

## МЕХАНО-ХІМІЧНИЙ ВПЛИВ НА СТРУКТУРУ І ТЕРМОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ СИСТЕМ: ПОЛІЕТИЛЕН-КАРБИДИ

*Гордієнко В.П.*, доктор хімічних наук, Інститут природньо-технічних систем РАН, Сочі, Росія  
*Мустьяца О.Н.*, кандидат хімічних наук, Національний транспортний університет, Київ,  
Україна  
*Ковальова Г.М.*, Інститут природньо-технічних систем РАН, Сочі, Росія

## MECHANICAL AND CHEMICAL IMPACT EFFECT ON THE STRUCTURE AND THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF THERMOPLASTIC SYSTEMS: POLYETHYLENE-CARBIDE

*Gordienko V.P.*, Ph.D., Institut of Natural and Technical Systems of RAS, Sochi, Russia  
*Mustyatsa O.N.*, Ph.D., National Transport University, Kyiv, Ukraine  
*Kovalyeva G.N.*, Institut of Natural and Technical Systems of RAS, Sochi, Russia

## МЕХАНО-ХИМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА СТРУКТУРУ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ СИСТЕМ: ПОЛИЭТИЛЕН-КАРБИДЫ

*Гордиенко В.П.*, доктор химических наук, Институт природно-технических систем РАН, Сочи,  
Россия  
*Мустьяца О.Н.*, кандидат химических наук, Национальный транспортный университет, Киев,  
Украина  
*Ковалёва Г.Н.*, Институт природно-технических систем РАН, Сочи, Россия

**Вступ.** Одним з найбільш перспективних аспектів механохімічного впливу на термопластичні матеріали, що містять домішки неорганічної природи, слід вважати модифікування структури і властивостей отриманих композиційних матеріалів. Найбільш ефективно таке модифікування відбувається при вальцюванні і вібропомелі термопластичних систем [1].

У більш ранніх роботах [2, 3] було встановлено, що при вібраційному подрібненні ряду неорганічних речовин в присутності деяких мономерів відбувається їх полімеризація. При цьому здійснюється хімічне щеплення макромолекул на поверхні дисперсних частинок неорганічних субстратів. Така взаємодія можлива внаслідок утворення макрорадикалів при механічній деструкції компонентів системи: полімер-неорганічна домішка [4, 5]. В роботі [6] показано, що при спільному диспергуванні поліетилену з сажею методом вібропомелу можлива кополімеризація цих компонентів з утворенням більш еластичного продукту в порівнянні з механічною сумішшю поліетилену і сажі.

Раніше нами було показано [7], що введення в розплав лінійного поліетилену нанорозмірних карбідів кремнію, титану і молібдену супроводжується зміною молекулярної та кристалічної структури композицій, що знайшло своє відображення на зміні термомеханічних властивостей і підвищенні твердості і теплостійкості термопластичних матеріалів.

У даній роботі досліджено вплив спільного диспергування лінійного поліетилену і дисперсних карбідів на структуру (на різних рівнях її організації) та фізико-механічні властивості отриманих термопластичних матеріалів.

**Методи та об'єкти дослідження.** Об'єктом дослідження служив порошкоподібний поліетилен (ПЕ) високої щільності (середньов'язкісна молекулярна маса  $9,5 \times 10^4$ , ступінь кристалічності 54%). В якості добавок використовували дисперсні карбіди кремнію, титану і молібдену (розмір часток 3-10 мк, питома поверхня  $< 20 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Для порівняння був також використаний нанорозмірний карбід кремнію, який найбільш ефективно впливає на структуру і властивості лінійного поліетилену [7].

Спільне диспергування ПЕ і всіх зазначених карбідів здійснювали за допомогою лабораторного ексцентрикового вібратора [8] при кімнатній температурі за методикою, аналогічною викладеній в роботах [2, 6]. Домішки карбідів в ПЕ становили від 0,2 до 7,0 об. %.

