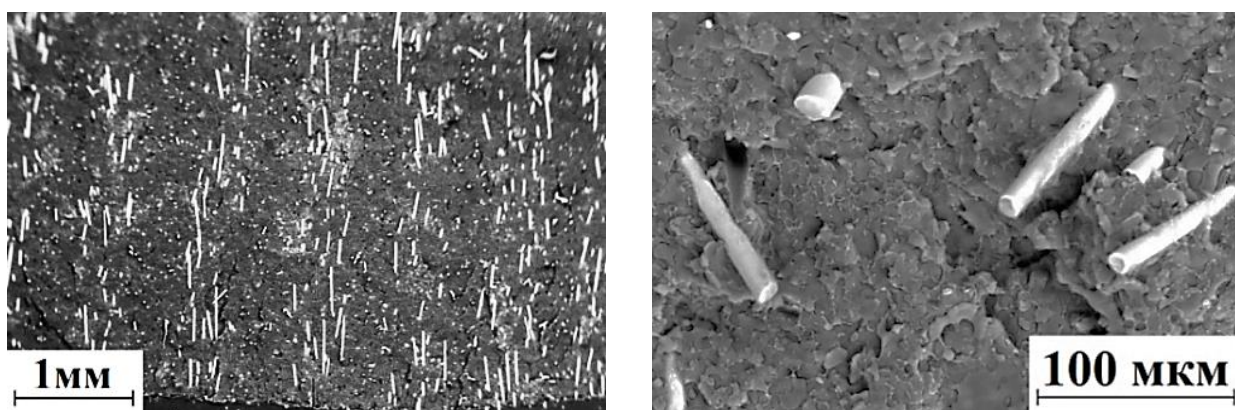


Рисунок 6.12 - РЭМ-изображения структуры композита СВМПЭ+17вес.%ПЭВП-прив-ВТМС+12вес.%ПП+5вес.%МСВ, полученного одношнековой экструзией. Увеличение а) $\times 50$, б) $\times 1000$

Использование ПСС (размером 15-200 мкм) не позволило попасть в область заданных параметров в основном по причине высокой интенсивности износа (рисунок 6.10, н,о). С другой стороны, рубленные стекловолокна (длиной ~ 3000 мкм), выступающие над поверхностью полимерной матрицы, оказывают режущее воздействие на поверхность контртел, что также приводит к возрастанию интенсивности изнашивания. Это исключает их эффективное использование в качестве направляющих в изделиях машиностроения.

Выводы по главе 6

1. Установлено, что независимо от аспектного отношения (ПСС, МСВ и РСВ) рациональным содержанием стеклонаполнителя является 5 вес. %. Данное содержание обеспечивает повышение прочностных характеристик, высокую износостойкость композиций и достаточную для шнековой экструзии текучесть расплава. Метод одношнековой экструзии фидстоков, сформированных двухшнековым компаундированием многокомпонентных полимерных смесей с различным размером исходных компонентов, позволяет сформировать композит с однородной мелкодисперсной структурой и равномерным распределением наполнителей и, как следствие, обеспечить более высокие механические свойства.

2. Показано, что равномерное распределение и преимущественная ориентация стекловолокон, а также их адгезия к полимерной матрице в многокомпонентном композите «СВМПЭ + 17 вес.% ПЭВП-прив-ВТМС + 12 вес.% ПП + 5 вес.% РСВ», изготовленном одношнековой экструзией гранулята, обеспечивают прочностные (модуль упругости до 1500 МПа, предел текучести до 30 МПа) и трибологические свойства (интенсивность изнашивания до 1×10^{-6} мм³/Н×м), значительно превосходящие таковые для ненаполненного СВМПЭ.

3. С помощью метода линейной интерполяции с использованием полинома Лагранжа на основании анализа справочных данных о количественных показателях направляющих определен композит «СВМПЭ + 17 % ПЭВП-прив-ВТМС + 12 % ПП», наполненный 5 вес. % молотых стекловолокон (МСВ), в котором при изготовлении заготовок одношнековой экструзией достигаются повышенные механические свойства за счёт преимущественной ориентации стекловолокон и компатибилизации компонентов вследствие наличия в ПЭВП привитых силановых групп.

4. Разработанные высокопрочные, экструдруемые и антифрикционные стеклокомпозиты, полученные на основе композиции «СВМПЭ+17 вес.%ПЭВП-прив-ВТМС+12 вес.%ПП», рекомендуются для изготовления методом шнековой экструзии направляющих для роликовых и пластинчатых цепей, конвейеров, а также производства труб для перекачки агрессивных жидкостей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов, полученных при выполнении диссертационной работы, позволяет сделать следующие выводы.

1. Показано, что введение в СВМПЭ (GUR2122) порошка ПП21030 в количестве ~20 вес. % позволяет существенно повысить показатель текучести расплава смеси (до 10 раз) по сравнению с чистым СВМПЭ. Однако формирующаяся при горячем прессовании порошковых смесей гетерогенная структура с включениями ПП размером ~450 мкм и отсутствие межфазной адгезии определяют существенное снижение деформационно-прочностных характеристик таких композитов.

2. Установлено, что изготовление композитов СВМПЭ GUR2122 - ПП21030 методом одношнековой экструзии фидстоков, сформированных двухшнековым компаундированием, позволяет повысить модуль упругости на 50%, предел текучести на 20%, сопротивление изнашиванию на 60% при сухом трении и на 10% в условиях граничной смазки относительно чистого СВМПЭ. Это достигается за счёт формирования однородной структуры, а также диспергирования частиц полипропилена (до размеров 10-15 мкм), выполняющих роль упрочняющих включений.

3. Показано, что экструзионное двухшнековое совмещение компонентов смеси «СВМПЭ + 17 вес. % ПЭВП-прив-ВТМС + 12 вес. % ПП» с последующим формированием заготовок одношнековой экструзией за счёт эффективного жидкофазного диспергирования частиц полимерных наполнителей обеспечивает формирование однородной мелкодисперсной структуры и повышение значений модуля упругости, предела текучести в среднем на 25-30 % по сравнению с ненаполненным СВМПЭ.

4. Показано, что равномерное распределение и преимущественная ориентация стекловолокон, а также их адгезия к полимерной матрице в многокомпонентном композите «СВМПЭ + 17 вес.% ПЭВП-прив-ВТМС + 12 вес.% ПП + 5 вес.% РСВ», изготовленном одношнековой экструзией гранулята,

обеспечивают прочностные (модуль упругости до 1500 МПа, предел текучести до 30 МПа) и трибологические свойства (интенсивность изнашивания до 1×10^{-6} мм³/Н×м), значительно превосходящие таковые для ненаполненного СВМПЭ.

