

## ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

### *Металлургия и материаловедение*

УДК 678.742.2:544.2

#### **Управление процессами структурообразования в полимерных композиционных материалах на основе СВМПЭ**

А.А. Охлопкова, Т.А. Охлопкова, Р.В. Борисова

*Институт естественных наук Северо-Восточного федерального университета, г. Якутск*

*Исследованы процессы структурообразования при формировании полимерных композитов на основе СВМПЭ и керамических наночастиц. Установлены закономерности управления процессами структурообразования в СВМПЭ, базирующиеся на технологических аспектах повышения структурной активности наночастиц, химической природе и концентрации наполнителей. Показано, что механическая активация нанопорошков способствует устранению их агломерации и обеспечивает их равномерное распределение в СВМПЭ. Выступая в качестве центров кристаллизации полимера, активированные наночастицы формируют структуры с плотной упаковкой структурных элементов в объеме с уменьшением микронапряжений в кристаллических областях полимера. Материалы с подобной структурной организацией характеризуются повышенными деформационно-прочностными и триботехническими характеристиками по сравнению с исходным полимером. Подбором различных по природе наномодификаторов и варьированием их концентраций в полимерной матрице можно создавать гетерогенные системы с регулируемой структурной самоорганизацией, определяющей механические свойства полимерных композиций.*

Ключевые слова: СВМПЭ, наночастица, полимерный нанокомпозит, надмолекулярная структура, механические свойства.

*The processes of structure formation of polymer composites based on UHMWPE and ceramic nanoparticles are investigated. The regularities of control of the processes of structure formation in the UHMWPE based on the technological aspects of improving of structural activity of nanoparticles, chemical nature and concentration of fillers are established. It is shown that mechanical activation of the nanopowders eliminates their agglomeration and ensures uniform distribution in the UHMWPE. Being crystallization centers of a polymer the activated nanoparticles form structures with close-packages of the structural elements in a volume that decrease microstrains in the polymer crystalline phases. Materials with such structural organization have elevated strain-strength and tribological properties in comparison with a base polymer. It is shown that by combination of different nanomodifiers and their concentrations in the polymer matrix it is possible to create heterogeneous systems with controlled structural self-organization defining mechanical properties of polymer compositions.*

Key words: UHMWPE, nanoparticle, polymer nanocomposite, supramolecular structure, mechanical characteristics.

#### **Введение**

Интенсивное освоение богатых сырьевых ресурсов северных регионов Российской Федерации, в

том числе Республики Саха (Якутия), невозможно без надежной и долговечной техники, работоспособность которой во многом ограничивается качеством триботехнических полимерных деталей, которыми комплектуются устройства современных машин, технологического оборудования, автомобильного и грузового транспорта [1]. Разработка новых морозостойких полимерных композиционных материалов с высокими значениями эксплуатационных характеристик является одной из важнейших задач современного материаловедения.

ОХЛОПКОВА Айталиа Алексеевна – д.т.н., г.н.с., акад. АН РС (Я), okhlopkova@yandex.ru; ОХЛОПКОВА Татьяна Андреевна – зав. лаб., botanya05@mail.ru; БОРИСОВА Раиса Васильевна – аспирант, brv0901@yandex.ru.

Применение наночастиц (НЧ) в качестве модификаторов полимеров позволяет разработать уникальные материалы для узлов трения машин и механизмов, эксплуатируемых практически в любых средах в широком диапазоне рабочих температур [2]. Особые перспективы открываются при использовании нанокompозитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в узлах трения машин, эксплуатируемых в северных регионах РФ.

СВМПЭ, как один из наиболее важных конструкционных полимеров, хорошо известен своей способностью сохранять высокие механические и триботехнические свойства при низких и криогенных температурах [3]. Благодаря низкому коэффициенту трения и способности образовывать пленку переноса в процессе трения, СВМПЭ относят к самосмазывающимся полимерам, способным обеспечивать эксплуатацию узлов трения в отсутствие внешней смазки [4].