З композицій, отриманих спільним диспергуванням і гомогенізацією розплаву полімеру з домішками карбідів в пластографі Бребендера (40 хв при 453 К), методом гарячого пресування (тиск 35 МПа при температурі 443 К протягом 20 хв) виготовлялися зразки товщиною  $1 \pm 0,05 \text{ мм}$  і  $3 \pm 0,1$

мм. За аналогічним режимом оброблявся полімер, який не містить домішок карбідів. Визначення вмісту гель-фракції (зшитих макромолекул) і кількості прищепленого полімеру на частинках карбідів проводилося шляхом екстракції незв'язаних макромолекул ПЕ і вільних частинок карбідів киплячим толуолом до постійної ваги залишку по аналогії з роботою [7]. Рентгенографічне дослідження кристалічної структури зразків ПЕ (ступінь кристалічності і висота складки кристалітів) здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3.

Термомеханічний аналіз (ТМА) матеріалів проводився за методом Каргіна-Соголової [9] при швидкості нагрівання 1 К/хв і періодичному навантаженні 0,5 МПа протягом 10 с. Залежність деформації при стисканні зразків від температури досліджувалася на термомеханографі, аналогічному описаному в роботі [10]. За термомеханічними кривими оцінювали температуру початку високоеластичної деформації і її величину [9].

Експериментальна частина та обговорення результатів. Вплив домішок дисперсних карбідів на молекулярну структуру ПЕ можна встановити за кількістю прищепленого полімеру на частинках домішок та вмістом гель-фракції в композиціях, які не піддавалися і піддавалися спільному диспергуванню компонентів, таким же чином, як визначалися ці параметри в роботі [7] для систем: ПЕ-нанорозмірні карбіди. Для композицій ПЕ, що містять вихідні дисперсні карбіди (SiC-д, TiC-д, MoC-д) і не піддавалися спільному диспергуванню з полімером, кількість щеплених макромолекул ПЕ і вміст гель-фракції досить незначний - 2-5%. У той же час після спільного диспергування ПЕ і вихідних дисперсних карбідів Si, Ti і Mo спостерігається ефективно щеплення макромолекул полімеру з поверхнею частинок карбідів і утворення просторової сітки, що обумовлює гель-фракцію в композиційних матеріалах (табл.1).

Після спалювання гель-фракції при температурі 873 К встановлено, що кількість прищепленого полімеру зростає з підвищенням концентрації нанорозмірних карбідів, досягаючи 33-36% залежно від їхньої природи, при 7% вмісті домішок. Подібна тенденція спостерігається для вмісту гель-фракції ПЕ в цих композиціях. Причому, вміст гель-фракції ПЕ у всіх випадках нижче, ніж кількість прищепленого полімеру на частинках карбідів, а ефективність цих процесів має тенденцію до зниження в ряді: SiC-д > TiC-д > MoC-д.

Таблиця 1 - Вплив концентрації домішок ( $\phi$ ) карбідів Si, Ti, Mo на кількість прищепленого полімеру (P) і вміст гель-фракції (G) в композиціях після спільного диспергування компонентів

$\phi$ , %	P, %				G, %			
	SiC-н	SiC-д	TiC-д	MoC-д	SiC-н	SiC-д	TiC-д	MoC-д
0,2	7	5	3	3	5	4	2	2
0,5	12	14	13	12	10	12	11	10
1,0	18	20	19	18	14	16	14	12
3,0	22	25	23	21	18	21	18	17
5,0	28	30	28	26	23	25	23	21
7,0	35	36	34	33	28	31	30	28

Максимальні значення прищепленого полімеру і гель-фракції (P = 35%, G = 31%) спостерігаються для ПЕ, що містить 7% дисперсного SiC-д. Такі значення прищепленого полімеру і вмісту гель-фракції не досягаються навіть при введенні в ПЕ такої ж кількості нанорозмірного карбіду кремнію [7]. Крім цього, спільне диспергування ПЕ з нанорозмірним карбідом кремнію (SiC-н) також показує більш низькі значення P і G в інтервалі концентрацій домішки 0,5-7,0 об.% в порівнянні з цими параметрами композицій після спільного диспергування систем: ПЕ - дисперсний SiC-д.