5. Высокопрочный, экструдруемый, износостойкий композит «СВМПЭ + 17 вес. % ПЭВП-прив-ВТМС + 12 вес. % ПП», наполненный 5 вес. % молотых стекловолокон (МСВ), рекомендуется для изготовления методом шнековой экструзии направляющих для роликовых и пластинчатых цепей, конвейеров, а также производства труб для перекачки агрессивных жидкостей.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Результаты исследований, представленные в диссертационной работе, позволяют рекомендовать полученные композиты на основе СВМПЭ для изготовления методами шнековой экструзии направляющих для роликовых и пластинчатых цепей, конвейеров, узлов трения, а также производства труб для перекачки агрессивных жидкостей. Изготовление объемных изделий методами шнековой экструзии более целесообразно экономически и не требует использования сложного и дорогостоящего технологического оборудования по сравнению с традиционным методом получения изделий сложной формы (компрессионным спеканием порошковых смесей).

При дальнейшем развитии темы исследования диссертационной работы следует обратить внимание на факторы, обеспечивающие повышение равномерности распределения частиц наполнителей по всему объему композитов с целью дальнейшего повышения их механических и трибологических характеристик. Одним из направлений дальнейших исследований, связанных с результатами данной работы, является выявление влияния различных сред и условий испытаний на изменение структуры, механических и трибологических свойств композитов, сформированных шнековой экструзией. Дополнительное воздействие на материал отрицательных температур, агрессивных сред (кислот и щелочей) и т. п., вероятно, приведет к деградации ряда механических и

трибологических характеристик. Ключевым аспектом при проведении подобных исследований является обеспечение возможности управления функциональными (эксплуатационными) свойствами через контролируемое формирование наперед заданной структуры композитов.

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

«В-К» - трибологическая схема испытания «вал-колодка»;

ГП - горячее прессование;

ИК - инфракрасная спектроскопия;

МСВ - молотое стекловолокно (длина 200 мкм);

ОЭ – одношнековая экструзия;

ПП – полипропилен;

ПП-б-ЛПЭНП - блок-сополимер полипропилена с полиэтиленом низкой плотности;

ПС – порошковая смесь;

ПСС - полые стеклянные сферы;

ПТР – показатель текучести расплава;

ПЭВП - полиэтилен высокой плотности;

ПЭВП-прив-ВТМС - полиэтилен высокой плотности, привитый винилтриметоксисиланом (ВТМС);

РСВ - рубленое стекловолокно (длина 3000 мкм);

РЭМ – растровая электронная микроскопия;

СВМПЭ – сверхвысокомолекулярный полиэтилен;

СПЭ-б - сшитый полиэтилен;

«Ш-п-Д» - трибологическая схема испытания «шар-по-диску»;

E – модуль упругости при растяжении;

f – коэффициент трения;

I – интенсивность изнашивания;

σ_T – предел текучести при растяжении;

σ_v - предел прочности при растяжении.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В журналах, входящих в перечень ВАК рецензируемых научных журналов и изданий:

Панин, С.В. Экструдированные полимер-полимерные композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) / С.В. Панин, Л.А. Корниенко, В.О. Алексенко, **Д.Г. Буслович**, Ю.В. Донцов // Сборка в машиностроении, приборостроении . - 2018. - Т. 19 (1). – С. 16-23.

Панин, С.В. Механические и триботехнические характеристики многокомпонентных твердосмазочных композитов на матрице сверхвысокомолекулярного полиэтилена / С.В. Панин, В.О. Алексенко, Л. А. Корниенко, **Д.Г. Буслович**, Н.Н. Валентюкевич // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2018. – Т. 61 (11). – С. 88-95.

Панин, С.В. Структура, трибологические и механические свойства экструдированных полимер-полимерных СВМПЭ композитов для 3D печати / С. В. Панин, **Д.Г. Буслович**, Л.А. Корниенко, В.О. Алексенко, Ю.В. Донцов, С.В. Шилько // Трение и износ. – 2019. – Т. 40 (2). - С. 143-152.

Панин, С.В. Компьютерный дизайн состава экструдированных полимер-полимерных СВМПЭ композитов с заданными антифрикционными и механическими свойствами / С.В. Панин, С.А. Бочкарева, **Д.Г. Буслович**, Л.А. Корниенко, Б.А. Люкшин, И.Л. Панов, С.В. Шилько // Трение и износ. -2019. – Т. 40 (6). – С. 661-672.

Панин, С.В. Двухкомпонентные полимер-полимерные композиции на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) для аддитивных производственных технологий / С.В. Панин, **Д.Г. Буслович**, Л.А. Корниенко, Ю.В. Донцов, Л.Р. Иванова, // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2019. – Т. 16 (3). – С. 377-386.

Бочкарева, С.А. Разработка износостойкого экструдированного композитного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с заранее

заданными свойствами / С.А. Бочкарева, Н.Ю. Гришаева, **Д.Г. Буслович**, Л.А. Корниенко, Б.А. Люкшин, С.В. Панин, И.Л. Панов, Ю.В. Донцов // *Механика композитных материалов*. – 2020. – Т. 56 (1). – С. 27-43.

Панин, С.В. Сравнительный анализ трибологических и механических свойств экструдруемых полимер-полимерных СВМПЭ композитов, полученных методами 3D-печати и горячего прессования / С.В. Панин, **Д.Г. Буслович**, Л.А. Корниенко, В.О. Алексенко, Ю.В. Донцов, Б.Б. Овечкин, С.В. Шилько // *Трение и износ*. – 2020. – Т. 41 (3). – С. 313-322.

Панин, С.В. Роль упругого восстановления в формировании трибологических свойств сверхвысокомолекулярного полиэтилена с разным размером исходных порошков / С.В. Панин, Л.А. Корниенко, **Д.Г. Буслович**, В.О. Алексенко // *Известия высших учебных заведений. Серия: Физика*. – 2020. – Т. 63 (5). – С. 141-149.

Статьи, индексируемые в библиографических базах Web of Science и Scopus:

*Panin, S.V. Effect of Adhesion on Mechanical and Tribological Properties of Glass Fiber Composites, Based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Powders with Various Initial Particle Sizes / S.V. Panin, L.A. Kornienko, Q. Huang, **D.G. Buslovich**, S.A. Bochkareva, V.O. Alexenko, I.L. Panov, F. Berto // *Materials*. – 2020. - Vol. 13, №. 3. - P. 1602.*

*Dontsov, Y.V. Taguchi Optimization of Parameters for Feedstock Fabrication and FDM Manufacturing of Wear-Resistant UHMWPE-Based Composites / Y.V. Dontsov, S.V. Panin, **D.G. Buslovich**, F. Berto // *Materials*. – 2020. - Vol. 13, №. 12. - P. 2718.*