Высокая молекулярная масса обеспечивает повышенные прочность, ударную вязкость, морозо- и химическую стойкость к агрессивным средам. Эти свойства СВМПЭ широко используют в механизмах, подверженных высокой степени истирания, например, зубчатые колеса, втулки, направляющие, отбойники и пр. В химической промышленности композиты на основе СВМПЭ используют для футеровки емкостей, труб, для транспортировки абразивных и агрессивных материалов, в качестве кранов, вентиляей, задвижек и пр., в добывающей – для облицовки ковшей, кузовов, скатов, транспортных лент, валов и пр.

Структурная активность наполнителей обусловлена размерами в нанометровом диапазоне, обеспечивающими большую поверхность контакта фаз полимер-наполнитель, чем при использовании стандартных наполнителей микрометровых и более размеров. Основной проблемой при создании полимерных нанокompозитов (ПНК) является обеспечение равномерного распределения НЧ в полимерной матрице, что технологически трудоемко вследствие склонности НЧ к агломерации. Кроме того, достаточно сложно сформировать равномерное распределение наполнителей в гетерогенной композиционной системе развитых переходных слоев из-за отсутствия межфазного взаимодействия между неполярным полимером и неорганическими НЧ. Также размерность гранул СВМПЭ по сравнению с НЧ отличается в 10000 раз, поэтому совмещение этих компонентов традиционными методами не приводит к ощутимым результатам. Перспективным решением данной задачи является совместная активация компонентов в высокооборотных мельницах планетарного ти-

па. Этот процесс направлен на увеличение адгезии и эффективной поверхности взаимодействия между частицами СВМПЭ и наполнителя путем возбуждения компонентов под влиянием интенсивного механического воздействия.

Функциональные характеристики наноматериалов определяются их структурной организацией в нанометровом диапазоне, что является весьма сложной задачей для изучения разными методами. Особую роль в изучении сложноорганизованных наноматериалов приобретают комплексные исследования, объединяющие различные методы исследования [5, 6]. Такой подход к исследованию структуры и свойств ПНК дает возможность наиболее правильно описывать и предсказывать свойства полимерных композитов.

### Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследований были использованы СВМПЭ марки TiconaGUR 4120 с молекулярной массой 5 млн. г/моль и нанопорошки волокнистых оксидов алюминия (рис. 1) с различными фазовыми составами ( $\alpha$ - и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (ИНХ НАН Беларуси, Минск), сферических оксидов кремния (ИТПМ им.С.А. Христиановича, Новосибирск), оксидов алюминия, кремния, а также нитридов алюминия и кремния (EmfuturTechnologies, Берлин).

Введение наполнителей в СВМПЭ проводили путем совместной механической активации в планетарной мельнице. ПНК получали методом

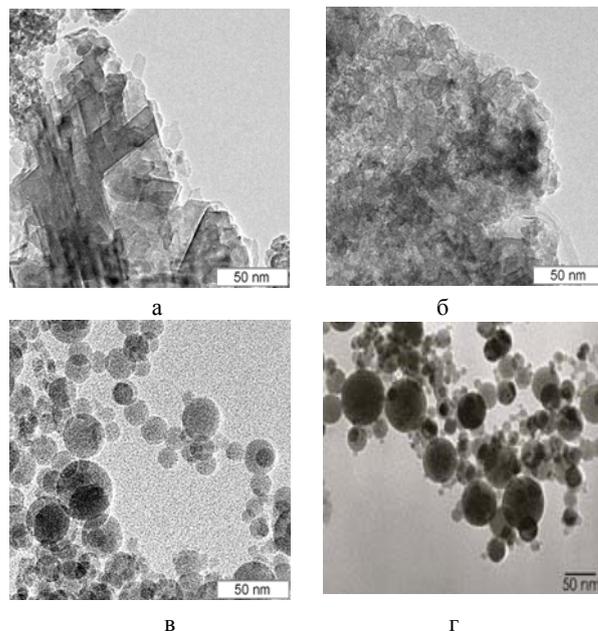


Рис. 1. Нанопорошки:  $\alpha$ -оксид алюминия (а),  $\gamma$ -оксид алюминия (б), диоксид кремния (в), нитрид алюминия (г)

горячего прессования полимеров с подпрессовкой при 4 МПа и прессованием при давлении 10 МПа при температуре 175 – 180°C в течение 20 мин. Содержание наполнителей варьировали от 0,1 до 2 мас. %, поскольку большее наполнение приводит к существенному снижению прочностных показателей.