Такі зміни в молекулярній структурі композицій ПЕ, що містять карбіди, в процесі спільного диспергування компонентів можуть бути обумовлені утворенням більш дрібних, аж до нанорозмірних, часток карбідів, що володіють свіжеутвореною поверхнею. Мабуть, при вібропомелі ПЕ з карбідами вище температури склування і нижче температури плавлення полімеру відбувається хімічне щеплення макромолекул на свіжій поверхні частинок карбідів. Цей ефект може посилюватися у процесі подальшого термомеханічного впливу в розплаві ПЕ з утворенням просторової сітки полімеру, що включає хімічно щеплені частинки карбідів [7].

В одній з ранніх робіт [11] було зроблено припущення, що кристалізація лінійного ПЕ може початися з макромолекул, хімічно пов'язаних з поверхнею твердих дисперсних частинок, зокрема діоксиду титану. У роботах [7, 12, 13] це припущення було доведено при кристалізації лінійного ПЕ з

нанорозмірними частинками карбідів і діоксиду кремнію. У даній роботі вплив спільного диспергування полімеру і карбідів на параметри кристалічної структури ПЕ наведено в табл. 2.

Таблиця 2 - Вплив концентрації домішок ( $\varphi$ ) карбідів на параметри кристалічної структури ПЕ: чисельник - без спільного диспергування компонентів; знаменник - після спільного диспергування компонентів

Параметри структури	Домішка	$\varphi, \%$						
		0	0,2	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0
К, %	SiC-н	$\frac{54}{54}$	$\frac{58}{58}$	$\frac{65}{66}$	$\frac{64}{66}$	$\frac{63}{65}$	$\frac{62}{63}$	$\frac{61}{62}$
	SiC-д	$\frac{54}{54}$	$\frac{56}{60}$	$\frac{56}{66}$	$\frac{56}{68}$	$\frac{54}{66}$	$\frac{54}{64}$	$\frac{52}{64}$
	TiC-д	$\frac{54}{54}$	$\frac{55}{58}$	$\frac{55}{65}$	$\frac{56}{67}$	$\frac{54}{65}$	$\frac{53}{63}$	$\frac{52}{63}$
	MoC-д	$\frac{54}{54}$	$\frac{54}{56}$	$\frac{54}{63}$	$\frac{54}{65}$	$\frac{53}{63}$	$\frac{52}{61}$	$\frac{52}{60}$
$L_{002}$ , нм	SiC-н	$\frac{20,0}{20,0}$	$\frac{23,5}{23,0}$	$\frac{24,0}{24,0}$	$\frac{23,0}{24,0}$	$\frac{23,0}{24,0}$	$\frac{22,5}{23,0}$	$\frac{22,0}{23,0}$
	SiC-д	$\frac{20,0}{20,0}$	$\frac{20,0}{21,0}$	$\frac{20,5}{22,0}$	$\frac{21,0}{24,5}$	$\frac{20,5}{23,0}$	$\frac{20,5}{23,0}$	$\frac{20,0}{22,0}$
	TiC-д	$\frac{20,0}{20,0}$	$\frac{20,0}{21,0}$	$\frac{20,0}{22,0}$	$\frac{20,5}{23,0}$	$\frac{20,0}{22,5}$	$\frac{20,0}{22,0}$	$\frac{19,5}{21,5}$
	MoC-д	$\frac{20,0}{20,0}$	$\frac{20,0}{21,0}$	$\frac{20,0}{22,0}$	$\frac{20,5}{22,5}$	$\frac{20,0}{22,0}$	$\frac{19,5}{21,5}$	$\frac{19,0}{21,0}$
Примітки: $\varphi$ - концентрація домішок, К – ступінь кристалічності, $L_{002}$ – висота складки кристалітів								

Видно, що спільне диспергування ПЕ, що містить SiC-н, мало впливає на параметри кристалічної структури полімеру. В обох випадках для систем ПЕ - SiC-н ступінь кристалічності і висота складки кристалітів полімеру підвищують свої значення в області концентрацій домішки карбиду 0,5-1,0 % найбільш ефективно, а при збільшенні вмісту SiC-н до 7% вказані параметри дещо знижуються не доходячи до значень вихідного полімеру. Практично SiC-н в диспергованому і недиспергованому з ПЕ вигляді грає роль структурно активного наповнювача [14]. Вихідні дисперсні карбіди Si, Ti і Mo такими наповнювачами не є (табл. 2).

