

С. В. Авдейчик¹, В. А. Струк², Е. И. Эйсымонт²¹ООО «Молдер», Гродно, Беларусь²Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ КРИТЕРИЙ ВЫБОРА ДИСПЕРСНЫХ МОДИФИКАТОРОВ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МАТРИЦ**

Проведен анализ факторов, влияющих на эффективность модифицирующего действия дисперсных частиц различного состава, строения и технологии получения в высокомолекулярных матрицах (полимерных, олигомерных и смесевых). Показано, что выбор модификатора целесообразно осуществлять по совокупности критериев, среди которых определяющее значение имеет активность модифицирования на различных уровнях структурной организации.

Рассмотрены физические предпосылки проявления активности дисперсных частиц в процессах модифицирования высокомолекулярных матриц. Показано существование нелинейной функции $S(r) = f(r)$, определяющей зависимость параметров характеристик физических свойств частицы от ее геометрических параметров r . Показана целесообразность использования в качестве модификаторов дисперсных частиц микронного диапазона с развитой морфологией поверхностного слоя, обеспечивающего особое энергетическое состояние. Предложено оценивать параметры морфологии поверхностного слоя дисперсной частицы по критерию L_0 , определяемому из выражения $L_0 = 230 \cdot \theta_D^{-1/2}$, где θ_D – температура Дебая. Разработаны методологические подходы оптимального выбора эффективных модификаторов при создании функциональных композитов.

Показана целесообразность использования для оценки энергетического состояния дисперсных частиц метода спектроскопии термостимулированных токов (ТСТ). На основании спектра ТСТ возможно установление температурного диапазона проявления активного модифицирующего действия частицы модификатора, что позволяет осуществлять обоснованный вид технологического воздействия и его параметров при получении композиционного материала и его переработке в изделие с заданными параметрами эксплуатационных характеристик.

Приведены примеры практических приложений разработанных подходов.

Ключевые слова: дисперсность, энергетический фактор, наносостояние, композиционный материал.

S.V. Avdejchik¹, V.A. Struk², Y.I. Eisymont²¹LLC “Molder”, Grodno, Belarus²Yanka Kupala State University, Grodno, Belarus**ENERGY CRITERION OF SELECTION OF HIGH-MOLECULAR MATRIX DISPERSED MODIFIERS**

The factors influencing effectiveness of modifying action of dispersed particles of different composition, structure and technology in producing high molecular matrix (polymer, oligomer and mixed) were analyzed. It is shown that the selection of the modifier is advisable to carry out on set criteria, including modifying activity at different levels of structural organization, which has a decisive importance.

Physical prerequisites of dispersed particles activity occurrence in the processes of modifying of high-molecular matrix are considered. The existence of a non-linear function $S(r) = f(r)$ defining the parameters of the characteristics of physical properties of particle from its geometrical parameters r is shown. The expediency of use of dispersed particles with developed morphology of their surface layer, which provides a special energy state, as modifiers, is shown. It is proposed to estimate the morphology parameters of the surface layer of dispersed particles of the L_0 criteria to be determined from the expression $L_0 = 230 \cdot \theta_D^{-1/2}$ where θ_D – Debye temperature. Methodological approaches to the optimal choice of effective modifiers while creating functional composites are developed.

The usefulness of the method of thermally stimulated current spectroscopy (TSC) for evaluating the energy state of dispersed particles is shown. Based on the current spectrum it is possible to set the temperature range of occurrence of active modifying action of the modifier particle that allows carrying reasonable kind of the technological impact and its parameters in the preparation of a composite material and its processing into a product with specified operating characteristics.

Examples of practical applications of the developed approaches are made.

Keywords: dispersibility, energy factor, nanostate, composite material.

Введение. В широкой номенклатуре машиностроительных материалов особое место занимают композиционные материалы различного функционального назначения, которые получены модифицированием матричных полимерных, олигомерных и совмещенных связующих целевыми компонентами на основе кремний-, углерод-, металлсодержащих соединений с заданной дисперсностью и формой [1–22].

Действующая в материаловедении полимерных композитов на основе промышленно выпускаемых термопластов парадигма базируется на трех основных подходах управления параметрами структуры:

а) на надмолекулярном уровне путем введения в матричные связующие модификаторов, обеспечивающих преобладающий механизм формирования надмолекулярной структуры заданного типа и геометрических параметров, или использования специальных видов термической обработки изделий, полуфабрикатов или функциональных конструкций [8, 12];

б) на межфазном уровне путем введения в полимерную, олигомерную и смесевую матрицу армирующих компонентов преимущественно волокнистого типа с заданной длиной фрагментов [1–7, 10–22];

в) на межмолекулярном уровне путем формирования трехмерной сшитой структуры под действием высокоэнергетических излучений [19].

Не рассматривая особенности механизмов модифицирующего действия дисперсных частиц различного состава, строения и дисперсности, отметим распространенные критерии их обоснованного выбора:

- 1) распространенность, доступность и стоимость исходных полуфабрикатов;
- 2) технологичность процесса диспергирования при получении стабильного выхода оптимальной размерной фракции;
- 3) технологичность совмещения дисперсных частиц с матричным связующим;
- 4) необходимая активность в процессах модифицирования на молекулярном, надмолекулярном и межфазном уровнях;
- 5) технологическое время релаксации активного состояния;
- 6) экологичность производства и безопасность применения в традиционной технологии композиционных материалов;
- 7) возможность безопасного рециклинга технологически обоснованных отходов производства и амортизированных изделий из композиционных материалов.

Реализация всей совокупности отмеченных критериев в модификаторе конкретного состава для определенного типа композиционного материала, как правило, является труднодостижимой задачей, решение которой зависит от многочисленных факторов, прежде всего от установившихся методологических подходов в региональной или национальной промышленности, обусловленных материальным, кадровым, технологическим, организационным обеспечением действующих производств.

Однако во всех случаях использования модификаторов высокомолекулярных матриц основополагающим критерием их обоснованного выбора является заданная эффективность действия, обуславливающая необходимый технически значимый эффект повышения параметров деформационно-прочностных, триботехнических, теплофизических, адгезионных и других служебных характеристик при минимальных экономических затратах, учитывающих материало-, энергоемкость и кадровое обеспечение процессов производства и целевого потребления.

Очевидным является условие выполнения этого критерия, предполагающее достижение оптимального структурного состояния на заданном уровне организации композиционного материала при конкретном сочетании матричного связующего, вида модификатора и технологии их совмещения и переработки.

Анализ литературных источников, посвященных материаловедению и технологии композиционных материалов на основе высокомолекулярных матриц [1–22], свидетельствует об отсутствии единых методологических подходов к выбору функциональных модификаторов при создании композита конкретного функционального назначения.