*Panin, S.V. UHMWPE-Based Glass-Fiber Composites Fabricated by FDM. Multiscale Aspects of Design, Manufacturing and Performance / S.V. Panin, **D.G. Buslovich**, Y.V. Dontsov, S.A. Bochkareva, L.A. Kornienko, F. Berto // *Materials*. – 2021. – Vol. 14, №. 6. – P. 1515.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nwabunma, D. Polyolefin Composites / D. Nwabunma, T. Kyu. - 1st Edition. – John Wiley & Sons, 2007. – 624 p.*
2. *Kaminsky, W. Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta I. Advances in Polymer Science / W. Kaminsky. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. – 257 p.*
3. Калининчев, Э.Л. Свойства и переработка термопластов: Справочное пособие/ Э.Л. Калининчев, М.Б. Саковцева. – Л.: Химия, 1983 – 288 с.
4. *Asim, M. Hybrid Polymer Composite Materials, 1 - Processing of hybrid polymer composites—a review / V. K. Thakur, M. K. Thakur, R. K. Gupta, Woodhead Publishing, 2017. - 430 p.*
5. *Mallick, P. K. Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles, Thermoplastics and thermoplastic–matrix composites for lightweight automotive structures / P.K. Mallick, Woodhead Publishing, 2010. - P. 174–207.*
6. *Tanzi, M.C. Foundations of Biomaterials Engineering, Chapter 1 - Organization, Structure, and Properties of Materials, / M.C. Tanzi, S. Farè, G. Candiani, Academic Press, 2019. - P. 3-103.*
7. *Arhant, M. Marine Composites, 2 - Thermoplastic matrix composites for marine applications / R. Pemberton, J. Summerscales, J. Graham-Jones, Woodhead Publishing, 2019. - P.31-53.*
8. *Jones, I. Handbook of Laser Welding Technologies, 10 - Laser welding of plastics / S. Katayama, Woodhead Publishing, 2013. – P. 280-301e.*
9. *Sastri, V.R. Plastics Design Library, Plastics in Medical Devices, Chapter 3 - Materials Used in Medical Devices / V.R. Sastri, William Andrew Publishing, 2010. – P. 21-32.*
10. *Thermosets vs Thermoplastics [Электронный ресурс]. - 2018. Режим доступа: <https://aiprecision.com/thermoplastics-vs-thermosets/> (дата обращения: 24.10.2020).*
11. *Ronca, S. Polyethylene. Brydson’s Plastics Materials / M. Gilbert, Butterworth-Heinemann, 2017. – P. 247–278.*

12. *Agboola, O. Polyolefin Fibres: Structure, Properties and Industrial Applications, 4 - Polyolefins and the environment / S.C.O. Ugbolue, Woodhead Publishing, 2017. - P. 89–133.*
13. *Sauter, D.W. Polyolefins, a Success Story/ D.W. Sauter, M. Taoufik, C. Boisson // Polymers. – 2017. – Vol. 9. – P. 185.*
14. *Kupolati, W.K. Polyolefin Fibres: Structure, Properties and Industrial Applications, 16 - The use of polyolefins in geotextiles and engineering applications / S.C.O. Ugbolue, Woodhead Publishing, 2017. - P. 497–516.*
15. *Kurtz, S. M. UHMWPE Biomaterials Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement and Medical Devices / S. M. Kurtz. – 3rd Edition. – William Andrew, 2015. – 840 p.*
16. *Materials Database [Электронный ресурс]. - 2020. Режим доступа: <https://tools.celanese.com/products/datasheet/SI/GUR%C2%AE%202122/> (дата обращения: 16.09.2020).*
17. *Riedel, T. In Plastics Additives / R. Gachter, H. Muller, Carl Hanser Verlag, 1990. - P. 426–429.*
18. *Chen, S. Tribological properties of polyimide-modified UHMWPE for bushing materials of seawater lubricated sliding bearings / S. Chen, J. Li, L. Wei, Y. Jin, H. Shang, M. Hua, H. Duan, // Tribology International. – 2017. - Vol.115. - P. 470–476.*
19. *Li, Y. Rheological and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene/high density polyethylene/polyethylene glycol blends / Y. Li, H. He, Y. Ma, Y. Geng, J. Tan // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. – 2019. - Vol. 2. - P. 51–60.*
20. *Gürgen, S. Tribological behavior of UHMWPE matrix composites reinforced with PTFE particles and aramid fibers / S. Gürgen, O.N. Çelik, M.C. Kuşhan // Composites Part B: Engineering. – 2019. – Vol. 173. – P. 106949.*
21. *Khasraghi, S.S. Preparation and characterization of UHMWPE/HDPE/MWCNT melt-blended nanocomposites. / S.S. Khasraghi, M. Rezaei // Journal of Thermoplastic Composite Materials. – 2015. – Vol. 28. – P. 305–326.*

22. Li, Y. M. *Study on Morphology and Property of UHMWPE/ PP Blends* / Y.M. Li, Y.Z. Yu, H.L. Wang // *Advanced Materials Research*. – 2012. - Vol. 476-478. - P. 974–978.
23. Baena, J.C. *Dispersion state of multi-walled carbon nanotubes in the UHMWPE matrix: Effects on the tribological and mechanical response* / J.C. Baena, Z. Peng // *Polymer Testing*. – 2018. – Vol. 71. – P. 125–136.
24. Galetz, M.C. *Carbon nanofibre-reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene for tribological applications* / M.C. Galetz, T. Bläß, H. Ruckdäschel, J.K.W. Sandler, V. Altstädt, U. Glatzel // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – Vol. 104. – P. 4173–4181.
25. Golchin, A. *Tribological behaviour of nanodiamond reinforced UHMWPE in water-lubricated contacts* / A. Golchin, A. Villain, N. Emami // *Tribology International*. - 2017. – Vol. 110. – P. 195–200.
26. Prasad, A.J.K. *Studies on the Wear Characteristics of Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) Polymer Nanocomposites containing Nano Zinc Oxide* / A.J.K. Prasad, H.S. Yeshvantha, T. Chandrakant Ashok, G. Jagannadh // *Materials Today: Proceedings*. – 2018. – Vol. 5(1). – P. 2619–2626.
27. Azam, M.U. *A novel organoclay reinforced UHMWPE nanocomposite coating for tribological applications* / M.U. Azam, M.A. Samad // *Progress in Organic Coatings*. – 2018. – Vol. 118. – P. 97–107.
28. Shi, G. *In-situ fabrication of a UHMWPE nanocomposite reinforced by SiO₂ nanospheres and its tribological performance* / G. Shi, Z. Cao, X. Yan, Q. Wang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – Vol. 236. – P. 121778.
29. Alam, F. *Electrical, mechanical and thermal properties of graphene nanoplatelets reinforced UHMWPE nanocomposites* / F. Alam, M. Choosri, T.K. Gupta, K.M. Varadarajan, D. Choi, S. Kumar // *Materials Science and Engineering B*. – 2019. – Vol. 241. – P. 82–91.
30. Chang, B.P. *Mechanical and Tribological Properties of Zeolite-reinforced UHMWPE Composite for Implant Application.* / B.P. Chang, H.M. Akil, R.M. Nasir // *Procedia Engineering*. – 2013. – Vol. 68. – P. 88–94.