У той же час, при кристалізації полімеру в присутності домішок карбідів кремнію, титану і молібдену, диспергованих з ПЕ, відбувається одночасне підвищення ступеня кристалічності полімеру і висоти складки його кристалітів. Найбільш ефективно збільшення параметрів кристалічної структури ПЕ спостерігається при вмісті 1,0% домішок карбідів в полімері. Підвищення вмісту карбідів знижує ефективність впливу цих частинок на кристалічну структуру ПЕ. По ефективності

впливу на кристалічну структуру поліетилену, дисперговані з полімером карбідів розподіляються в такій послідовності: SiC-д> TiC-д>MoC-д, що корелює зі ступенем щеплення макромолекул ПЕ на поверхні частинок домішок і вмістом гель-фракції полімеру (пор. табл. 1 і 2). Так, максимальне збільшення ступеня кристалічності (на 14%) і висоти складки кристалітів (на 4,5 нм) має місце в зразках ПЕ, що містить 1,0% диспергованого SiC-д. Мабуть, дія частинок карбідів в якості ініціаторів кристалізації ПЕ реалізується тільки у випадку хімічного щеплення макромолекул на поверхні частинок домішок. Ініціатори кристалізації сприяють утворенню більш термодинамічно рівноважної і досконалої кристалічної структури полімеру. Слід також врахувати, що дисперговані частинки карбідів можуть бути порівнянні з висотою складки кристалітів ПЕ. Це значною мірою повинно впливати на кінетику і термодинаміку кристалізації полімеру і його надмолекулярну структуру. Підвищення в полімері вмісту гель-фракції (зшитих макромолекул), що локалізуються в аморфних областях ПЕ, повинно ускладнювати кристалізацію термопластичного матеріалу, що і спостерігається при збільшенні концентрації карбідів в полімері (табл. 1, 2). Порівнюючи дані табл. 2 і результати табл. 3 роботи [7] можна бачити, що дисперговані з ПЕ карбідів Si, Ti і Mo не поступаються за ефективністю модифікування кристалічної структури полімеру в порівнянні з нанорозмірними частинками тих же карбідів.

Важливою характеристикою термопластичних матеріалів є величина деформації при невеликих стискаючих навантаженнях, яка визначена в широкому діапазоні температур [9]. На рис. 1 показана така залежність в інтервалі температур 370 - 490 К. Видно, що деформація вихідного ПЕ починає проявлятися при 373 К і досягає 95% при 403 К.

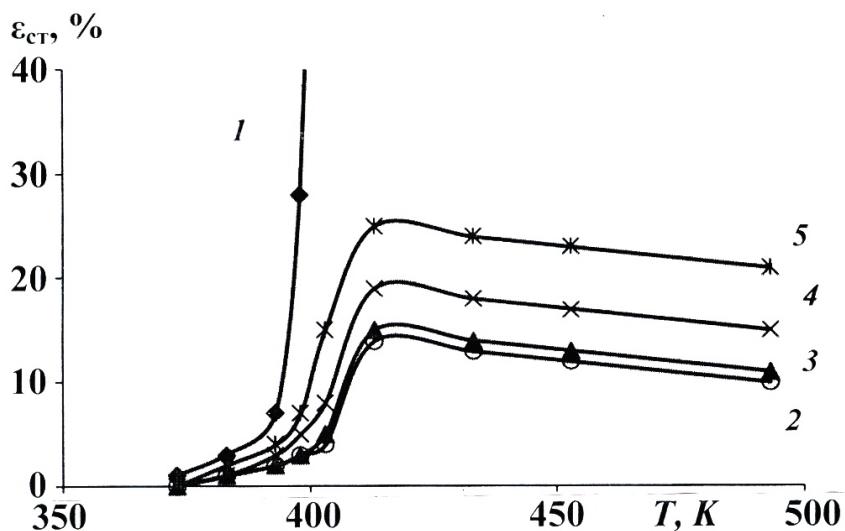


Рисунок 1 - Залежність деформації при стисканні ( $\epsilon_{ст}$ ) від температури вихідного ПЕ (1) і ПЕ, що містить 7% SiC-н (2), SiC-д (3), TiC-д (4), MoC-д (5)