Методом порошковой рентгеновской дифракции исследованы соотношения кристаллической и аморфной фаз, состав наполнителей, полимерной матрицы и нанокомпозитов. Съёмку образцов проводили на дифрактометре ARLX'Tra фирмы ThermoFisherScientific (Швейцария) на излучении  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ). Сканирование с шагом  $0,1^\circ$ , время накопления в каждой точке 3 с.

Исследование надмолекулярной структуры ПНК проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7800F (Япония). Термополевой катод типа Шоттки обеспечивает более точный анализ исследуемых структур при больших токах зонда и позволяет получать высокое разрешение при малых ускоряющих напряжениях (~2кВ). Такие условия съёмки благоприятны для полимерных материалов, которые достаточно легко плавятся под воздействием больших напряжений.

### Результаты и обсуждение

Структура ПНК с небольшим содержанием НЧ, исследованная методом растровой электронной микроскопии, представлена на рис. 2. Она характеризуется как упорядоченная, сформированная из радиальных сферолитов, не типичных для исходного СВМПЭ. При концентрациях НЧ до 1% сферолиты имеют относительно правильную форму, зарегистрировано, что частицы НЧ оксидов и нитридов металлов являются центрами кристаллизации полимера. При увеличении концентрации НЧ в полимере правильность формы сферолитов нарушается, возникают участки с рыхлой структурой, где сконцентрированы НЧ наполнителя.

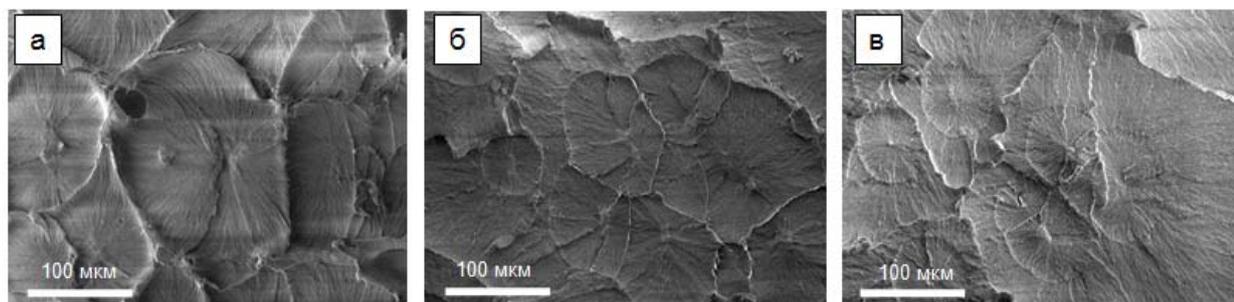


Рис.2. Надмолекулярная структура СВМПЭ + 0,5 мас. % НЧ: оксида кремния (а), нитрида кремния (б), нитрида алюминия (в)

Механизм действия наночастиц на полимерную матрицу заключается в возникновении в результате адсорбции упорядоченных областей полимера на поверхности твердых частиц наполнителей, выступающих в качестве центров кристаллизации (рис.3).