31. Peng Chang, B.; Md Akil, H.; Bt Nasir, R.; Khan, A. *Optimization on wear performance of UHMWPE composites using response surface methodology* / B. Peng Chang, H. Md Akil, R. Bt Nasir, A. Khan // *Tribology International*. – 2015. - Vol. 88. – P. 252–262.
32. Huang, J. *Reciprocating sliding wear behavior of alendronate sodium-loaded UHMWPE under different tribological conditions* / J. Huang, S. Qu, J. Wang, D. Yang, K. Duan, J. Weng // *Materials Science and Engineering C*. – 2013. – Vol. 33. – P. 3001–3009.
33. Guofang, G. *Tribological properties of kaolin filled UHMWPE composites in unlubricated sliding* / G. Guofang, Y. Huayong, F. Xin // *Wear*. – 2004. – Vol. 256. – P. 88–94.
34. Заболотнов, А.С. Износостойкость композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с наполнителями разного типа / А.С. Заболотнов, П.Н. Бревнов, В.В. Акульшин, Л.А. Новокшенова, Ф.А. Доронин, А.Г. Евдокимов, В.Г. Назаров // *Все материалы, энциклопедический справочник*. – 2017. – № 12. – С. 13-19.
35. Meng, Z. *The influence of several silicates on the fretting behavior of UHMWPE composites* / Z. Meng, Y. Wang, X. Xin, H. Liu, Y. Yan, F. Yan // *Journal of Applied Polymer Science*. - 2020. - Vol. 49335. - P. 1-11.
36. Chukov, D. I. *Investigation of structure, mechanical and tribological properties of short carbon fiber reinforced UHMWPE-matrix composites* / D. I. Chukov, A. A. Stepashkin, A. V. Maksimkin, V. V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, K. V. Kuskov, V. I. Bugakov // *Composites Part B: Engineering*. – 2015. – Vol. 76. – P. 79 – 88.
37. Hofsté, J.M. *Short aramid-fiber reinforced ultra-high molecular weight polyethylene* / J.M. Hofsté, K.J.R. Bergmans, J. de Boer // *Polymer Bulletin*. – 1996. – Vol. 36. - P. 213–220.
38. Wang, Y. *Tribological properties of ultrahigh-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) composites reinforced with different contents of glass and*

carbon fibers / Y. Wang, Z. Yin // Industrial Lubrication and Tribology. – 2019. - Vol. 71. – P. 22-30.

39. Гоголева, О.В. Износостойкие композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и базальтовых волокон / О.В. Гоголева, П.Н. Петрова, С.Н. Попов, А.А. Охлопкова // Трение и износ. – 2015. – №4 (36). – С. 394–399.

40. Tong, J. Free abrasive wear behavior of UHMWPE composites filled with wollastonite fibers / J. Tong, Y. Ma, R.D. Arnell, L. Ren // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2006. – Vol. 37(1). - P. 38–45.

41. Tatara, R.A. *Applied Plastics Engineering Handbook: 14 - Compression Molding* / M. Kutz, William Andrew, 2017, - P. 291-320.

42. Hussain, M. *Ultra-High-Molecular-Weight-Polyethylene (UHMWPE) as a Promising Polymer Material for Biomedical Applications: A Concise Review* / M. Hussain, R.A. Naqvi, N. Abbas, S.M. Khan, S. Nawaz, A. Hussain, N. Zahra, M.W. Khalid // *Polymers*. – 2020. - Vol. 12. – P. 323.

43. Bracco, P. *Ultra-High Molecular Weight Polyethylene: Influence of the Chemical, Physical and Mechanical Properties on the Wear Behavior. A Review* / P. Bracco, A. Bellare, A. Bistolfi, S. Affatato // *Materials*. – 2017. – Vol. 10. – P. 791.

44. Koh, Y.G. *Prediction of Wear on Tibial Inserts Made of UHMWPE, PEEK, and CFR-PEEK in Total Knee Arthroplasty Using Finite-Element Analysis* / Y.G. Koh, J.A. Lee, K.T. Kang // *Lubricants*. – 2019. – Vol. 7. – P. 30.

45. Miller, K. *Process-induced residual stresses in compression molded UHMWPE* / K. Miller, K. Ramani // *Polymer Engineering and Science*. – 1999. – Vol. 39. – P. 110-118.

46. Wicaksono, F.S. *A study of the compression molding method for manufacturing a UHMWPE liner* / F.S. Wicaksono, R. Ismail, J. Jamari // *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*. - 2018. - Vol. 432(1). – P. 1-6.

47. Wang, S. *The mechanical property and tribological behavior of UHMWPE: Effect of molding pressure* / S. Wang, S. Ge // *Wear*. – 2007. – Vol. 263(7-12). – P. 949–956.

48. Patel, A.K. *Processing and mechanical characterization of compression-molded ultrahigh molecular weight polyethylene biocomposite reinforced with aluminum oxide* / A.K. Patel, P. Trivedi, K. Balani // *Journal of NanoScience, NanoEngineering and Applications*. – 2014. Vol. 4(3). – P. 1–11.

49. Hambir, S. *Sintering of ultra high molecular weight polyethylene* / S. Hambir, J.P. Jog // *Bulletin of Materials Science*. – 2000. – Vol. 23. – P. 221–226.

50. Park, K.D. *Characterization of compression-molded UHMWPE, PMMA and PMMA/MMA treated UHMWPE: density measurement, FTIR-ATR, and DSC* / K.D. Park, G.S. Khang, H.B. Lee, J.B. Park // *Bio-Medical Materials and Engineering*. – 2001. – Vol. 11(4). – P. 311-323.

51. Кузнецов, А.Ю. *Сверхвысокомолекулярный полиэтилен - синтез, свойства, области использования, производство (обзор)* / А.Ю. Кузнецов, А.А. Лысенко, М.П. Васильев // *Вестник Санкт-Петербургского Государственного Университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки*. – 2018. - № 3. - С. 51-55.

52. Федоров, Л. Ю. *Исследование нанокomпозиционных материалов на основе СВМПЭ и TiO₂, полученных методом горячего прессования* / Л.Ю. Федоров, И.В. Карпов, А.В. Ушаков // *Молодежь и наука: сборник материалов X Юбилейной Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 80-летию образования Красноярского края*. - 2014. - № 1644. – С. 1-3.

53. Ушаков, А.В. *Нанокomпозиционный материал на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и электродугового нанопорошка диоксида титана* / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, Л.Ю. Федоров, А.А. Лепешев, А.А. Шайхадинов, В.Г. Демин // *Химическая технология 2014*. - Т.15, № 9. - С. 518-521.

54. Wu, J.J. *Mechanical integrity of compression-moulded ultra-high molecular weight polyethylene: effects of varying process conditions* / J.J. Wu, C.P. Buckley, J.J. O'Connor // *Biomaterials*. – 2002. - Vol. 23. - P. 3773-3783.

55. Гордеев, Ю.Н. *Перспективные композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, матрично-наполненные сверхтонкими*

порошками оксида алюминия / Ю.Н. Гордеев, А.К. Абкарян, О.В. Ковалевская // Вестник сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева. – 2011. - №1 (34). - С. 128-132.

