

УДК 621.762

UDC 621.762

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО  
ПОЛИЭТИЛЕНА В  
ПОЛИМЕРЭЛАСТОМЕРНОМ КОМПОЗИТЕ**

**RESEARCH OF ULTRA HIGH MOLECULAR  
WEIGHT POLYETHYLENE DISTRIBUTION IN  
POLYMERELASTOMER COMPOSITE**

Соколова Марина Дмитриевна  
д.т.н.  
*Институт проблем нефти и газа СО РАН,  
Якутск, Россия, [Marsokol@mail.ru](mailto:Marsokol@mail.ru)*

Sokolova Marina Dmitrievna  
Dr.Sci.Tech.  
*Institute of oil and gas problems SB RAS, Yakutsk,  
Russia, [Marsokol@mail.ru](mailto:Marsokol@mail.ru)*

Дьяконов Афанасий Алексеевич  
*Северо-Восточный федеральный университет им.  
М.К. Аммосова, Якутск, Россия,  
[afonya71185@mail.ru](mailto:afonya71185@mail.ru)*

Dyakonov Afanasiy Alekseevich  
*North-Eastern federal university named after M.K.  
Ammosova, Yakutsk, Russia, [afonya71185@mail.ru](mailto:afonya71185@mail.ru)*

Шадринов Николай Викторович  
к.т.н.  
*Институт проблем нефти и газа СО РАН,  
Якутск, Россия, [Nshadrinoff@yandex.ru](mailto:Nshadrinoff@yandex.ru)*

Shadrinov Nikolai Viktorovich  
Cand.Tech.Sci.  
*Institute of oil and gas problems SB RAS, Yakutsk,  
Russia, [Nshadrinoff@yandex.ru](mailto:Nshadrinoff@yandex.ru)*

В работе представлено исследование распределения полиэтилена при изготовлении композитов на основе бутадиен-нитрильного каучука и сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Установлено повышенное содержание полиэтилена на поверхности образцов и изделий, что обуславливает поверхностный эффект модификации и улучшение агрессивности и износостойкости

The research of distribution of polyethylene in production of composites on a basis of butadiene - nitrile rubber and ultra high molecular weight polyethylene is presented in this work. The raised content of polyethylene on the surfaces of samples and products that causes surface effect of modifying and improvement of aggressiveproof property and wears resistance is established

Ключевые слова: КОМПОЗИТ, БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫЙ КАУЧУК, СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН, МОРОЗОСТОЙКОСТЬ, АГРЕССИВОСТОЙКОСТЬ, ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ

Keywords: COMPOSITE, BUTADIEN-NITRILE RUBBER, ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE, FROST RESISTANCE, AGGRESSIVEPROOF PROPERTY, WEAR RESISTANCE

## **Введение**

На основе смесей полимеров, в частности бутадиен-нитрильного каучука и композиций сверхвысокомолекулярного полиэтилена разработаны перспективные материалы, из которых изготавливаются морозостойкие уплотнения для техники, эксплуатируемой в суровых климатических условиях [1-3]. Успешное внедрение разработок осуществлено на ведущих промышленных предприятиях Республики Саха (Якутия). При разработке полимерэластомерных композитов выявлено комплексное улучшение свойств смесевых композитов за счет совместного проявления поверхностного и структурного эффектов модификации.

Структурный эффект модификации заключается в образовании развитого переходного слоя на границе раздела фаз каучук – СВМПЭ [4], что обеспечивает повышенную гибкость макромолекул в этой зоне и за счет этого более быстрое протекание релаксационных процессов при нагрузке и деформации материала, а также улучшение свойств, при пониженных температурах [5]. Поверхностный эффект модификации заключается в образовании защитной пленки СВМПЭ на поверхности композита. Предполагается, что именно за счет того, что СВМПЭ обладает более высокими триботехническими и агрессивностойкими характеристиками, наличие поверхностной пленки, приводит к улучшению износостойкости в различных рабочих средах.

В работе представлены результаты исследования распределения СВМПЭ в эластомерной матрице. Особое внимание уделено исследованию поверхностного слоя на образцах полимерэластомерных композитов.

### **Экспериментальная часть**

В результате модификации резины на основе бутадиен-нитрильного каучука сверхвысокомолекулярным полиэтиленом получены полимерэластомерные композиты, обладающие улучшенными значениями физико-механических показателей, наряду с улучшением таких важных свойств как агрессивностойкость, износостойкость и морозостойкость (табл.1). При изготовлении композитов, в качестве компатибилизатора, улучшающего смешиваемость представленных полимеров, использована шпинель магния. Изучение влияния компатибилизаторов, а также технология изготовления полимерэластомерных образцов представлены в работах [3, 6-7].