В большинстве случаев реализуется традиционный трудоемкий подход, основанный на использовании результатов экспериментальных исследований по определению механизмов модифицирующего действия компонентов различного состава, строения, дисперсности и технологии получения. Практическая реализация этого подхода не только затратна, но и, как правило, не обеспечивает достижения оптимального технического эффекта. Более того, в ряде случаев формируются условия проявления «структурного парадокса», сущность которого состоит в неадекватном изменении параметров служебных характеристик композиционных материалов даже при использовании высокоэффективных, в том числе высокопрочных и термостойких, компонентов. Пример проявления подобного структурного парадокса приведен в [23].

Очевидной является необходимость разработки критериев обоснованного выбора компонентов при создании функционального материала, предполагающих учет наиболее общих признаков, свойственных всем типам конденсированных сред, которые формируют физическую парадигму современного материаловедения.

Цель настоящей работы состояла в анализе возможности оценки эффективности модификаторов в высокомолекулярных матрицах по критериям энергетического состояния.

Материалы и методы исследований. В качестве связующих для получения композитов использовали термопластичные полимеры – полиамид 6 (ПА 6), полиамид 11 (ПА 11), полиэтилен низкого давления (ПЭНД), полипропилен (ПП), политетрафторэтилен (ПТФЭ) в состоянии промышленной поставки (ОАО «Гродно Азот», ОАО «Полимир», ОАО «Могилевхимволокно»). Отдельные эксперименты проводили с регенерированными термопластами (ПЭНД, ПП, ПЭВД), полученными на ОАО «Белвторполимер» в соответствии с действующей нормативной документацией.

Для управления параметрами энергетического состояния и дисперсности компонентов использовали технологические приемы, основанные на механическом диспергировании, механохимическом совмещении, воздействии энергетических потоков при термообработке, воздействии коронного разряда, СВЧ-излучения, лазерного излучения с использованием оригинальных установок криогенного диспергирования, вальцевания со сдвигом (УО «Гродненский государственный университет им. Янки Купалы»), установки планетарного смешивания АГО-2 (Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН), установки для обработки СВЧ-излучением, лазера КВАНТ-15, высокоэнергетического измельчителя – дисмембратора, установок для нанесения электростатических покрытий (ОАО «Гродненский механический завод», ОАО «Белкард», ОАО «Лакокраска», ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси»). Выбор типа энергетического воздействия и режимов для осуществления процесса активации был обусловлен составом, структурно-химическими и размерными параметрами компонентов, функциональным назначением покрытий или изделий.

Для получения композиционных материалов применяли высокодисперсные, в том числе наноразмерные, частицы углеродсодержащих (УДА, УДАГ, нанотрубки, коллоидный графит, ТРГ), кремнийсодержащих (слюды, глины, кремень, шунгит, трепел), фторсодержащих (УПТФЭ) и металлсодержащих (оксиды Fe, Cu, Zn) **соединений, полученных по оригинальным технологиям** производителя (ЗАО «Синта», ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси», Институт химии Дальневосточного отделения РАН) или в результате специальных технологических воздействий на полуфабрикат (механохимического диспергирования, сублимации).

Физико-химические процессы на границе раздела фаз «матрица-наполнитель», «покрытие-субстрат» при получении, переработке композитов и покрытий и эксплуатации изделий оценивали с использованием ИК-спектроскопии (Tensor-27), рентгеновской дифрактометрии (ДРОН 2,0, ДРОН 3,0), дифференциального термического анализа (Thermoscan-2) по общепринятым методикам. Морфологические параметры частиц и субстратов, подвергнутых различным видам энергетического воздействия, изучали с применением атомно-силового (NT-206), растрового электронного (Mira, Tescan), оптического (MDS) микроскопов. **Энергетическое состояние дис-**

персных частиц, образцов композитов, покрытий и субстратов исследовали методом термостимулированных токов (ТСТ-анализа) на оригинальной установке (ОДО «Микротестмашины»).

Результаты и обсуждение. Анализ литературных источников, посвященных материаловедению и технологии полимерных композитов [1–23], свидетельствует о перспективности использования модификаторов, находящихся в наноразмерном диапазоне, так называемых наноразмерных частиц различного состава, строения и технологии получения. При наличии большого числа исследований, посвященных механизмам модифицирующего действия наночастиц в полимерных, олигомерных и совмещенных матрицах, необходимо подчеркнуть неоднозначность полученных результатов и отсутствие единых представлений, определяющих размерные и концентрационные диапазоны оптимального эффективного действия дисперсных частиц в матричных связующих, различающихся по молекулярной массе, химическому строению макромолекулы, особенностям структурной организации при воздействии технологических факторов – температуры, давления, времени экспозиции и др. Наиболее эффективными многоцелевыми модификаторами оказались природные соединения кремния – цеолиты [21, 22], высокодисперсные продукты детонационного [14, 18], термогазодинамического и плазмохимического [20, 23] синтеза – нанокерамики, сиалоны, наноалмазы (УДА), алмазосодержащая шихта (УДАГ), нанокерамики, фуллерены, нанотрубки, термически расщепленный графит, слюды, глины, а также наноразмерные частицы металлов и оксидов, полученные термолизом металлсодержащих прекурсоров в расплавах термопластов [25]. При этом установлен ряд особенностей модифицирующего действия наноразмерных частиц различного состава, строения и технологии получения, которые определяют эффективность применения. Эти особенности могут быть систематизированы по следующим характерным признакам:

1) увеличение степени дисперсности нелинейно влияет на энергетическое состояние частиц и эффективность их модифицирующего действия [24];

2) с увеличением степени дисперсности увеличивается склонность частиц к образованию кластерных структур различного строения [21];

3) активность модифицирующего действия нелинейно зависит не только от состава, строения и технологии получения высокодисперсных частиц, но и внешних, в том числе технологических, факторов, действующих на компоненты в процессе их получения, хранения, изготовления и переработки композиционных материалов [24];

4) увеличение степени дисперсности частиц приводит к нелинейности экономических затрат на их получение, хранение и практическое использование;

5) высокодисперсные частицы модификаторов высокомолекулярных матриц, как правило, обуславливают необходимость разработки специальных технологий и оборудования для их практического применения [15, 20, 22];

6) высокодисперсные (в том числе наноразмерные) частицы оказывают негативное воздействие на окружающую среду и требуют особых мероприятий по соблюдению безопасных условий их производства и применения [26];

7) долговременные (пролонгированные) эффекты действия высокодисперсных (в том числе наноразмерных) частиц на механизмы и кинетику протекания физико-химических (в частности биохимических) процессов изучены не в полной мере [24, 26];

8) эффективность модифицирующего действия высокодисперсных (в том числе наноразмерных) частиц в ряде случаев неадекватна прогнозам вследствие технологических трудностей реализации оптимальных (расчетных) условий межфазных взаимодействий на различных уровнях структурной организации композиционного материала [14–24].