56. *Premnath, V. Molecular rearrangements in ultra high molecular weight polyethylene after irradiation and long-term storage in air / V. Premnath, A. Bellare, E.W. Merrill, M. Jasty, W.H. Harris // Polymer. – 1999. - Vol. 40. - P. 2215-2229.*

57. *Smith, P. Ultradrawing of high-molecular-weight polyethylene cast from solution. II. Influence of initial polymer concentration / P. Smith, P.J. Lemstra // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. - 1981. – Vol. 19(5). - P. 877-888.*

58. *Smith, P. Ultra-high-strength polyethylene filaments by solution spinning/drawing / Smith, P. Lemstra, P. J. // Journal of Materials Science. - 1980. – Vol. 15(2). - P. 505-514.*

59. *Afshari, M. High Performance Polymers and Engineering Plastics: High Performance Fibers / V. Mittal, Scrivener Publishing, 2011, - P. 269-340.*

60. *Ladizesky, N. H. Ultra-high-modulus polyethylene composites: III—An exploratory study of hybrid composites / N. H. Ladizesky, I. M. Ward // Composites Science and Technology. - 1986. – Vol. 26(3). - P. 199-224.*

61. *Kakiage, M. Hierarchical constraint distribution of ultrahigh molecular weight polyethylene fibers with different preparation methods / M. Kakiage, T. Tamura // Journal of Materials Science. - 2010. – Vol. 45(10). - P. 2574-2579.*

62. *Zhang, Y. Study on gel-spinning process of ultra-high molecular weight polyethylene / Y. Zhang, X. Changfa, J. Guangxia, A. Shulin // Journal of Applied Polymer Science. – 1999. - Vol. 74. - P. 670–675.*

63. *Bastiaansen, C.W.M. Tensile strength of solution-spun, ultra-drawn ultra-high molecular weight polyethylene fibres: 1. Influence of fibre diameter / Bastiaansen C.W.M. // Polymer. - 1992. - Vol. 33 (8). - P. 1649–1652.*

64. *Wong, W.F. Analysis of the deformation of gel-spun polyethylene fibres using Raman spectroscopy / W.F. Wong, R.J. Young // Journal of Materials Science. - 1994. – Vol. 29(2). - P. 510-519.*

65. Marikhin, V.A. *Oriental Phenomena in Polymers: Structural basis of high-strength highmodulus polymers*, / L. Myasnikova, Steinkopff, 1993. - P. 39-51.
66. Jacobs, M.J.N. *Creep of gel-spun polyethylene fibres: Improvements by impregnation and crosslinking*, 1999, Eindhoven University of Technology: The Netherlands (PhD Thesis).
67. Kuo, C.J. *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers: Gel spinning of synthetic polymer fibres* / D. Zhang, Woodhead Publishing, 2014. – P. 100–112.
68. Wyatt, T. *Direct drawing of gel fibers enabled by twist-gel spinning process* / T. Wyatt, T. Gainey, X. Fang, D. Yao // *Polymer Engineering & Science*. – 2015. – Vol. 55(6). – P. 1389–1395.
69. Beeckman, J.W.L. / *Catalyst Engineering Technology: Chapter 2 Extrusion Technology* / J.W.L. Beeckman, John Wiley & Sons, 2020. - P. 35–60.
70. Singh, B. *Novel Food Processing Technologies: Fundamentals of Extrusion Processing*, / V. Nanda, S. Sharma, New India Publishing Agency, 2020. - 45 p.
71. Vandenbossche, V. *Green Food Processing Techniques: Chapter 10 Extrusion* / F. Chemat, E.Vorobiev, Academic Press, 2020. - P. 289–314.
72. Kowalski, R.J. *Waxy wheat extrusion: Impacts of twin-screw extrusion on hard red waxy wheat flour* / R.J. Kowalski, B.J. Gu, J.P. Hause // *Cereal Chemistry*. – 2020. - Vol. 97. – P. 1– 15.
73. Rzaev, Z. *Advances in Polyolefin Nanocomposites: Polyolefin Nanocomposites by Reactive Extrusion* / V. Mittal, Taylor and Francis Group, 2010. – P.87–127.
74. Kulikov, O.L. *Advances in Polymer Processing: Novel processing additives for extrusion and injection of polymers*, / S. Thomas, Y. Weimin, Woodhead Publishing, 2009. – P. 438–475. doi:10.1533/9781845696429.3.438.
75. Chen, R.S. *Extrusion processing of a high fibre loading of agrowaste in recycled polyolefin biocomposite* / R.S. Chen, S. Ahmad // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. - 2019. Vol. 34. – P. 40-54.

76. Kotek, R. *Polyolefin Fibres: Production of polyolefins* / S.C.O. Ugbole, Woodhead Publishing, 2017. - P. 189–264.
77. Bretas, R.E.S. *Simulation of the extrusion of HDPE and HDPE/UHMWPE blends* / R.E.S. Bretas, C. Granado // *European Polymer Journal*. - 1993. - Vol. 29, No. 6. – P. 769-772.
78. Avinash Patil, N. *UHMWPE for Biomedical Applications: Performance and Functionalization* / N. Avinash Patil, J. Njuguna, B. Kandasubramanian, // *European Polymer Journal*. – 2020. – Vol. 125. – P.1-22.
79. Сутягин, В. М. *Общая химическая технология полимеров: учебное пособие* / В. М. Сутягин, А. А. Ляпков; Томский политехнический университет (ТПУ). — Томск: Изд-во ТПУ, 2010. — 208 с.
80. Fisher, E.G. *Extrusion of Plastics* / E.G. Fisher, John Wiley & Sons, 1976. – 344 p.
81. Кондратюк, А.А. Особенности изменения удельной теплоемкости наполненных композитов / А.А. Кондратюк, А.А. Клопотов, А.Н. Муленков, А.И. Зиганшин, Е.А. Васендина // *Известия высших учебных заведений. Физика*. - 2012. – Т.55, №: 5-2. - С. 151-155.
82. Waddon, A.J. *A temperature window of extrudability and reduced flow resistance in high-molecular-weight polyethylene; Interpretation in terms of flow-induced mobile hexagonal phase* / A.J. Waddon, A. Keller // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1990. – Vol. 28. – P. 1063–1073.
83. Kolnaar, J.W.H. *A temperature window of reduced flow resistance in polyethylene with implications for melt flow rheology: 3. Implications for flow instabilities and extrudate distortion* / J.W.H. Kolnaar, A. Keller // *Polymer*. – 1997. – Vol. 38. – P. 1817–1833.
84. Fang, L.M. *Temperature window effect and its application in extrusion of ultrahigh molecular weight polyethylene* / L.M. Fang, P. Gao, X.W. Cao // *Express Polymer Letters*. – 2011. – Vol. 5(8). – P. 674–684.