Таблица 1 - Свойства полимерэластомерных композитов

Материал	$f_{100}$ , МПа	$f_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	Q, среда И-50А, %	$\Delta V$ , см <sup>3</sup>	$K_m$ -45° С
В-14	4,7	11,6	215	5,27	0,218	0,644
В-14+10%СВМПЭ	7,0	10,3	180	2,93	0,186	0,564
В-14+10%СВМПЭ+ 0,05шпинель Mg	7,5	12,1	223	2,18	0,165	0,718

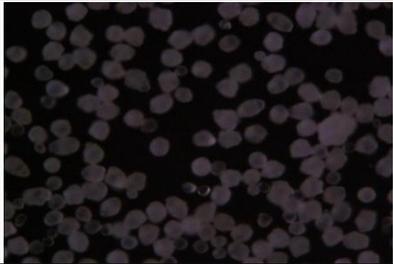
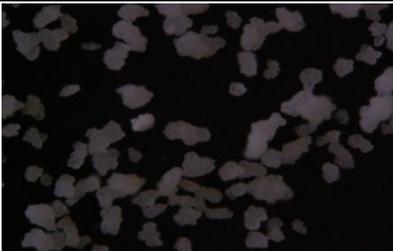
$f_{100}$ , МПа – условное напряжение при 100% удлинении;  $f_p$ , МПа – условная прочность;  $\epsilon_p$ , %- относительное удлинение;  $\Delta Q$ , %- степень набухания;  $\Delta V$ , см<sup>3</sup> – объемный износ  $K_m$  -45° С- коэффициент морозостойкости.

Полимерэластомерные материалы представляют собой гетерогенную систему, где матрицей является резиновая смесь на основе бутадиен-нитрильного каучука, в которой распределены частицы СВМПЭ. Безусловно, одним из основополагающих факторов является распределение частиц СВМПЭ в эластомере, требующее тщательного изучения.

Исследование распределения СВМПЭ в эластомерной матрице проводилось с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6460 (LV) (Jeol, Япония) с гарантированным разрешением 2Å. Применяли ускоряющее напряжение 80кV. Приготовленные сколы образцов охлаждали жидким азотом в течение 5 минут и затем механически раскалывали. На поверхность полученных сколов наносили пленку углерода толщиной 100-200 Å термическим напылением [8].

Для более детального изучения миграции СВМПЭ на поверхность полимерэластомерного композита исследованы порошки СВМПЭ со средневязкостными молекулярными массами 2.6, 3.9 и 8.6 миллионов г/моль (табл.2).

Таблица 2 - Формы и размеры частиц СВМПЭ

Название	Вид частиц	Среднее значение, мкм.	Min, мкм	Max, мкм
СВМПЭ-2,6 млн		53,15	3,86	75,50
СВМПЭ-3,9 млн.		78,27	35,30	104,00
СВМПЭ-8,9 млн.		147,29	35,40	219,00

Распределение СВМПЭ по толщине образцов в зависимости от средней молекулярной массы СВМПЭ изучено методом оптической микроскопии на Olympus BX-41 (Япония). На рисунке 1 приведена схема зон исследования образцов.

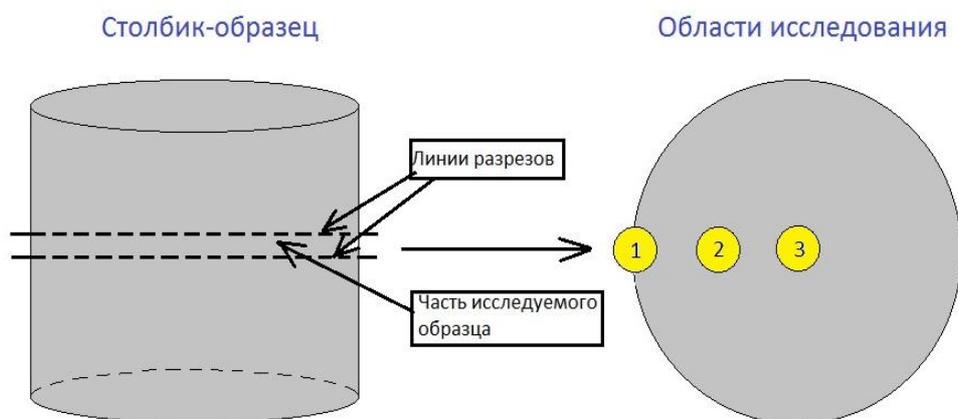


Рисунок 1 - Схема областей исследования распределения частиц СВМПЭ по толщине образцов.