Отличительные особенности практического применения наноразмерных модификаторов свидетельствуют о необходимости системного анализа механизма их действия, который позволит установить наиболее характерные признаки их эффективного действия и условия для их проявления в практической технологии полимерных нанокомпозитов.

Для установления этих общих характерных признаков проведены исследования особенностей морфологии дисперсных частиц различного состава, строения и технологии получения,

нашедшие широкое применение в практическом материаловедении. С использованием растрового электронного и атомно-силового микроскопов установлено, что независимо от индивидуальных особенностей дисперсных частиц им характерны склонность к агломерированию и образованию кластерных структур различного строения и наличие у частиц микроразмерного диапазона компонентов, которые относятся к наноразмерным. Такие наноразмерные компоненты имеют пластинчатый (рис. 1, *b*; 2, *b*; 3, *b*), сферический (рис. 1, *d*; 2, *f*; 3, *d-f*), игольчатый (вискерный) (рис. 1, *f*) габитусы.

Наличие таких наноразмерных компонентов в структуре дисперсных частиц обуславливает проявление ими характерного энергетического состояния поверхностного слоя, которое вызывает структурирование окружающих макромолекул связующего с образованием квазикристаллической структуры [14, 15, 24]. Экспериментальным подтверждением особого энергетического состояния поверхностного слоя дисперсных частиц являются данные спектроскопии термостимулированных токов (ТСТ) (рис. 4). Независимо от индивидуальных признаков дисперсных частиц (состава, строения, дисперсности, технологии получения) наблюдаются характерные температурные диапазоны, в которых отмечено движение носителей заряда различной природы. Другими словами, у всех дисперсных частиц, независимо от их индивидуального состава, строения и технологии получения, определен вклад в механизмы и кинетику формирования гра-

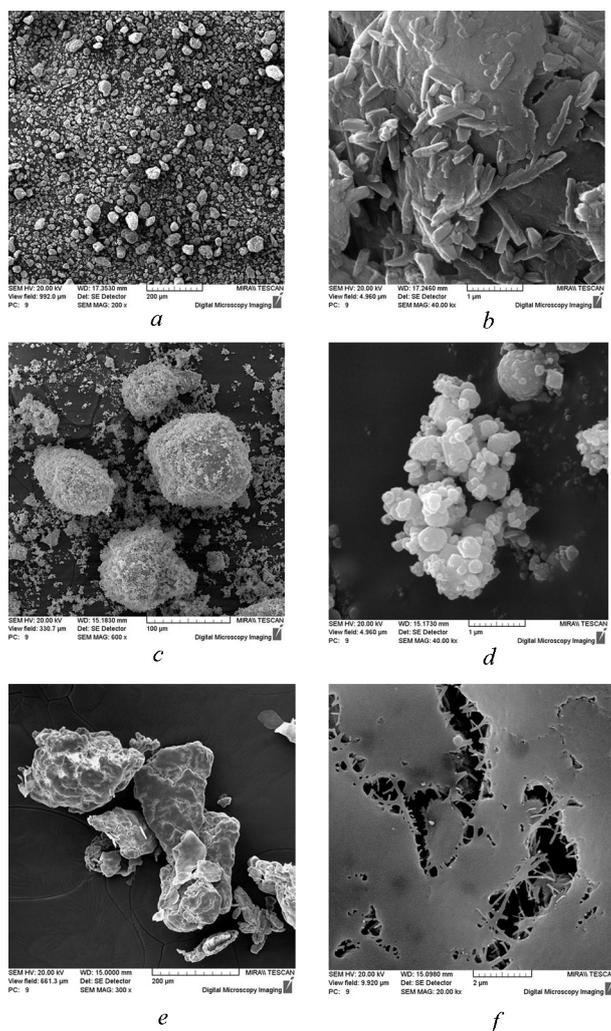


Рис. 1. Характерная морфология дисперсных частиц глин (*a*, *b*), оксидов металлов (*c*, *d*), политетрафторэтилена (*e*, *f*). Увеличение указано на снимках

Fig. 1. A typical morphology of dispersed particles of clay (*a*, *b*), metal oxides (*c*, *d*), polytetrafluoroethylene (*e*, *f*). The magnification is shown on the pictures

ничного слоя в композиционном материале вносит энергетическое состояние, обусловленное наличием наноразмерных фрагментов в поверхностном слое частицы.

Этот вклад зависит не только от индивидуальных особенностей частиц – состава, строения, технологии получения, но и от технологических параметров обработки. Например, термическая обработка дисперсных частиц природных модификаторов кремня и шунгита в диапазоне температур 100–800 °С неоднозначно влияет на их энергетическое состояние, оцениваемое по величине максимального значения ТСТ (рис. 5). Наблюдаемые эффекты увеличения и снижения значения параметра I в зависимости от температуры обработки обусловлены протеканием физико-химических процессов, изменяющих исходное строение, состав частиц, – дегидратации, дегидроксиляции, окисления, термоокислительной деструкции и др. [2, 14–18].

Характерные особенности структуры и строения исследованных частиц обуславливают различные направления управления их активностью путем использования технологических операций заданного назначения. Например, для слоистых минералов типа глины, слюды эффективным является предварительная обработка компонентами, способными проникать в межслоевое пространство и разрушать исходную структуру частиц с образованием наноразмерных пластинок [16]. В результате при воздействии технологических факторов переработки композиционного материала с интеркалированными частицами наполнителя происходит перколяция макромолекул связующего в межслоевое пространство с образованием армированной наноструктуры с повышенными параметрами деформационно-прочностных характеристик [15, 16].

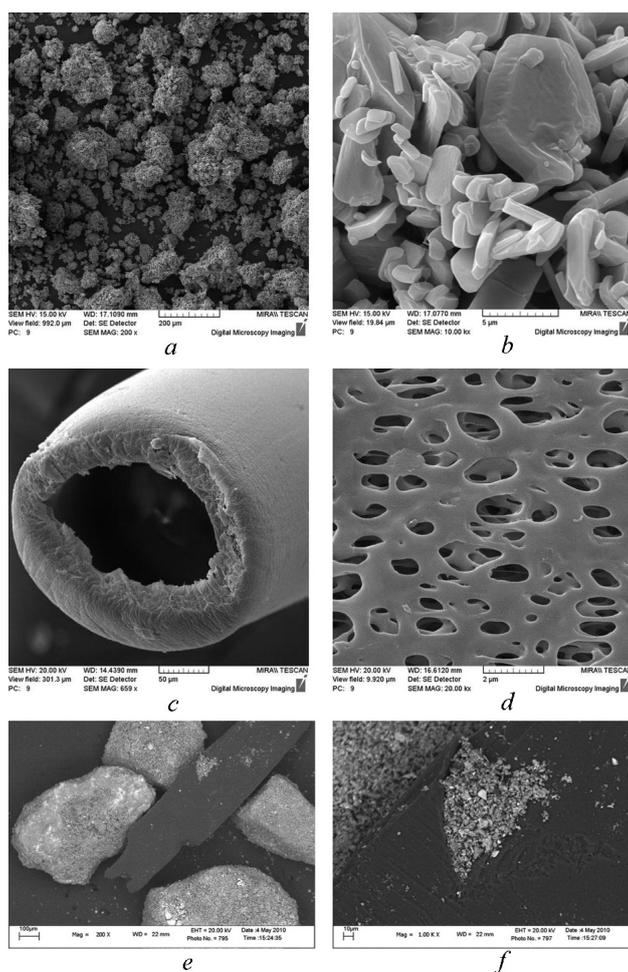


Рис. 2. Характерная морфология частиц формиата меди (*a, b*), полисульфоновых волокон (*c, d*), шунгита (*e, f*). Увеличение указано на снимках