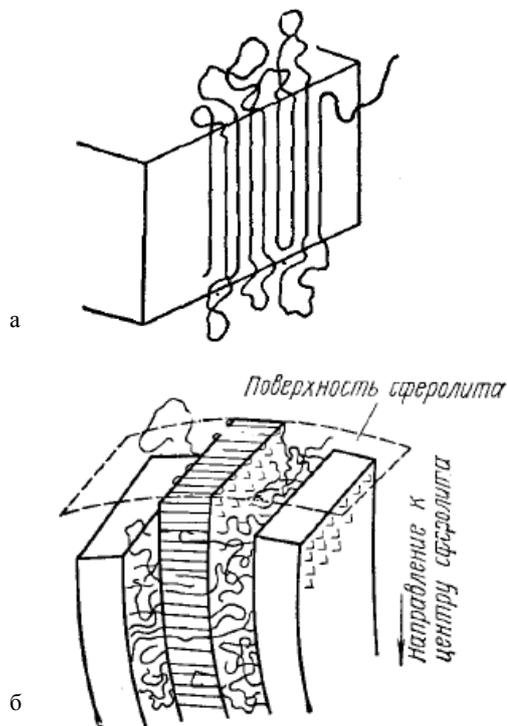


Рис.3. Схема структуры кристаллической фибриллы полимера (а) и схема укладки сегментов в сферолите (б). Показаны кристаллические лепестки и аморфные микрообласти, ориентированные по радиусу сферолита

Исследования влияния малых концентраций неорганических оксидов, выступающих в качестве искусственных зародышеобразователей, на кинетику кристаллизацию показали, что увеличение центров структурообразования приводит к возрастанию общей скорости кристаллизации и уменьшению размера сферолитов. Наблюдается измельчение структурных элементов и увеличение их плотности упаковки в объеме полимерной матрицы с повышением содержания на-

полнителя: средний размер сферолитов образца с 0,1% наполнением ~600 мкм, с 5% наполнением ~50 мкм.

Для установления влияния наночастиц на процессы структурообразования в полимере проведены исследования с использованием метода рентгеновского рассеяния.

СВМПЭ кристаллизуется с образованием ромбической решетки с размерами равновесной элементарной ячейки:  $a=0,74$  нм,  $b=0,493$  нм,  $c=0,254$  нм. Плоскостями складывания для ромбического СВМПЭ являются плоскости (110) и (200) [7, 8]. Для расчетов микроструктурных параметров выбирались дифракционные максимумы на больших углах отражения, так как в соответствии с законом Вульфа-Брегга эти максимумы наиболее чувствительны при определении напряжений.

Методом аппроксимации Вильямсона-Холла по рентгеновским дифрактограммам от исследуемых образцов определены следующие параметры микроструктуры: уровень микроискажения; размеры областей когерентного рассеяния (ОКР). Так как профиль рефлекса широко углового рентгеновского рассеяния ближе к форме функции Лоренца, в работе применяли следующий вид зависимости интегральной полуширины от размера ОКР и величины микронапряжений:

$$\beta = \frac{K_S \lambda}{D \cos \theta} + 4 \varepsilon \tan \theta, \quad (1)$$

где  $\beta$  – физическое уширение дифракционно-го максимума;  $\lambda$  – длина волны  $\text{CuK}\alpha$  излучения, равная  $1,54056 \text{ \AA}$ ;  $K_S$  – константа Шеррера (можно принять единице);  $D$  – размер областей когерентного рассеяния;  $\theta$  – Брегговский угол;  $\varepsilon$  – величина микроискажений кристаллической решетки.

Также произведен учет инструментального вклада в уширение рефлекса с помощью зависимости Кальотти  $\beta_{\text{std}} = \sqrt{W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta}$ ,

где  $W, V, U$  – константы, определяемые методом внешнего стандарта.

Видоизменим функцию (1) как:

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + \varepsilon \cdot 4 \sin \theta. \quad (2)$$

Из полученной линейной функции рассчитаны значения среднего размера ОКР и  $\varepsilon$  в зависимости  $\beta \cos \theta / \lambda$  от  $4 \sin \theta / \lambda$  (рис.4).

Расчет степени кристалличности проводили по программе Crystallinity, где  $\alpha$  рассчитывается как отношение площади кристаллических пиков к сумме площадей кристаллических пиков и аморфного гало.