Образцы для исследования изготавливались в виде тонких пластин толщиной 0,5 мм, вырезанных из образцов полимерэластомерных композитов, изготовленных в виде столбиков высотой 15 мм и диаметром 16 мм, с помощью микротомы МС-2 (Россия). Каждый образец рассматривался в режиме отражения в трех областях, количество образцов из одной серии – 3. За результат брались средние значения из трех.

Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'Tra фирмы Thermo Fisher Scientific (Швейцария) с медным анодом, длина волны рентгеновского  $1,54056\text{\AA}$ . Углы сканирования от  $10$  до  $40^\circ$ , с шагом сканирования  $0,02^\circ$ . Первичная обработка данных проводилась по программе WinXRD, соотношение содержания кристаллической фазы полимера и аморфной фазы композита оценивалось по программе Crystallinity.

Исследования надмолекулярной структуры проводили сканирующем электронном микроскопе JSM-6480 LV «JEOL».

### Результаты и их обсуждения

Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии показало, что введение кристаллического полимера в каучуковую матрицу привело к обогащению поверхности образцов кристаллическим полимером СВМПЭ и появлению полиэтиленовой пленки толщиной порядка 70 мкм (рис. 2).

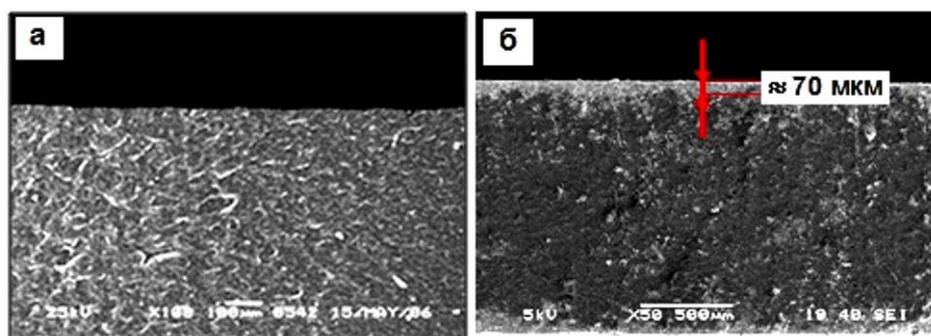


Рисунок 2 - Электронные микрофотографии поверхностных слоев образцов В-14 увеличение  $\times 100$  (а); В-14+10%(СВМПЭ+2% шпинель Mg) увеличение  $\times 50$  (б).

Предполагается, что на поверхность мигрируют частицы СВМПЭ с большим размером (разброс размеров частиц по данным гранулометрического анализа составляет от 10 до 300 мкм), обладающие низким по сравнению с более мелкими частицами поверхностным натяжением, и частицы СВМПЭ, находящиеся в приповерхностном слое.

Кроме того, за счет большой длины макромолекул снижается способность к кристаллообразованию и появляется большое количество проходных макромолекул, которые соединяют кристаллы СВМПЭ и образуют сетчатую структуру в материале (рис. 3). Именно это является причиной того, что СВМПЭ не переходит в вязко-текучее состояние при повышении температуры. При вулканизации частицы СВМПЭ не плавятся, а сохраняют свою конфигурацию, вследствие чего на поверхность мигрируют частицы СВМПЭ, т.к. активная миграция на поверхность отдельных макромолекул маловероятна, но возможна миграция низкомолекулярных линейных макромолекул, которые обладают повышенной подвижностью по сравнению с высокомолекулярными молекулами и макромолекулами с разветвленной структурой.

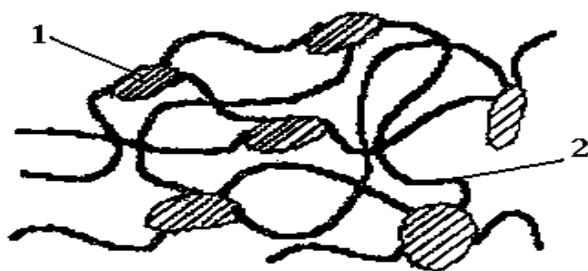


Рисунок 3 - Структура СВМПЭ (1 - кристаллические образования; 2 – проходные макромолекулы)

На рисунке 4 представлены данные исследования распределения частиц СВМПЭ в полимерэластомерном образце методом оптической

микроскопии полимерэластомерных образцов с СВМПЭ со средневязкостной молекулярной массой 3,9 млн.