Fig. 2. A typical morphology of particles of copper formiate (*a, b*), polysulfone fibers (*c, d*), shungite (*e, f*). The magnification is shown on the pictures

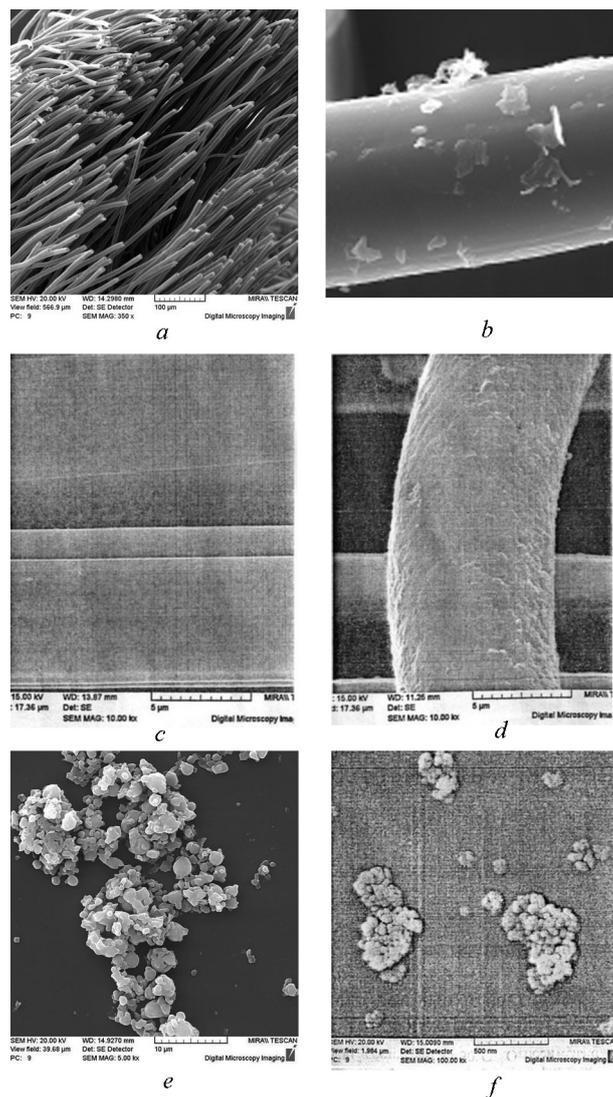


Рис. 3. Характерная морфология углеродных волокон исходных (*a*, *c*, *d*) и обработанных ультрадисперсными частицами политетрафторэтилена (*b*), частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена (*e*), ультрадисперсных алмазов (*f*). Увеличение указано на снимках

Fig. 3. A typical morphology of initial carbon fibers (*a*, *c*, *d*), and treated with ultrafine particles of polytetrafluoroethylene (*b*), particles of ultrafine polytetrafluoroethylene (*e*), ultrafine diamonds (*f*). The magnification is shown on the pictures

При использовании в качестве модификаторов металлсодержащих прекурсоров типа солей муравьиной кислоты (формиатов) необходимо учитывать особенности морфологии исходных частиц, которые способствуют формированию в процессе термолитза не единичных частиц металлов (Cu, Fe, Ni, Co), а их кластерных образований, оказывающих комплекс воздействий на структуру нанокompозита [2, 14].

Особое значение при создании высокопрочных нанокompозитов имеют морфология и энергетическое состояние поверхностного слоя высокопрочных армирующих наполнителей – фрагментов волокон заданного состава и размера [4, 27, 28].

При использовании углеродных волокон (УВ), несмотря на наличие характерного нанорельефа (см. рис. 3, *d*), не удается обеспечить необходимый уровень межфазного взаимодействия в композитах на основе термопластичных и сшивающихся матриц. Поэтому в ряде случаев введение в полимерную матрицу (например, ПТФЭ) высокопрочного углеродного наполнителя (УВ) приводит к проявлению структурного парадокса [21, 23, 28]. Эффективным направлением повышения эффективности модифицирующего действия углеродных нановолокон является модифи-

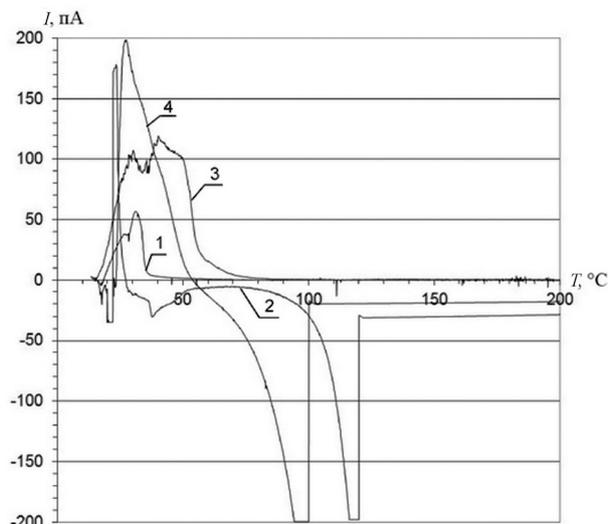


Рис. 4. Спектры термостимулированных токов дисперсных частиц кремня (1), шунгита (2), трепела (3), углеродных нанотрубок (4). Дисперсность частиц – 100–200 мкм
Fig. 4. The spectra of thermally stimulated currents of disperse particles of flint (1), schungite (2), tripoli (3), carbon nanotubes (4). Particles size was 100–200 microns

и энергетического состояния поверхностного слоя, определяющих механизмы и кинетику межфазных процессов в композиционных материалах различного функционального назначения.

Очевидно, что выбор технологии активации дисперсных частиц модификаторов представляет собой многофакторную задачу, включающую не только материаловедческие, но и экономические и экологические аспекты. Особый интерес представляют технологии, сочетающие несколько механизмов модифицирования поверхностного слоя дисперсных частиц, обеспечивая одновременное влияние как механического (благодаря эффекту затекания связующего в микро-нанорельеф поверхностного слоя), так и адсорбционного (благодаря интенсификации физико-химических процессов межфазных взаимодействий) и структурного (благодаря формированию особой структуры граничного слоя) факторов на механизм и кинетику межфазных процессов в композиционных материалах. При этом эти факторы могут проявиться на разных стадиях технологического процесса – при подготовке компонентов, их смешении, при переработке композита в изделия, при специальной модифицирующей обработке изделия для придания ему особых параметров служебных характеристик.