85. *Spalding, M.A. Handbook of Industrial Polyethylene and Technology: Single-Screw Extrusion of Polyethylene Resins / M.A. Spalding, A. M. Chatterjee, Scrivener Publishing, 2017. – P. 337–356.*
86. *Wilczyński, K. Fundamentals of Global Modeling for Polymer Extrusion / K. Wilczyński, A. Nastaj, A. Lewandowski, K.J. Wilczyński, K. Buziak // Polymers. – 2019. – Vol. 11(12). – P. 1-34.*
87. Панов, Ю.Т. Современные методы переработки полимерных материалов. Экструзия. Литье под давлением : учеб. пособие / Ю.Т. Панов, Л.А. Чиждова, Е.В. Ермолаева; Владим. гос. ун-т имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых. – Владимир: Изд-во ВлГУ, 2013. – 128 с.
88. *Cox, W.R. Correlation of dynamic and steady flow viscosities / W.R. Cox, E.H. Merz // Journal of Polymer Science. – 1958. - Vol. 28. - P. 619-622.*
89. Скульский, О.И. Особенности экструзионной переработки сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Эксперимент и теория / О.И. Скульский, Е.В. Славнов / Инженерно-физический журнал. - 2018. - Т. 91, № 2. - С. 584-594.
90. *Lim, K.L.K. High-density polyethylene/ultrahigh-molecular-weight polyethylene blends. I. The processing, thermal, and mechanical properties / K.L.K. Lim, Z.A. Mohd Ishak, U.S. Ishiaku, A.M.Y. Fuad, A.H. Yusof, T. Czigany, B. Pukanszky, D.S. Ogunniyi // Journal of Applied Polymer Science. – 2005. – Vol. 97(1). – P. 413–425.*
91. *Li, Y. Rheological and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene/high density polyethylene/polyethylene glycol blends / Y. Li, H. He, Y. Ma, Y. Geng, J. Tan, // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. – 2018. – Vol. 2. – P. 51-60.*
92. *Chen, J. Continuous extrusion and tensile strength of self-reinforced HDPE/UHMWPE sheet / J. Chen, W. Yang, G. Yu, M. Wang, H. Ni, K. Shen // Journal of Materials Processing Technology. – 2008. – Vol. 202(1-3). – P. 165–169.*

93. Liu, L. *Influence of interfacial condition on rheological instability behavior of UHMWPE/HDPE/nano-SiO₂ blends in capillary extrusion* / L. Liu, F. Wang, P. Xue, S. Wang // *Rheologica Acta*. – 2019. – Vol. 58. – P. 183-192.

94. Ушакова, Т.М. Полимер-полимерные композиции на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полиэтилена высокой плотности: синтез, морфология, свойства / Т.М. Ушакова, Е.Е. Старчак, С.С. Гостев, В.Г. Гринев, В.Г. Крашенинников, А.Я. Горенберг, Л.А. Новокшонова // *Химическая физика*. – 2020. - Т. 39, № 5. - С. 66–71.

95. Zhai, W. *Segregated conductive CNTs/HDPE/UHMWPE composites fabricated by plunger type injection molding* / W. Zhai, R. Sun, H. Sun, M. Ren, K. Dai, G. Zheng, C. Liu, C. Shen // *Materials Letters*. – 2018. - Vol. 229. – P. 13–16.

96. Diop, M.F. *Well-mixed blends of HDPE and ultrahigh molecular weight polyethylene with major improvements in impact strength achieved via solid-state shear pulverization* / M.F. Diop, W.R. Burghardt, J.M. Torkelson // *Polymer*. – 2014. – Vol. 55, N 19. – P. 4948-4958.

97. Brunner, P.J. *Processing-structure-property relationships in solid-state shear pulverization: Parametric study of specific energy* / P.J. Brunner, J.T. Clark, J.M. Torkelson, K. Wakabayashi // *Polymer Engineering & Science*. – 2012. – Vol. 52, N 7. – P. 1555-1564.

98. Rocha, L.F.M. *Effect of Carbon Fillers in Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Matrix Prepared by Twin-Screw Extrusion* / L.F.M. Rocha, S.B. Cordeiro, L.C. Ferreira, F.J.H. Ramos, M.F. Marques // *Materials Sciences and Applications*. – 2016. - Vol. 7. - P. - 863-880.

99. Guo, Z. *Study on Preparation of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Pipe of Good Thermal-Mechanical Properties Modified with Organo-Montmorillonite by Screw Extrusion* / Z. Guo, R. Xu, P. Xue // *Materials*. – 2020. – Vol. 13. - P. 1-15.

100. Xie, M. *Morphology and mechanical properties of injection-molded ultrahigh molecular weight polyethylene/polypropylene blends and comparison with*

compression molding / M. Xie, J. Chen, H. Li. // Journal of applied polymer science. – 2009. – Vol. 111(2). – P. 890-898.

101. Mourad, A.-H.I. *Thermo-mechanical characteristics of thermally aged polyethylene/polypropylene blends / A.-H.I. Mourad // Materials and Design. – 2010. – Vol. 31(2). - P. - 918-929.*

102. Liu, G. *Study on processing of ultrahigh molecular weight polyethylene/polypropylene blends / G. Liu, Y. Chen, H. Li // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – Vol. 94(3). - P. 977–985.*

103. Wang, X. *Synchronous toughening and reinforcing of polypropylene with ultrahigh-molecular-weight polyethylene via melt blending: Mechanical properties, morphology, and rheology / X. Wang, H. Li, R. Jin // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Vol. 100(5). – P. 3498–3509.*

104. Kuram, E. *Recyclability of Polyethylene/Polypropylene Binary Blends and Enhancement of Their Mechanical Properties by Reinforcement with Glass Fiber / E. Kuram, Z.M. Sahin, B. Ozcelik, F. Yilmaz, M.M. Medar // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2014. – Vol. 53(10). – P. 1035–1046.*

105. Zhang, X. *Effect of OMMT on microstructure, crystallisation and rheological behaviour of UHMWPE/PP nanocomposites under elongation flow / X. Zhang, Y. Tan, Y. Li, G. Zhang // Plastics, Rubber and Composites. – 2018. – Vol. 47(7). – P. 315–323.*

106. Liu, G. *Extrusion of ultrahigh molecular weight polyethylene under ultrasonic vibration field / G. Liu, H. Li // Journal of applied polymer science. – 2003. - Vol. 89(10). – P. 2628-2632.*

107. Avila-Orta, C.A. *Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene within the oriented scaffold of noncrystalline ultrahigh molecular weight polyethylene / C.A. Avila-Orta, C. Burger, R. Somani, L. Yang, G. Marom, F.J. Medellin-Rodriguez, B.S. Hsiao // Polymer. – 2005. – Vol. 46(20). – P. 8859–8871.*

108. Xin, C. *Crystallization behavior and foaming properties of polypropylene containing ultra-high molecular weight polyethylene under supercritical carbondioxide*

/ C. Xin, Y. He, Q. Li, Y. Huang, B. Yan, X. Wang // *Journal of applied polymer science*. – 2011. - Vol. 119(3). – P. 1275-1286.

109. Lee, E.M. *Rheological properties of UHMWPE/iPP blends* / E.M. Lee, Y.S. Oh, H.S. Ha, B.K. Kim // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2009. – Vol. 20(12). – P. 1121–1126.

110. Lee, E.M. *Mechanical, Thermal, and Surface Properties of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene/Polypropylene Blends* / E.M. Lee, H.M. Jeong, B.K. Kim // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. – 2010. – Vol. 49(5). – P. 854–863.

111. Xie, M. *Viscosity reduction and disentanglement in ultrahigh molecular weight polyethylene melt: Effect of blending with polypropylene and poly (ethylene glycol)* / M. Xie, H. Li. // *European polymer journal*. – 2007. – Vol. 43(8). – P. 3480-3487.