**Висновки.** Введення домішок карбідів зменшує значення початку деформації ПЕ до температури 395 К, переводячи потім полімер в високоеластичний стан. Наявність в ПЕ, що містить карбідів, просторової сітки (гель-фракція) і щеплених макромолекул на поверхні високодисперсних частинок (табл. 1) призводить до того, що полімер після температури 415 К проявляє високоеластичність (рис. 1). Значення високоеластичної деформації ПЕ в температурному діапазоні 415 - 490 К різні залежно від природи введених карбідів. Найбільше значення високоеластичної деформації (21-25%) має полімер, що містить 7% MoC-д, а найменше (10-15%) - ПЕ, що містить 7% SiC-д. Полімер з 7% TiC-д займає проміжне положення (15-19%). Зіставляючи результати термомеханічного аналізу систем: ПЕ - карбідів (нанорозмірні і дисперговані спільно з полімером) на рис. 1 і в роботі [7] видно, що спільне диспергування полімеру з домішками більш ефективно. Порівнюючи дані табл. 1 і рис.1, можна також стверджувати, що результати термомеханічного аналізу і зміни молекулярної структури термопластичних систем: поліетилен - високодисперсні карбідів добре узгоджуються між собою. Зміни в молекулярній структурі полімерних композицій однозначно відображаються на термомеханічних властивостях цих матеріалів.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. - М.: Химия, 1978. -384 с.
2. Платэ Н.А., Прокопенко В.В., Каргин В.А. Полимеризация некоторых мономеров при диспергировании неорганических веществ // Высокомолекулярные соединения. - 1959. - № 11. - С. 1713-1720..
3. Каргин В.А., Платэ Н.А. О химической прививке на кристаллических поверхностях // Высокомолекулярные соединения. - 1959. - № 2. - С. 330-331.
4. Бутягин П.Ю., Берлин А.А., Калмансон А.Э., Блюменфельд Л.А. Об образовании макрорадикалов при механической деструкции застеклованных полимеров // Высокомолекулярные соединения. - 1959. - № 6. - С. 865-868.
5. Милинчук В.К., Клишпонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. - М.: Химия, 1980.-264 с.
6. Каргин В.А., Платэ Н.А., Журавлева В.Г., Шibaев В.П. О структуре и свойствах продукта совместного диспергирования полиэтилена и сажи // Высокомолекулярные соединения. -1961. - № 4. - С. 650-654.
7. Гордиенко В.П., Мустяца О.Н., Ковалёва Г.Н. Структура и физико-механические свойства кристаллизующихся систем: линейный полиэтилен - наноразмерные карбиды // Украинский химический журнал. – 2015. - Т. 81. - № 3. - С. 124-127.
8. Аронов М.Н. Лабораторная эксцентриковая вибрмельница // Приборы и техника эксперимента. - 1959. - № 1. - С. 153-154.
9. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. - М.: Наука, 1979. – 236 с.
10. Регета В.П. и др. Прибор для термомеханических испытаний полимеров // Механика полимеров. - 1968. - № 5. - С. 940-942.
11. Акутин М.С., Озеров Г.М., Каргин В.А. О механизме взаимодействия структурообразователей с кристаллическими полимерами. // Пластические массы. - 1966. -№ 12. - С. 32-33.
12. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. Действие УФ - облучения на структуру и свойства при повышенной температуре кристаллизующейся системы: линейный полиэтилен-наноразмерный диоксид кремния // Пластические массы. - 2013. - № 6. - С. 5-10.
13. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. Влияние диоксида кремния различной природы на структуру и свойства линейного полиэтилена при УФ - облучении // Пластические массы. - 2014. - № 5-6. – С. 9-13.
14. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. – К.: Наукова думка, 1980. – 264 с.