Рисунок 4 - Распределение частиц СВМПЭ (Мм 3,9 млн). в эластомерной матрице.

В таблице 3 приведены результаты анализа распределения СВМПЭ со средневязкостной молекулярной массой 2.6, 3.9 и 8.9 по областям полимерэластомерного композита.

Таблица 3 - Распределение частиц СВМПЭ в эластомерной матрице

Средневязк. молекулярная масса СВМПЭ	1 область	2 область	3 область	Средние значения в 3 областях
СВМПЭ-2,6 млн.	60,34	51,13	42,97	51,48
СВМПЭ-3,9 млн.	43,01	36,53	33,88	37,81
СВМПЭ-8,9 млн.	75,00	58,25	37,35	56,87

Видно, что размеры частиц в полимерэластомерных образцах меньше, чем в порошке (табл. 2). Это можно объяснить тем, что температуры вулканизации (155°C) несколько выше температуры плавления СВМПЭ (145°C-150°C), поэтому в процессе изготовления образцов происходит частичное плавление СВМПЭ, что приводит к уменьшению размеров его частиц. Видно, что наибольшему плавлению подвергаются частицы СВМПЭ с Мм 8,9 млн. Размер частиц СВМПЭ в эластомерной матрице повышается от середины образца к его поверхности. Так разница по зонам составляет 18-20 мкм. Предполагается, что при вулканизации частицы менее плотного СВМПЭ в условиях

объемного сжатия мигрируют на поверхность и способствуют образованию полиэтиленовой пленки на поверхности.

Исследование фазовой структуры полимерэластомерных материалов проведенное на рентгеновском дифрактометре, также подтверждает факт повышения содержания СВМПЭ на поверхности (табл. 4). СВМПЭ сохраняет свою кристаллическую структуру в эластомерной матрице, о чем свидетельствует отсутствие сдвигов характерных для него пиков кристалличности ( $2\theta$ : 21-22°, около 24°) (рис. 5).

Таблица 4 - Зависимость степени кристалличности полимерэластомерных композитов от средневязкостной молекулярной массы СВМПЭ ( $M_{\mu}$ )

$M_{\mu}$	Степень кристалличности, %	
	Внутри образца	Поверхность образца
2,6 млн.	5,06	5,76
3,9 млн	4,51	4,64
8,9 млн.	4,04	5,31

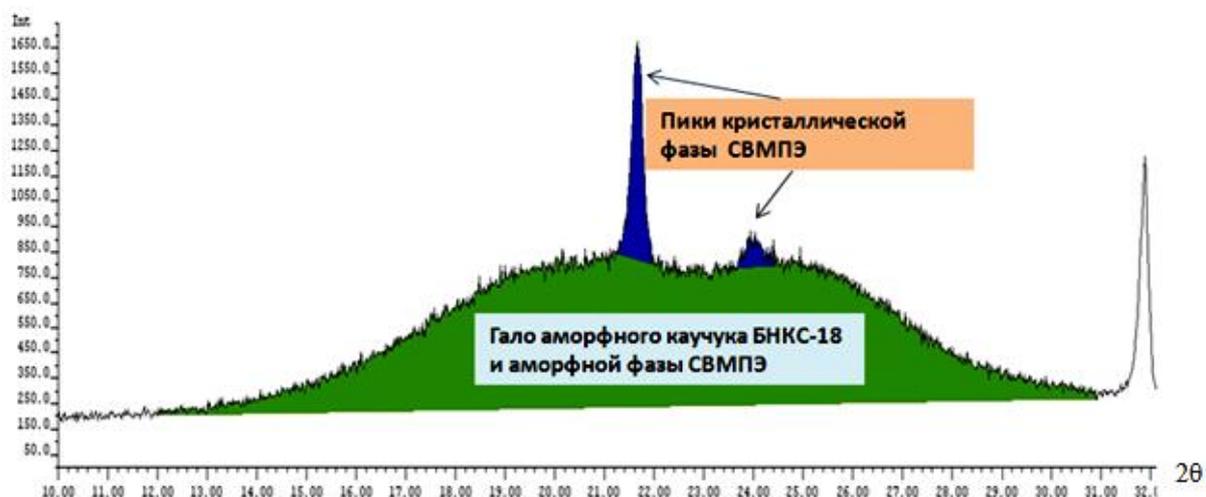


Рис. 5. Дифрактограмма полимерэластомерного композита.