112. Ahmad, M. *Thermal and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene/high-density polyethylene/polyethylene glycol blends* / M. Ahmad, M.U. Wahit, M.R.A. Kadir, K.Z.M. Dahlan, M. Jawaid // *Journal of Polymer Engineering*. – 2013. – Vol. 33(7). – P. 599- 614.

113. Xie, M. *Mechanical properties of an ultrahigh-molecular-weight polyethylene/polypropylene blend containing poly (ethylene glycol) additives* / M. Xie, H. Li. // *Journal of applied polymer science*. -2008. – Vol. 108(5). – P. 3148-3153.

114. Gai, J.G. *Dissipative particle dynamics study on the phase morphologies of the ultrahigh molecular weight polyethylene/polypropylene/poly(ethylene glycol) blends* / J.G. Gai, H.L. Li, C. Schrauwen, G.H. Hu // *Polymer*. – 2009. - Vol. 50(1). – P. 336–346.

115. Xie, M. *Influence of poly(ethylene glycol)-containing additives on the sliding wear of ultrahigh molecular weight polyethylene/polypropylene blend* / M. Xie, J. Chen, H. Li, M. Li // *Wear*. – 2010. – Vol. 268(5-6). – P. 730–736.

116. Ahmad, M. *Mechanical, Rheological, and Bioactivity Properties of Ultra High-Molecular-Weight Polyethylene Bioactive Composites Containing Polyethylene Glycol and Hydroxyapatite* / M. Ahmad, M.U. Wahit, M.R. Abdul Kadir, K.Z. Mohd Dahlan // *The Scientific World Journal*. – 2012. – P. 1–13.

117. Fang, L. HA/UHMWPE nanocomposite produced by twin-screw extrusion / L. Fang, Y. Leng, P. Gao // *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*. -2005. – Vol. 20. – P. 175-177.
118. Oral, E. An antioxidant stabilized, chemically cross-linked UHMWPE with superior toughness / E. Oral, K.K. Wannomae, D.A. Bichara, B. Micheli, B.N. Doshi, C. O'Brien, G.P. Nielsen, O.K. Muratoglu // *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. – 2018. – Vol. 107. – P. 1945-1952.
119. Liu, S. Crystallization and microporous membrane properties of ultrahigh molecular weight polyethylene with dibenzylidene sorbitol / S. Liu, B. Zhao, D. He // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2014. – Vol. 131(17). - P. 1-8.
120. Song, C. Effect of energy input on the UHMWPE fabricating process by selective laser sintering / C. Song, A. Huang, Y. Yang, Z. Xiao, J. Yu // *Rapid Prototyping Journal*. – 2017. – Vol. 23. – P. 1069-1078.
121. Wahab, M.S. Laser Sintering Characteristic of Biomaterial UHMWPE for Additive Manufacturing Process / M.S. Wahab, S.I.H.S. Ja'afar, M.S. Ramli, K.N. Talib, M.N. Hamid // *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*. – 2014. – Vol. 8(24). – P. 385-391.
122. Скопинцев, И.В. Теоретические основы производства полых раздувных изделий из ориентированных экструзионных заготовок / И.В. Скопинцев, Б.В. Бердышев, Н.И. Басов, В.К. Скуратов // *Пластические массы*. - 1991. - №6. - С.43-45.
123. Panin, S.V., *Quality of polymeric tribocompound powders and its influence on microstructure and mechanical/tribological behavior of 3D manufactured parts* / S.V. Panin, L.A. Kornienko, D.G. Buslovich, Y.V. Dontsov, B.A. Lyukshin, S.A. Bochkareva, V.O. Aleksenko, S.V. Shilko // *Structure and Properties of Additive Manufactured Polymer Components*. - 2020. - P. 221–252.
124. Bochkareva, S.A. *Development of a wear-resistant extrudable composite material based on an ultrahighmolecular polyethylene with predetermined properties* / S.A. Bochkareva, N.Yu. Grishaeva, D.G Buslovich, L.A. Kornienko, B.A. Lyukshin, S.V.

Panin, I.L. Panov, Yu.V. Dontsov // Mechanics of Composite Materials. – 2020. – Vol. 56. – № 1. – P. 15-26.

125. *Krasnov, A.P. Friction and Wear of super high molecular polyethylene treated with supercritical carbon dioxide / A.P. Krasnov, N.V. Tokareva, V.K. Popov, V.V. Kireev, S. Howdl, K. Morley, I.I. Dubovik // Journal of Friction and Wear. - 2003. - T. 24, № 4. – P. 429-435.*

126. *Liu, G. A Study on Sliding Wear of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene/Polypropylene Blends / G. Liu, M. Xiang, H. Li // Polymer Engineering and Science. – 2004. – Vol. 44. – P. 197–208.*

127. Арзамасцева, С.В. Эффективность использования методов математического моделирования в решении задач оптимизации композиционных материалов / С.В. Арзамасцева // Пластические массы. – 2011.– № 56. – С. 36-40.

128. *Bahadur, R. Characterization, modeling, and optimization of polymer composite pin fins // Blues Kids of Amer, 2011. – 276 p.*

129. Гайдадин, А.Н., Ефремова С.А., Нистратов А.В. Методы оптимизации в технологической практике // ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – 16 с.

130. Анохина, Н.Ю. Компьютерное конструирование наполненной полимерной композиции с требуемыми деформационно-прочностными свойствами / Н.Ю. Анохина, Н.Ю. Матолыгина, Б.А. Люкшин, П.А. Люкшин // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2009. – Т. 15, № 4. – С. 600-609.

131. Бочкарева, С.А. Получение заданных эффективных механических, теплофизических и электрических характеристик композиционных дисперсно-наполненных материалов / С.А. Бочкарева, Н.Ю. Гришаева, Б.А. Люкшин, П.А. Люкшин, Н.Ю. Матолыгина, И.Л. Панов // Перспективные материалы. – 2017. – № 5. – С. 5-18.

132. Люкшин, Б.А., Шилько С.В., Панин С.В., и др. Дисперсно-наполненные полимерные композиты технического и медицинского назначения// Новосибирск: Изд-во СО РАН Наука, 2017, - 311 с. ISBN978-5-7692-1546-9.