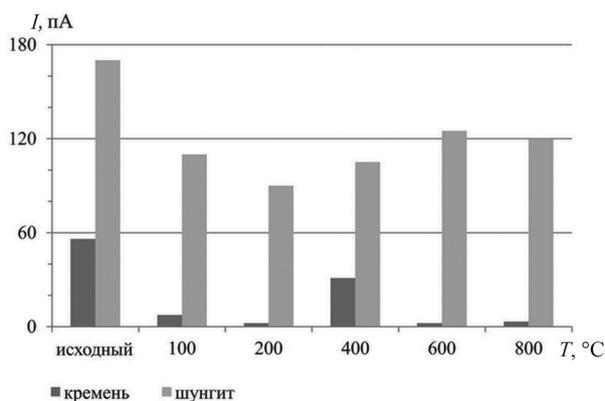


Рис. 5. Зависимость величины максимального термостимулированного тока I_{\max} от температуры обработки дисперсных частиц: кремня, шунгита. Дисперсность частиц – 50–100 мкм

Fig. 5. The dependence of maximum thermally stimulated current I_{\max} on the treatment temperature of dispersed particles of flint and schungite. Particles size was 50–100 microns

цирование их поверхностного слоя с применением фторсодержащих соединений, например частиц ПТФЭ. Механохимическая обработка УВ частицами УПТФЭ способствует формированию специфической структуры граничного слоя (см. рис. 3, *b*), которая повышает совместимость наполнителя с матрицей ПТФЭ [28].

Специфический нанорельеф армирующей частицы может быть сформирован и путем введения в состав полимерной матрицы порообразователей. Например, структура волокон полисульфона с порообразователем содержит фрагменты нано- и микроразмерного диапазона, которые способствуют проникновению матричного связующего и увеличению доли механической составляющей адгезионного взаимодействия на границе раздела [4, 9, 12].

Таким образом, управляя технологическими факторами при получении дисперсных частиц и направленном модифицировании, возможна реализация особой морфологии

и энергетического состояния поверхностного слоя, определяющих механизмы и кинетику межфазных процессов в композиционных материалах различного функционального назначения.

Для обоснованного выбора состава, размеров модифицирующей частицы с размерами в микродиапазоне значений необходимо не только оценить энергетическую активность по параметру максимального значения ТСТ в определенном диапазоне температур, соответствующих технологическим режимам изготовления и переработки композита, но и оптимизировать технологические режимы создания нанорельефа поверхностного слоя, который обеспечит формирование граничного слоя с реализованными механической и адсорбционной составляющими адгезионной прочности. Оценку размерного параметра морфоло-

гии поверхности L_0 , обеспечивающего необходимую активность модифицирующего действия частицы, целесообразно осуществлять с использованием выражения $L_0 = 230 \cdot \theta_D^{-1/2}$, где θ_D – температура Дебая для образца материала полуфабриката, из которого получена модифицирующая частица.

Экспериментальные исследования, осуществленные с компонентами различного состава, строения и технологии получения, свидетельствуют об адекватности размерного параметра L_0 , полученного с использованием предложенного аналитического выражения, литературным данным [23–26].

К числу особо перспективных направлений целевого модифицирования компонентов относится их механохимическая активация при заданных условиях энергетического воздействия [1, 2, 19–34]. Благодаря воздействию механических напряжений определенной интенсивности обеспечивается не только формирование активных центров поверхностных слоев матричного и модифицирующего компонентов, но и их взаимодействие с образованием совмещенного продукта граничного слоя оптимальной структуры.

Проведенные исследования позволили предложить эффективные подходы к оптимальному выбору дисперсных частиц модификаторов высокомолекулярных матриц.

1. Целесообразно использование высокодисперсных частиц преимущественно микронного диапазона с развитой морфологией поверхностного слоя, образованной наноразмерными компонентами различного состава и строения.

2. Соотношение геометрических параметров компонентов поверхностного слоя и объема высокодисперсной частицы должно определяться с использованием физических критериев, характеризующих наносостояние выбранных материальных объектов (матрицы и модификатора).

3. Для обеспечения эффективного модифицирующего действия высокодисперсной частице необходимо придание особого энергетического состояния, обусловленного совокупным действием структурно-химических, размерных и технологических факторов. Выбор превалирующего фактора определяется совокупностью эксплуатационных, энергетических, экономических, экологических параметров, обуславливающих эффективное и целесообразное промышленное применение в соответствии с техническим заданием.

4. При выборе метода активации высокодисперсных частиц, обеспечивающего оптимальное модифицирование, необходимо установление превалирующего механизма формирования переходного (граничного) слоя заданного строения и параметров деформационно-прочностных и адгезионных характеристик и безусловной реализации принципа «разумной достаточности» применительно к конкретному сочетанию материаловедческих, экологических и экономических факторов.

5. Наибольшую перспективу при создании функциональных композиционных материалов и их многотоннажного производства на основе высокомолекулярных матриц имеют дисперсные частицы, полученные на основе природных соединений слоистого, каркасного, цепочечного строения и волокнистых природных, синтетических и искусственных полуфабрикатов с использованием традиционных и специальных технологий, обеспечивающих образование морфологии поверхностного слоя с наноразмерными компонентами с оптимальным уровнем энергетической активности.

6. Для получения композитов на основе высоковязких и высокоплавких матриц предпочтительно применение технологий совместного механохимического активирования компонентов и многоуровневого модифицирования с использованием частиц различного состава, строения и дисперсности.

Практическое апробирование предложенных методологических подходов было осуществлено при создании композиционных материалов на основе термопластичных матриц и пластичных смазок для тяжело нагруженных узлов трения машин, механизмов и технологического оборудования, применяемых на предприятиях машиностроения, строительной индустрии, химической и горнодобывающей промышленности.

Для разработки композиционных материалов для нанесения триботехнических покрытий использовали первичные и регенерированные полимерные термопластичные матрицы, выпускаемые многотоннажно, в том числе отечественными производителями, – ПА 6, ПЭНД, ПП. Модифицирование матричных полимеров функциональными компонентами (трепел, кремний, каолин, УПТФЭ, ПЭНД) осуществляли методом механохимического активирования (МА) с последующим измельчением при криогенных температурах ($-198\text{ }^{\circ}\text{C}$). Покрытия формировали методом псевдооживленного слоя с применением оригинальных установок ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси». Сравнительные исследования свидетельствуют о том, что разработанные составы не только не уступают импортному аналогу ПА 11 («Rilsan», Франция), но и существенно его превосходят по износостойкости. При этом созданные на основе отечественного полиамида 6 (ОАО «Гродно Азот») составы композиционных материалов имеют стоимость в 3–5 раз ниже, чем импортный аналог. Составы композитов с механоактивированными компонентами прошли успешные испытания в конструкциях карданных валов грузовых автомобилей, токарных патронов, производимых на ОАО «Белкард» и ОАО «БелТАПАЗ».