Более высокая степень кристалличности СВМПЭ на поверхности объясняется тем, что, во-первых, внутри образца макромолекулы СВМПЭ претерпевают более значительные стерические затруднения, во-вторых, на

частицах СВМПЭ имеется некоторое количество наночастиц, играющих роль зародышеобразователей кристаллизации.

Таким образом, поверхностный слой в полимерэластомерном композите образуется за счет миграции частиц СВМПЭ на поверхность. Повышенная концентрация СВМПЭ на поверхности полимерэластомерных изделий приводит к улучшению работоспособности материала в условиях трения и действия агрессивных свойств, т.к. СВМПЭ имеет по сравнению с эластомером лучшие антифрикционные и агрессивостойкие характеристики.

#### Список литературы

1. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. с. 304.
2. Соколова М.Д., Давыдова М.Л., Шадрин Н.В. Морозостойкие композиты на основе бутадиен-нитрильного каучука, сверхвысокомолекулярного полиэтилена и природного цеолита // Материаловедение. 2010г. №5. С.40-45.
3. Соколова М.Д., Давыдова М.Л., Шадрин Н.В., Морова Л.Я. Разработка эластомерных нанокompозитов уплотнительного назначения для техники Севера // Известия Самарского научного центра РАН. 2011. Т.4. №3. С. 397-401.
4. Соколова М.Д., Шадрин Н.В., Давыдова М.Л., Сафронов А.Ф. Исследование межфазного взаимодействия в полимерэластомерных композициях методом атомно-силовой микроскопии // Инженерный вестник Дона. [Электронный ресурс]. 2010. №4. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/latest/n4y2010/page/2>
5. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка. 1980. С.260.
6. Соколова М.Д., Шадрин Н.В., Давыдова М.Л., Христофорова А.А., Попов С.Н., Морова Л.Я. Резиновая смесь модифицированная композицией сверхвысокомолекулярного полиэтилена и нанопшенили магния // Патент РФ №2425851, опубл. 10.08.2011, Бюл. № 22
7. Соколова М.Д., Давыдова М.Л., Шадрин Н.В. Технологические приемы, обеспечивающие повышенную структурную активность цеолита в полимерэластомерных композициях // Каучук и резина. 2010. №6. С. 16-20
8. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский анализ. Перевод с английского языка. -М.: Мир, 1984, Книга 1, -С. 21-97.

#### References

1. Kuleznev V.N. Smesi polimerov. M.: Himija, 1980. s. 304.
2. Sokolova M.D., Davydova M.L., Shadrinov N.V. Morozostojkie kompozity na osnove butadien-nitril'nogo kauchuka, sverhvysokomolekuljarnogo polijetilena i prirodno go ceolita // Materialovedenie. 2010g. №5. S.40-45.
3. Sokolova M.D., Davydova M.L., Shadrinov N.V., Morova L.Ja. Razrabotka jelastomernyh nanokompозитov uplotnitel'nogo naznachenija dlja tehnik Severa // Izvestija Samarskogo nauchno go centra RAN. 2011. T.4. №3. S. 397-401.

4. Sokolova M.D., Shadrinov N.V., Davydova M.L., Safronov A.F. Issledovanie mezhfaznogo vzaimodejstviya v polimerjelastomernyh kompozicijah metodom atomno-silovoj mikroskopii// Inzhenernyj vestnik Dona. [Elektronnyj resurs]. 2010. №4. –Rezhim dostupa: <http://www.ivdon.ru/magazine/latest/n4y2010/page/2>

5. Lipatov Ju.S. Mezhfaznye javlenija v polimerah. Kiev: Naukova dumka. 1980. S.260.

6. Sokolova M.D., Shadrinov N.V., Davydova M.L., Hristoforova A.A., Popov S.N., Morova L.Ja. Rezinovaja smes' modificirovannaja kompoziciej sverhvyssokomolekuljarnogo polijetilena i nanoshpineli magnija // Patent RF №2425851, opubl. 10.08.2011, Bjul. № 22

7. Sokolova M.D., Davydova M.L., Shadrinov N.V. Tehnologicheskie priemy, obespechivajushhie povyshennuju strukturnuju aktivnost' ceolita v polimerjelastomernyh kompozicijah // Kauchuk i rezina. 2010. №6. S. 16-20

8. Gouldstejn Dzh., N'juberi D., Jechlin P., Dzhoj D., Fiori Ch., Lifshin Je. Rastrovaja jelektronnaja mikroskopija i rentgenovskij analiz. Pervod s anglijskogo jazyka. -M.: Mir, 1984, Kniga 1, -S. 21-97.