133. Wang, Y. *Friction and wear characteristics of ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) composites containing glass fibers and carbon fibers under dry and water-lubricated conditions* / Y. Wang, Z. Yin, H. Li, G. Gao, X. Zhang // *Wear*. – 2017. – Vol. 380. – P. 42–51.
134. Satapathy, S. *Short Glass Fiber Filled Waste Plastic (PE) Composites: Studies on Thermal and Mechanical Properties* / S. Satapathy, J. Jose, A. Nag, G.B. Nando // *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*. – 2008. – Vol. 24(3). – P. 199–218.
135. AlMaadeed, M.A. *Effect of chain structure on the properties of Glass fibre/polyethylene composites* / M.A. AlMaadeed, M. Ouederni, P. Noorunnisa Khanam // *Materials and Design*. – 2013. – Vol. 47. – P. 725–730.
136. Alqaflah, A.M. *Preparation and characterization of glass fiber-reinforced polyethylene terephthalate/linear low density polyethylene (GF-PET/LLDPE) composites* / A.M. Alqaflah, M.L. Alotaibi, J.N. Aldossery, M.S. Alghamdi, F.D. Alsewailem // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2017. – Vol. 29(1). – P. 52–60.
137. Lins, S.A.B. *Mechanical and thermal properties of high-density polyethylene/alumina/glass fiber hybrid composites* / S.A.B. Lins, M.C.G. Rocha, J.R.M. d' Almeida // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. – 2019. – Vol. 32 (11). – P. 1-16.
138. Tselios, C. *Glass-fiber reinforcement of in situ compatibilized polypropylene/polyethylene blends* / C. Tselios, D. Bikiaris, P. Savidis, C. Panayiotou, A. Larena // *Journal of Materials Science*. – 1999. – Vol. 34(2). – P. 385–394.
139. Panin, S.V. *Effect of Adhesion on Mechanical and Tribological Properties of Glass Fiber Composites, Based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Powders with Various Initial Particle Sizes* / S.V. Panin, L.A. Kornienko, Q. Huang, D.G. Buslovich, S.A. Bochkareva, V.O. Alexenko, I.L. Panov, F. Berto // *Materials*. – 2020. - Vol. 13, №. 3. - P. 1602.
140. Fabris, F.W. *Improving the properties of LDPE/glass fiber composites with silanized-LDPE* / F.W. Fabris, N.S.M. Cardozo, R.S. Mauler, S.M.B. Nachtigall // *Polymer Composites*. – 2009. – Vol. 30(7). – P. 872–879.

141. *Chen, S. Fabrication of Polyimide-Modified UHMWPE Composites and Enhancement Effect on Tribological Properties / S. Chen, J. Li, Y. Jin, J. Xiao, T. Khosla, M. Hua, D. Jia, H. Duan // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2017. – Vol. 57 (7). – P. 700-707.*
142. *Xing, J. Morphology and properties of polyphenylene sulfide (PPS)/ polyvinylidene fluoride (PVDF) polymer alloys by melt blending / J. Xing, Q.-Q. Ni, B. Deng, Q. Liu // Composites Science and Technology. – 2016. – Vol. 134. – P. 184-190.*
143. *Cheng, B. Phase morphology and tribological properties of PI/UHMWPE blend composites / B.Cheng, H. Duan, S. Chen, H. Shang, J. Li, T. Shao // Polymer. – 2020. – Vol. 202. – P. 122658.*
144. *Chen, S. A molecular modeling study for miscibility of polyimide/polythene mixing systems with/without compatibilizer / S. Chen, J. Li, L. Wei, Y. Jin, T. Khosla, J. Xiao, B. Cheng, H. Duan // Journal of Polymer Engineering. – 2018. – Vol. 38(9). – P. 891-898.*
145. *UHMW Guide Rail Shields, Catalog of Misumi Group Inc. [Электронный ресурс]. – 2021. Режим доступа: <https://uk.misumi-ec.com/vona2/detail/110300140370/#> (дата обращения 19 февраля 2021).*
146. *UHMWPE Guide Rail Upе Linear Guide, Guangzhou Engineering Plastics Industries (Group) Co. [Электронный ресурс]. – 2021. Режим доступа: https://www.gzenqi.com/plastic-guide/uhmwpe_linear_guide_rail.html (дата обращения 19 февраля 2021).*
147. *Polyslick UHMW, Catalog of Polymer Industries. [Электронный ресурс]. – 2021. Режим доступа: <http://polymerindustries.com/wp/uhmwpe> (дата обращения 19 февраля 2021).*
148. *Machined UHMW Parts, Catalog of Tangyin Dingyuan Engineering Plastics Co., Ltd. [Электронный ресурс]. – 2021. Режим доступа: <http://www.dyuhmw.com/uhmw-polyethylene/> (дата обращения 19 февраля 2021).*
149. *Polystone® M natural (PE-UHMW/PE1000), Catalog of Röchling Engineering Plastics. [Электронный ресурс]. – 2021. Режим доступа:*

<https://www.roechling-industrial.com/materials/thermoplastics/detail/polystone-m-natural-72> (дата обращения 19 февраля 2021).

150. *Werkstoff'S'® PE 1000 'S Catalog of Murtfeldt Kunststoffe GmbH & Co.* [Электронный ресурс]. – 2021. Режим доступа: <https://www.murtfeldt.de/produkte/kunststoffe/werkstoff-s-gruppe/original-werkstoff-s-gruen-natur/> (дата обращения 19 февраля 2021).

Приложение А

Патент на изобретение «Экструдруемый антифрикционный композит на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2674019

Экструдруемый антифрикционный композит на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) (RU)*

Авторы: *Панин Сергей Викторович (RU), Корниенко Людмила Александровна (RU), Иванова Лариса Рюриковна (RU), Алексенко Владислав Олегович (RU), Буслович Дмитрий Геннадьевич (RU)*

Заявка № 2017146036

Приоритет изобретения 27 декабря 2017 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 04 декабря 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 27 декабря 2037 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

И.П. Ивлиев

Приложение Б

Акт использования результатов диссертационной работы в практической работе ООО «НИОСТ»

УТВЕРЖДАЮ:

Исполнительный директор

ООО «НИОСТ»

О.Е. Хованская

« 08 » 12 2021 г.



АКТ

о внедрении (использовании) результатов
кандидатской диссертационной работы Буслевича Д.Г.
«Разработка экструдруемых износостойких СВМПЭ
композитов для переработки методом шнековой экструзии»

Настоящим актом подтверждается, что результаты исследований Буслевича Д.Г. в части подбора параметров технологических режимов изготовления образцов на основе СВМПЭ методом горячего прессования использованы в практической работе ООО «НИОСТ» (Научный центр по химическим технологиям Компании СИБУР). В частности, результаты были использованы при выполнении НИР по теме: «Исследования по определению механических свойств при растяжении, ударной вязкости по Шарпи и абразивной износостойкости СВМПЭ» (название темы № гос. регистрации УДК 678.5, Инв. номер 070/20).

Председатель комиссии

Директор, Дирекция Технология

А.Ф. Хусаинов

Члены комиссии:

Главный эксперт, Центр Инжиниринг

О.Л. Аркатов

Эксперт, Центр Инжиниринг

А.В. Мелинг



Приложение В

Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе

TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY  ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по образовательной
деятельности ТПУ


М.А. Соловьев
«14» 12 2021 г.



Акт

о внедрении результатов кандидатской диссертации

Бусловича Дмитрия Геннадьевича

в учебный процесс ТПУ

Настоящим подтверждаем, что результаты диссертации Бусловича Дмитрия Геннадьевича «Разработка экструдированных износостойких СВМПЭ композитов для переработки методом шнековой экструзии», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки), используются в учебном процессе в Отделении материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета при подготовке образовательной дисциплины «Современные проблемы наук о материалах и процессах» для магистров по направлению 22.04.01 – Материаловедение и технологии материалов.

Директор Инженерной школы
новых производственных технологий



К.К. Манабаев

Заведующий кафедрой - руководитель
отделения на правах кафедры
отделения материаловедения Инженерной школы
новых производственных технологий



В.А. Клименов