Разработаны составы и технология многослойных покрытий на основе твердых и высокотвердых подложек, формируемых осаждением из активной газовой фазы. Для оптимизации параметров деформационно-прочностных характеристик подслоев из алмазоподобного углерода (АПП) и соединений титана (TiCN , TiAlN) предложена обработка сверхвысокочастотным излучением (СВЧ) с длиной волны $\lambda = 12,25\text{ см}$, частотой 2450 МГц. На подслои с повышенными параметрами твердости наносили методом окунания и натирания (ротационный метод) слои фторсодержащих олигомеров («Фолеокс») и полимер-олигомерных продуктов термогазодинамического синтеза (УПТФЭ). Композиционные многослойные покрытия с активированными подложками на основе АПП, TiCN , TiAlN эффективны для применения в качестве противоизносных и антиразгарных в конструкциях узлов трения прецизионной технологической оснастки (токарных патронов) и литевых форм для изготовления изделий из цветных металлов, выпускаемых на ПУЧП «Цветлит». Разработаны составы многослойных композиционных покрытий на основе соединений титана (TiN , TiCN , TiAlN) и фторсодержащих олигомеров для нанесения на металлообрабатывающий инструмент (сверла, метчики, фрезы, протяжки и др.), применяемый при производстве автокомпонентов, токарных патронов и горнодобывающего оборудования на ОАО «Белкард», ОАО «БелТАПАЗ», ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством».

Установленные особенности изменения энергетического состояния полимерных частиц и субстратов, подвергнутых различным видам технологических воздействий (термическому, механохимическому, лазерному), позволили разработать рекомендации для их использования в качестве компонентов биологически активных добавок и бактерицидных элементов изделий медицинского назначения.

При использовании технологии МА получены слоистые композиты, в которых природный силикат (гальк) выступает в роли носителя, а биологически активный компонент в виде органических кислот и солей (янтарная кислота, сукцинат натрия, сукцинат хитозана, стеарат натрия и др.) имеют химически связанную с носителем форму. Составы МА компонентов могут быть использованы при получении лекарственных препаратов и биологически активных добавок многофункционального действия экологически чистым способом.

Активность дисперсных частиц, подвергнутых энергетическим воздействиям, проявляющаяся в развитой морфологии поверхностного слоя и наличии нескомпенсированного заряда с большим временем релаксации, позволила разработать эффективные составы смазочных масел и пластичных смазок для тяжело нагруженных узлов трения на основе промышленных продуктов (МС-20, И-5, ЦИАТИМ-201, Литол-24, Итмол). При введении высокодисперсных частиц, активированных термическим, лазерным или механохимическим воздействием, в смазочном составе формируются зарядовые кластеры, способствующие повышению нагрузочной способности и тепловой устойчивости разделительных слоев в зоне трения. Разработаны

составы смазочных масел, гидравлических жидкостей и пластичных смазок для применения в конструкциях автокомпонентов (тормозных камер, карданных валов) и токарных патронов для металлообрабатывающего оборудования. Введение в базовый состав наноразмерных продуктов, полученных лазерной или термической абляцией ПТФЭ в сочетании с активированными силикатсодержащими частицами (SiO_2 , кремний), позволяет стабилизировать вязкость амортизирующей жидкости на основе минеральных масел в диапазоне температур 25–80 °С, увеличивает стойкость к заеданию узла привода токарного патрона в 1,5–2,0 раза и ресурс игольчатого подшипника крестовины карданного вала грузовых автомобилей МАЗ, БелАЗ, КАМАЗ. Разработанные составы прошли апробирование на ведущих предприятиях Гродненского региона (ОАО «Белкард», ОАО «БелТАПАЗ») и рекомендованы к внедрению.

Выводы. Рассмотрены особенности выбора дисперсных модификаторов высокомолекулярных матриц при создании композиционных материалов заданного функционального назначения. Показана роль энергетического состояния, обусловленного особенностями состава, кристаллохимического строения и морфологии поверхностного слоя дисперсных частиц, применяемых в качестве модификаторов, в достижении необходимого технически значимого эффекта.

Предложены методологические подходы к процессу выбора компонентов и функциональных материалов и методов их активации, основанные на обеспечении превалирующего механизма протекания межфазных взаимодействий и формирования граничного слоя оптимальной структуры.

Рассмотрены практические приложения разработанных методологических подходов при создании композиционных материалов для изготовления изделий, применяемых в машиностроении, строительной индустрии и горнодобывающей промышленности.

Список использованных источников

1. Гольдаде, В. А. Ингибиторы изнашивания металлополимерных систем / В. А. Гольдаде, В. А. Струк, С. С. Песецкий. – М.: Химия, 1993. – 240 с.
2. Струк, В. А. Трибохимическая концепция создания антифрикционных материалов на основе многотоннажно выпускаемых полимерных связующих : дис. ... д-ра техн. наук : 05.02.01 / В. А. Струк. – Гомель, 1988. – 240 с.
3. Гуль, В. Е. Структура и механические свойства полимеров / В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев. – М.: Высш. шк., 1979. – 352 с.
4. Бабаевский, П. Г. Пластики конструкционного назначения (реактопласты) / П. Г. Бабаевский, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин ; под ред. Е. Б. Тростянской. – М.: Химия, 1974. – 304 с.
5. Сперлинг, Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы / Л. Сперлинг. – М.: Мир, 1984. – 327 с.
6. Гуль, В. Е. Структура и прочность полимеров / В. Е. Гуль. – М.: Химия, 1978. – 316 с.
7. Кулезнев, В. Н. Смеси полимеров / В. Н. Кулезнев. – М.: Химия, 1980. – 304 с.
8. Белый, В. А. Металлополимерные системы / В. А. Белый, Ю. М. Плескачевский. – М.: Знание, 1982. – 64 с.
9. Щербаков, С. В. Технология, конструирование и эксплуатационные свойства комбинированных машиностроительных материалов и изделий : автореф. дис. ... д-ра техн. наук / С. В. Щербаков. – Минск, 1983. – 32 с.
10. Неверов, А. С. Создание и исследование герметизирующих и консервационных материалов для машиностроения на основе полиэтилена : автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. С. Неверов. – Минск, 1978. – 14 с.
11. Гольдаде, В. А. Низкомодульные композиционные материалы на основе термопластов / В. А. Гольдаде, А. С. Неверов, Л. С. Пинчук ; под ред. А. И. Свириденка. – Минск: Наука и техника, 1984. – 231 с.
12. Металлополимерные изделия и материалы / В. А. Белый [и др.] ; под ред. В. А. Белого. – М.: Химия, 1979. – 312 с.
13. Струк, В. А. Конструкционные материалы на основе технологических отходов / В. А. Струк, А. Ф. Мануленко, Г. Г. Коляго. – Минск: БелНИИНТИ, 1987. – 40 с.
14. Скаскевич, А. А. Структура и технология малонаполненных машиностроительных материалов на основе конструкционных термопластов, модифицированных углеродными нанокластерами : автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. А. Скаскевич. – Минск, 2000. – 18 с.
15. Полимер-силикатные машиностроительные материалы: физико-химия, технология, применение / С. В. Авдейчик [и др.] ; под ред. В. А. Струка, В. Я. Щербы. – Минск: Тэхналогія, 2007. – 431 с.
16. Покидько, Б. В. Адсорбционное модифицирование слоистых силикатов для получения полимер-силикатных нанокомпозитов : дис. ... канд. хим. наук / Б. В. Покидько. – М., 2005. – 120 с.
17. Трибохимические технологии функциональных композиционных материалов : в 2 ч. / С. В. Авдейчик [и др.] ; под ред. В. А. Струка, Ф. Г. Ловшенко. – Гродно: ГГАУ, 2007–2008. – Ч. 1: Модельные представления. – 2007. – 320 с.
18. Нанокомпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения / С. В. Авдейчик [и др.] ; под ред. В. А. Струка. – Гродно: Гродненск. гос. ун-т им. Я. Купалы, 2006. – 403 с.