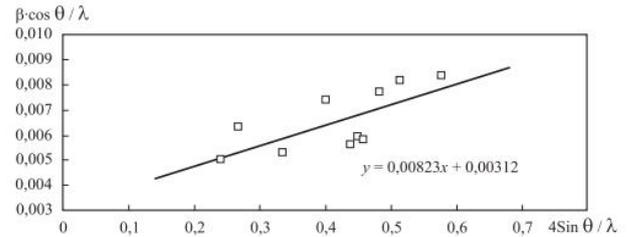


Рис.4. Графики Вильямсона-Холла для ненаполненного СВМПЭ, где  $\varepsilon = 8,23 \cdot 10^{-3}$ ,  $D = 320$  нм

По разнице между размерами ОКР, рассчитанными методами Вильямсона-Холла и Шеррера, определен вклад микроискажений в уширение кристаллических пиков (табл. 1). Представлены структурные параметры ПНК с максимальными значениями механических свойств – композиты с 0,5 мас.% содержанием аморфных соединений кремния и 1 мас. % кристаллических соединений алюминия.

Таблица 1

**Структурные параметры СВМПЭ и ПНК**

| Композит                                  | Степень кристалличности, % | Размер ОКР, нм      |            | Уровень микроискажения, $\times 10^{-3}$ |
|---|----------------------------|---------------------|------------|--|
|   |                            | по Вильямсону-Холлу | по Шерреру |  |
| СВМПЭ                                     | 55                         | 32                  | 21         | 6,05                                     |
| СВМПЭ + 1 мас.% $\text{Al}_2\text{O}_3$   | 48                         | 32                  | 28         | 1,08                                     |
| СВМПЭ + 1 мас.% $\text{AlN}$              | 53                         | 33                  | 24         | 2,02                                     |
| СВМПЭ + 0,5 мас.% $\text{Si}_3\text{N}_4$ | 59                         | 37                  | 25         | 2,56                                     |
| СВМПЭ + 0,5 мас.% $\text{SiO}_2$          | 54                         | 40                  | 32         | 2,90                                     |

Разность в значениях ОКР, рассчитанных двумя методами, свидетельствует о существенной доле микроискажений в кристаллической структуре СВМПЭ. Зарегистрировано значительное снижение уровня микроискажений, что объясняется образованием более совершенной кристаллической структуры полимера по сравнению с исходным СВМПЭ. Установлено, что доля микронапряжений меньше в случае СВМПЭ, наполненного кристаллическими соединениями алюминия, чем у ПНК с аморфны-

ми соединениями кремния, что объясняется разными физическими характеристиками НЧ, такими как размер частиц, насыпная плотность и кристалличность.

Механические испытания ПНК на основе СВМПЭ показали эффективность использования малых добавок наноразмерных наполнителей. Зарегистрировано повышение прочности на 20 – 30%, пластичности материала на 12 – 30%, износостойкости в 1,5 – 2 раза по сравнению с исходным полимером (табл.2).

Т а б л и ц а 2

**Деформационно-прочностные характеристики ПНК на основе СВМПЭ**

| Состав                                       | d, нм | c, мас. % | $\sigma_p$ , МПа | $\epsilon_p$ , % | z, мм | f    |
|--|-------|-----------|------------------|------------------|-------|------|
| СВМПЭ  | –     | 0         | 30               | 315              | 0,31  | 0,38 |
| СВМПЭ + $\alpha$ - $Al_2O_3$ (НАНБ)          | 40    | 1,0       | 38               | 370              | 0,25  | 0,34 |
| СВМПЭ + $\gamma$ - $Al_2O_3$ (НАНБ)          | 7–10  | 0,5       | 37               | 365              | 0,21  | 0,33 |
| СВМПЭ + $SiO_2$ (ИТПМ)                       | 25    | 0,5       | 39               | 390              | 0,18  | 0,28 |
| СВМПЭ + $\alpha$ - $Al_2O_3$ (EMFUTUR Tech.) | 40    | 1,0       | 39               | 395              | 0,14  | 0,26 |
| СВМПЭ + $SiO_2$ (EMFUTUR Tech.)              | 7–14  | 0,1       | 39               | 400              | 0,17  | 0,28 |
| СВМПЭ + $Si_3N_4$ (EMFUTUR Tech.)            | 20    | 0,5       | 35               | 360              | 0,13  | 0,29 |
| СВМПЭ + $AlN$ (EMFUTUR Tech.)                | 35    | 1,0       | 42               | 445              | 0,16  | 0,25 |