## REFERENCES

1. Baramboym N.K. Mechanochemistry of high-molecular compounds. M. : Chemistry, 1978. -384 p. (Rus)
2. Plate N.A., Prokopenko V.V., Kargin V.A. The polymerization of monomers by dispersing certain inorganic substances // Polymer Science. - 1959. -№ 11. - PP. 1713-1720 . (Rus)
3. Kargin V.A., Plate N.A. About chemical grafting on the crystal surface // Polymer Science. - 1959. - № 2. - PP. 330-331. (Rus)
4. Butyagin PY, Berlin AA, Kalmanson A.E., Blumenfeld L.A. On education macroradical in mechanical degradation of polymers vitrified // Polymer Science. - 1959. - № 6. - PP. 865-868. (Rus)
5. Milinchuk V.K., Klinshpont E.R., Pshezhetsky S.Y. Macroradical. -M.: Chemistry, 1980. - 264 p. (Rus)
6. Kargin V.A., Plate N.A., Zhuravlev V.G., Shibaev V.P. The structure and properties of the product of the joint dispersion of polyethylene and carbon black // Polymer Science. -1961. - № 4. – PP. 650-654. (Rus)
7. Gordienko V.P., Mustyatsa O.N., Kovaleva G.N. Structure and mechanical properties of crystallizing systems: linear polyethylene - nanoscale carbides // Ukrainian Chemical Journal. - 2015. - V. 81. - № 3. - PP. 124-127. (Rus)

8. Aronov M.N. Laboratory Vibrating eccentric // Instruments and Experimental Techniques. - 1959. - № 1. - PP. 153-154. (Rus)
9. Teitelbaum B.J. Thermomechanical analysis of polymers. М.: Nauka, 1979. - 236 p. (Rus)
10. Regeta V.P. and others. The device for mechanical testing of polymers // Mechanics of polymers. - 1968. - № 5. - PP. 940-942. (Rus)
11. Akutin M.S., Ozerov G.M., Kargin V.A. On the mechanism of interaction with the crystalline structure-polymers. // Plastics. - 1966. -№ 12. - PP. 32-33. (Rus)
12. Gordienko V.P., Salnikov V.G. The action of UV - radiation on the structure and properties at elevated temperature crystallizing system: linear polyethylene nano-silica // Plastics. - 2013. - № 6. - PP. 5-10. (Rus)
13. Gordienko V.P., Salnikov V.G. Effect of silica of different nature on the structure and properties of a linear polyethylene with UV - irradiation // plastics. - 2014. - № 5-6. - PP. 9-13. (Rus)
14. Solomko V.P. Stuffed crystallizing polymers. Naukova Dumka, 1980. - 264 p. (Rus)

#### РЕФЕРАТ

Гордієнко В.П. Механо-хімічний вплив на структуру і термомеханічні властивості термопластичних систем: поліетилен-карбіди / В.П. Гордієнко, О.Н. Мустяца, Г.М. Ковальова // Вісник Національного транспортного університету. Серія «Технічні науки». Науково-технічний збірник. – К.: НТУ, 2016. – Вип. 1 (34).

Досліджено вплив спільного диспергування лінійного поліетилену і дисперсних карбідів на структуру (на різних рівнях її організації) та фізико-механічні властивості отриманих термопластичних матеріалів. Об'єктом дослідження служив порошкоподібний поліетилен (ПЕ) високої щільності. Як добавки використано дисперсні карбіди кремнію, титану і молібдену. Спільне диспергування ПЕ і всіх зазначених карбідів здійснювали за допомогою лабораторного ексцентрикового вібратора при кімнатній температурі. Вміст зшитих макромолекул і кількість прищепленого полімеру на частинках карбідів визначалися шляхом екстракції незв'язаних макромолекул ПЕ і вільних частинок карбідів киплячим толуолом до постійної ваги залишку. Рентгенографічне дослідження кристалічної структури зразків ПЕ здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3. Термомеханічний аналіз (ТМА) матеріалів проводився за методом Каргіна-Соголової. Залежність деформації при стисканні зразків від температури досліджувалася на термомеханографі. За термомеханічними кривими оцінювали температуру початку високоеластичної деформації і її величину. Встановлено, що введення домішок карбідів зменшує значення початку деформації ПЕ до температури 395 К, переводячи потім полімер в високоеластичний стан. Наявність в ПЕ, що містить карбіди, просторової сітки і щеплених макромолекул на поверхні високодисперсних частинок призводить до того, що полімер після температури 415 К проявляє високоеластичність. Значення високоеластичної деформації ПЕ в температурному діапазоні 415 - 490 К різні залежно від природи введених карбідів. Найбільше значення високоеластичної деформації має полімер, що містить 7% МоС-д, а найменше - ПЕ, що містить 7% SiC-д. Полімер з 7% TiC-д займає проміжне положення. Із співставлення результатів ТМА систем: ПЕ - карбіди (нанорозмірні і дисперговані спільно з полімером) видно, що спільне диспергування полімеру з домішками є більш ефективним. Встановлено кореляцію між структурою і термомеханічними властивостями композиційних матеріалів.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** ПОЛІЕТИЛЕН, КАРБІДИ, СПІЛЬНЕ ДИСПЕРГУВАННЯ, СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ.