19. Плескачевский, Ю. М. Создание машиностроительных металлополимерных материалов и изделий с использованием радиационно-термической обработки : автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Ю. М. Плескачевский. – Минск, 1984. – 42 с.
20. Виноградов, А. В. Создание и исследование машиностроительных триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена и ультрадисперсных силанов : дис. ... д-ра техн. наук : 05.02.01, 05.02.04 / А. В. Виноградов. – Гомель, 1993. – 293 с.
21. Охлопкова, А. А. Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями / А. А. Охлопкова, А. В. Виноградов, Л. С. Пинчук. – Гомель: Ин-т механики металлополимерн. систем НАН Беларуси, 1999. – 164 с.
22. Петрова, П. А. Разработка машиностроительных материалов на основе политетрафторэтилена и природных цеолитов якутских месторождений: (машиностроение) : дис. ... канд. техн. наук : 05.02.01 / П. А. Петрова. – Гомель, 2002. – 125 с.
23. Бузник, В. М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития / В. М. Бузник // Рос. хим. журн. – 2008. – Т. LII, № 3. – С. 7–12.
24. Введение в физику наноконпозиционных машиностроительных материалов / С. В. Авдейчик [и др.] ; под науч. ред. В. А. Лиопо, В. А. Струка. – Гродно: ГГАУ, 2009. – 439 с.
25. Cao, Guozhong. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications / Guozhong Cao, Ying Wang. – World Scientific Publ., 2011. – 581 p.
26. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М.: Наука, 2007. – 416 с.
27. Крыжановский, В. К. Износостойкие реактопласты / В. К. Крыжановский. – Л.: Химия, 1984. – 120 с.
28. Сиренко, Г. А. Антифрикционные карбопластики / Г. А. Сиренко. – Киев: Техника, 1985. – 195 с.
29. Прогрессивные машиностроительные технологии, оборудование и инструменты : в 5 т. / А. С. Верещагин [и др.] ; под ред. А. В. Киричека. – М.: Изд. дом «Спектр», 2015. – Т. V. – 464 с. – Разд. 1. – С. 33–144.
30. Особенности структуры наноконпозиционных механоактивированных кремнийсодержащих частиц / Н. З. Ляхов [и др.] // Весн. Гродз. дзярж. ун-та імя Янкі Купалы. Сер. 6, Тэхніка. – 2012. – № 3 (137). – С. 32–40.
31. Эйсымонт, Е. И. Зарядовая активность механоактивированных частиц неорганических веществ / Е. И. Эйсымонт, Е. В. Овчинников, Т. Ф. Григорьева // Весн. Гродз. дзярж. ун-та імя Янкі Купалы. Сер. 6, Тэхніка. – 2012. – № 4 (141). – С. 101–112.
32. Барамбойм, Н. К. Механохимические явления при экструзии смеси полипропилен + поликапроамид / Н. К. Барамбойм, В. Ф. Ракитянский // Пласт. массы. – 1971. – № 11. – С. 34–35.
33. Барамбойм, Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н. К. Барамбойм. – М.: Химия, 1978. – 384 с.
34. Кербер, М. Л. Модифицирование полимерных материалов в ходе их переработки / М. Л. Кербер // Пласт. массы. – 1971. – № 5. – С. 59–66.

References

1. Gol'dade V.A., Struk V.A., Pesetskii S.S. *Wear Inhibitors of Metal Polymer Systems*. Moscow, Khimiya Publ., 1993, 240 p. (In Russian).
2. Struk V.A. *Tribochemical concept of creation of anti-friction material on the basis of tonnage produced polymer binders*. Gomel, 1988, 240 p. (In Russian).
3. Gul' V.E., Kuleznev V.N. *Structure and mechanical properties of polymers*. Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1979. 352 p. (In Russian).
4. Babaevskii P.G., Vinogradov V.M., Golovkin G.S. *Plastics of constructional purposes (thermosets)*. Moscow, Khimiya Publ., 1974. 304 p. (In Russian).
5. Sperling L.H. *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*. New York, Springer, 1981. 327 p. Doi: 10.1007/978-1-4684-3830-7
6. Gul' V.E. *The structure and strength of the polymers*. Moscow, Khimiya Publ., 1978. 316 p. (In Russian).
7. Kuleznev V.N. *Mixtures of the polymers*. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 304 p. (In Russian).
8. Belyi V.A., Pleskachevskii Yu.M. *Metal Polymer Systems*. Moscow, Znaniye Publ., 1982. 64 p. (In Russian).
9. Shcherbakov S.V. *Technology, design and operation characteristics of the combined engineering materials and products*. Minsk, 1983. 32 p. (In Russian).
10. Neverov A.S. *Creation and research and conservation of sealing materials for engineering based on polyethylene*. Minsk, 1978. 14 p. (In Russian).
11. Gol'dade V.A., Neverov A.S., Pinchuk L.S. *Low modulus composite materials based on thermoplastic*. Minsk, Nauka i Tekhnika Publ., 1984. 231 p. (In Russian).
12. Belyi V.A., Egorenkov N.I., Koretskaya L.S., Krasovskii A.M., Pinchuk L.S. *Metal-polymeric products and materials*. Moscow, Khimiya Publ., 1979. 312 p. (In Russian).
13. Struk V.A., Manulenko A.F., Kolyago G.G. *Construction materials on the basis of technological waste*. Minsk, Belarusian Scientific Research Institute of Scientific and Technical Information and Technical and Economic Research, 1987. 40 p. (In Russian).

14. Skaskevich A.A. *Structure and technology of low-filled engineering materials based on engineering thermoplastics modified with carbon nanoclusters*. Minsk, 2000. 18 p. (In Russian).
15. Avdeichik S.V., Liopo V.A., Struk V.A., Prushak V.Ya., Dmitrochenko V.V., Protaseny A.V. *The polymer-silicate engineering materials: physics and chemistry, technology, application*. Minsk, Tehnologiya Publ., 2007. 431 p. (In Russian).
16. Pokid'ko B.V. *Adsorptive modifying of laminated silicates for reception of polymer-silicate nanocomposites*. Moscow, 2005. 120 p. (In Russian).
17. Avdeichik S.V., Kravchenko V.I., Lovshenko F.G., Lovshenko G.F., Ovchinnikov E.V., Struk V.A. *Tribochemical technology of functional composite materials*. Grodno, Grodno State Agrarian University, 2007. 320 p. (In Russian).
18. Avdeichik S.V., Kostyukovich G.A., Kravchenko V.I., Lovshenko F.G., Lovshenko G.F. *Nanocomposite engineering materials: experience in the development and application*. Grodno, Yanka Kupala State University of Grodno, 2006. 403 p. (In Russian).
19. Pleskachevskii Yu.M. *Creation of engineering metal-polymer materials and products using the radiation-heat treatment*. Minsk, 1984. 42 p. (In Russian).
20. Vinogradov A.V. *Creation and research of engineering tribological materials based on PTFE and ultrafine silions*. Gomel, 1993. 293 p. (In Russian).
21. Okhlopkova A.A., Vinogradov A.V., Pinchuk L.S. *Plastics, filled with ultrafine inorganic compounds*. Gomel, National Academy of Sciences of Belarus. V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute, 1999. 164 p. (In Russian).
22. Petrova P.A. *Development of engineering materials based on polytetrafluoroethylene and natural zeolites of Yakutian fields*. Gomel, 2002. 125 p. (In Russian).
23. Buznik V.M. State of domestic fluoropolymers chemistry and its possible development prospects. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2008, vol. LII, no. 3, pp. 7–12. (In Russian).
24. Avdeichik S.V., Liopo V.A., Ryskulov A.A., Struk V.A. *Introduction to the physics of nanocomposite engineering materials*. Grodno, Grodno State Agrarian University, 2009. 439 p. (In Russian).
25. Guozhong Cao, Ying Wang. *Nanostructures and nanomaterials*. World Scientific Publ., 2011. 581 p. Doi: 10.1142/7885
26. Gusev A.I. *Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology*. Moscow, Nauka Publ., 2007. 416 p. (In Russian).
27. Kryzhanovskii V.K. *Wear-resistant thermosets*. Leningrad, Khimiya Publ., 1984. 120 p. (In Russian).
28. Sirenko G.A. *Anti-friction carbo plastics*. Kiev, Tekhnologiya Publ., 1985, 195 p. (In Russian).
29. Vereshchagin A.S., Voznyakovskii A.P., Grigor'eva T.F., Kirillov O.N., Kozlov A.M., Kozlov A.A., Liopo V.A., Mandrykin A.V., Mokritskii B.Ya., Morozova A.V., Ovchinnikov E.V., Panaioti V.A., Petreshin D.I., Popov S.A., Prushak D.A., Ryazantsev A.Yu., Skrygin O.V., Smolentsev V.P., Struk V.A., S'yanov S.Yu., Fedonin O.N., Khandozhko A.V., Eisyment E.I. *Innovative engineering technologies, equipment and tools. Volume V*. Moscow, Publishing House "Spectrum", 2015, pp. 33–144. (In Russian).
30. Lyakhov N.Z., Ovchinnikov E.V., Grigor'eva T.F., Eisyment E.I. Features of the structure of nanocomposite mechanically activated silicon particles. *Vesnik GrDU imya Yanki Kupaly. Ser. 6. Tekhnika* [Vesnik of Yanka Kupala State University of Grodno. Series 6. Engineering Science], 2012, no. 3 (137), pp. 32–40. (In Russian).
31. Eisyment E.I., Ovchinnikov E.V., Grigor'eva T.F. Charge Activity of mechanically activated particles of inorganic substances. *Vesnik GrDU imya Yanki Kupaly. Ser. 6. Tekhnika* [Vesnik of Yanka Kupala State University of Grodno. Series 6. Engineering Science], 2012, no. 4 (141), pp. 101–112. (In Russian).
32. Baramboim N.K., Rakityanskii V.F. Mechanochemical effects in the extrusion of mixture of polypropylene + polycapraamide. *Plasticheskie massy* [Plasticheskie massy], 1971, no. 11, pp. 34–35. (In Russian).
33. Baramboim N.K. *Mechanochemistry macromolecular compounds*. Moscow, Khimiya Publ., 1978. 384 p. (In Russian).
34. Kerber M.L. Modification of polymeric materials during their processing. *Plasticheskie massy* [Plasticheskie massy], 1971, no. 5, pp. 59–66. (In Russian).

Информация об авторах

Авдейчик Сергей Валентинович – кандидат технических наук, доцент, инженер, ООО «Молдер» (ул. Скидельское шоссе, 18, 230011, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: molder.grodno@gmail.com

Струк Василий Александрович – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник НИЧ, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы (ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: sorvg63@mail.ru

Эйсмонт Евгения Ивановна – кандидат технических наук, доцент кафедры логистики и методов управления, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы (ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: gffh@mail.ru

Information about the authors

Avdeychik Sergey Valentinovich – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, engineer, LLC "Molder" (18, Skidelsky Highway, 230011, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: molder.grodno@gmail.com

Struk Vasily Aleksandrovich – D. Sc. (Engineering), Professor, Chief Research Officer of R&D Department, Yanka Kupala State University of Grodno (22, Ozheshko Str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: sorvg63@mail.ru

Eisyment Yevgenia Ivanovna – Ph. D. (Engineering), Associate Professor of Department of Logistics and Management Methods, Yanka Kupala State University of Grodno (22, Ozheshko Str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: gffh@mail.ru

Для цитирования

Авдейчик, С. В. Энергетический критерий выбора дисперсных модификаторов высокомолекулярных матриц / С. В. Авдейчик, В. А. Струк, Е. И. Эйсымонт // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2017. – № 1. – С. 31–44.

For citation

Avdejchik S.V., Struk V.A., Eisyment Y.I. Energy criterion of selection of high-molecular matrix dispersed modifiers. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series], 2017, no. 1, pp. 31–44. (In Russian).