#### ABSTRACT

Gordienko V.P., Mustyatsa O.N., Kovalyeva G.N. Mechanical and chemscal impact effect on the structure and thermomechanical properties of thermoplastic systems: polyethylene-carbide. Visnyk National Transport University. Series «Technical sciences». Scientific and Technical Collection. – Kyiv: National Transport University, 2016. – Issue 1 (34).

The impact of combined dispersion of linear polyethylene and dispersed carbides on the structure and physical-mechanical properties of the thermoplastic materials has been researched. Powdered

polyethylene (PP) of high density was the object of the study. Dispersed silicon, titanium and molybdenum carbides were used as additives. Combined dispersion of PP and dispersing carbides was performed using a laboratory eccentric vibration grinding mill at room temperature. The content of the cross-linked macromolecules and the quantity of grafted polymer on carbides' particles were determined by extraction of unlinked macromolecules of PP and free carbides' particles by boiling toluene till the constant mass of residue. X-ray study of the crystal structure of the PP samples was performed by DRON-3 diffractometer. Thermomechanical analysis of materials (TAM) was performed by Kargin-Sogolova method. Dependence of deformation on the temperature during compression of the samples was examined by thermomechanical device. The temperature of the beginning of high-elastic deformation and its size were evaluated by thermomechanical curves. It has been established that input of carbides' additives decreases the point of the beginning of deformation of PP to 395 K, transforming the polymer into high-elastic condition. The fact that PP that contains carbides has the space grid and graft macromolecules on the surface of high- dispersed particles causes the high elasticity of polymer after 415 K. The sizes of high-elastic deformation of PP over the temperature range 415 K to 490 K are different, and they depend on the nature of carbides that were input. The polymer that contains 7% of molybdenum carbide has the highest value of high-elastic deformation, and the polymer that contains 7% of silicon carbide has the lowest one. The polymer that contains 7% of titanium carbide takes an intermediate position. According to comparison of the results of TMA systems it is obvious that the combined polymer dispersion with additives is more effective. The correlation between the structure and thermomechanical properties of composite materials has been established.

KEYWORDS: POLYETHYLENE, CO-DISPERSING, STRUCTURE, PROPERTIES.

#### РЕФЕРАТ

Гордиенко В.П. Механо-химическое воздействие на структуру и термомеханические свойства термопластичных систем: полиэтилен-карбиды / В.П. Гордиенко, О.Н. Мустяца, Г.М. Ковалёва // Вестник Национального транспортного университета. Серия «Технические науки». Научно-технический сборник. – К. : НТУ, 2016. – Вып. 1 (34).

Исследовано влияние совместного диспергирования линейного полиэтилена и дисперсных карбидов на структуру и физико-механические свойства полученных термопластичных материалов. Объектом исследования служил порошкообразный полиэтилен (ПЭ) высокой плотности. В качестве добавок использованы дисперсные карбиды кремния, титана и молибдена. Совместное диспергирование ПЭ и карбидов осуществляли с помощью лабораторной эксцентриковой вибромельницы при комнатной температуре. Содержание сшитых макромолекул и количество привитого полимера на частицах карбидов определяли путём экстракции несвязанных макромолекул ПЭ и свободных частиц карбидов кипящим толуолом до постоянной массы остатка. Рентгенографическое исследование кристаллической структуры образцов ПЭ осуществляли на дифрактометре ДРОН-3. Термомеханический анализ материалов (ТМА) проводили методом Каргина-Соголовой. Зависимость деформации при сжатии образцов от температуры исследовали на термомеханографе. По термомеханическим кривым оценивали температуру начала высокоэластической деформации и её величину. Установлено, что введение добавок карбидов понижает значения начала деформации ПЭ до температуры 395 К, переводя затем полимер в высокоэластичное состояние. Наличие в ПЭ, содержащем карбиды, пространственной сетки и привитых макромолекул на поверхности высокодисперсных частиц приводит к тому, что полимер после температуры 415 К проявляет высокоэластичность. Величины высокоэластичной деформации ПЭ в температурном диапазоне 415 - 490 К разные в зависимости от природы вводимых карбидов. Наибольшие значения высокоэластичной деформации имеет полимер, содержащий 7% МоС-д, а наименьшее - ПЭ, содержащий 7% SiC-д. Полимер с 7% TiC-д занимает промежуточное положение. Из сопоставления результатов ТМА систем: ПЭ - карбиды видно, что совместное диспергирование полимера с добавками является более эффективным. Установлена корреляция между структурой и термомеханическими свойствами композитных материалов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ПОЛИЭТИЛЕН, КАРБИДЫ, СОВМЕСТНОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА.

**АВТОРИ:**

Гордієнко Валерій Пантелеймонович, доктор хімічних наук, професор, головний науковий співробітник, Інститут природно-технічних систем РАН, тел. +7-918-300-23-20, Росія, 354000, Краснодарський край, м. Сочі, вул. Театральна, 8а.

Мустьяца Олег Никифорович, кандидат хімічних наук, Національний транспортний університет, професор кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, e-mail: [chemus@ukr.net](mailto:chemus@ukr.net), тел. 044-275-47-60, Україна, 01010, м. Київ, вул. Суворова, 1.

Ковальова Галина Миколаївна, науковий співробітник, Інститут природно-технічних систем РАН, тел. +7-918-300-23-20, Росія, 354000, Краснодарський край, м. Сочі, вул. Театральна, 8а.

**AUTHOR:**

Gordienko Valeriy P., Ph.D., Chemie (Dr.), Professor of Institute of Natural and Technical Systems of Russian Academy of Sciences. Russia, 354000, Krasnodarskiy Region, Sochi, Teatralnaya St, 8a. +7-918-300-23-20.

Mustyatsa Oleg N., Ph.D., associate professor, National Transport University, professor department of road construction materials and chemistry, e-mail: [chemus@ukr.net](mailto:chemus@ukr.net), tel. 044-275-47-60, Ukraine, 01010, Kyiv, Suvorov str., 1.

Kovalyeva Galina N., research assistant, Institut of Natural and Technical Systems of Russian Academy of Sciences. Russia, 354000, Krasnodarskiy Region, Sochi, Teatralnaya St, 8a. +7-918-300-23-20.

**АВТОРЫ:**

Гордиенко Валерий Пантелеймонович, доктор химических наук, профессор, Институт природно-технических систем РАН, тел. +7-918-300-23-20, Россия, 354000, Краснодарский край, г. Сочі, ул. Театральная, 8а.

Мустьяца Олег Никифорович, кандидат химических наук, Национальный транспортный университет, профессор кафедры дорожно-строительных материалов и химии, e-mail: [chemus@ukr.net](mailto:chemus@ukr.net), тел. 044-275-47-60, Украина, 01010, г. Киев, ул. Суворова, 1.

Ковалёва Галина Николаевна, научный сотрудник, Институт природно-технических систем РАН, тел. +7-918-300-23-20, Россия, 354000, Краснодарский край, г. Сочі, ул. Театральная, 8а.

**РЕЦЕНЗЕНТИ:**

Лисін В.І., кандидат хімічних наук, Національний технічний університет “КПІ”, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії, Київ, Україна.

Березіна Н.О., кандидат хімічних наук, Національний транспортний університет, доцент кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, Київ, Україна.

**REVIEWER:**

Lisin V.I., Ph.D., associate professor, Kyev National Taras Shevchenko University, associate professor, department of general and inorganic chemistry, Ukraine, 03056, Kyiv, Av. Peremogy, 37.

Berezina N.A., Ph.D., associate professor, National Transport University, associate professor, department of road construction materials and chemistry, Kyiv, Ukraine.