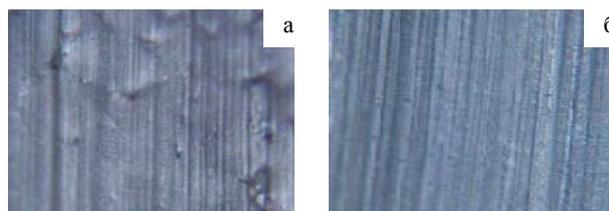
Примечание. d – средний размер наночастиц, c – концентрация наночастиц,  $\sigma_p$  – предел прочности при растяжении,  $\epsilon_p$  – относительное удлинение при разрыве, z – линейный износ, f – коэффициент трения по стали.

Оптимальной концентрацией по механическим свойствам для аморфных НЧ является 0,1 – 0,5 мас.%, для кристаллических НЧ – 1 мас.%. Надмолекулярная структура ПНК с таким содержанием характеризуется как однородная, плотноупакованная со сферолитами правильной формы. Превышение оптимальных концентраций приводит к образованию рыхлых участков, где локализованы агломераты НЧ. Такие дефектные области выступают в качестве концентраторов напряжений, снижающих деформационно-прочностные характеристики ПНК.

Из ранее проведенных работ [9–11] известно, что ухудшение свойств при превышении оптимальной концентрации наполнителя объясняется дальнейшим повышением жесткости ПНК при взаимодействии полимера с модификатором в пределах аморфной фазы, а, следовательно, повышением хрупкости и снижением прочности. Таким образом, при средних степенях наполнения влияние наполнителя распространяется главным образом на аморфные области.

Интенсивность изнашивания ПНК значительно меньше, чем исходного СВМПЭ. На триботехнические свойства полимерных композитов влияет множество факторов, существенными среди которых являются влияние нагрузки, скорости скольжения, ориентационные эффекты, структура поверхностных слоев материалов.

Для определения взаимосвязи между характером износа и структурой ПКМ поверхность композитов после трения была исследована методом оптической микроскопии, увеличение в 325 раз (рис.5).



**Рис.5.** Микрофотографии поверхностей трения ПНК:СВМПЭ +  $AlN$  (а – 0,5 мас. %; б – 1 мас. %)

Поверхности трения ПКМ, полученного механоактивацией компонентов, более гладкие и ориентированные, что вызывает уменьшение коэффициента трения. С увеличением содержания наполнителя происходит сглаживание поверхности трения за счет локализации частиц наполнителя на поверхности изделия, приводящей к пластификации поверхностных слоев материала. Таким образом, на основании результатов исследований показана перспективность использования метода совместной механоактивации наночастиц с СВМПЭ для повышения структурной активности наполнителя.

**Выводы**

Разработаны новые составы полимерных нанокомпозитов с улучшенными механическими и триботехническими свойствами на основе СВМПЭ и неорганических наноразмерных соединений. Показано, что использование нанонаполнителей в качестве структурирующих модифика-

торов в количестве до 1 мас.% приводит к увеличению деформационно-прочностных характеристик ПНК по сравнению с исходным СВМПЭ.

В результате исследований выявлена «организационная», структурообразующая функция наноразмерных неорганических оксидов в полимерных материалах. Управляя процессами структурообразования, можно направленно изменять свойства полимерных композитов.

Замена штатных уплотнений и подшипников скольжения на разработанные материалы позволит повысить ресурс современных оборудований и снизить затраты на эксплуатацию и ремонт.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по Государственному заданию № 11.512.2014/К от 18.07.14.*

### Литература

1. Kirillina Iu. V., Nikiforov L. A., Okhlopkova A. A. et al. Nanocomposites Based on Polytetrafluoroethylene and Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene: A Brief Review // Bull. Korean Chem. Soc. – 2014. – V. 35, № 12. – P. 3411 – 3420.
2. Sciancalepore C., Bondioli F., Messori M. et al. Epoxy nanocomposites functionalized with in situ generated magnetite nanocrystals: microstructure, magnetic

properties, interaction among magnetic particles // Polymer. – 2015.

3. Liu Hongtao, Ji Hongmin, Wang Xuemei. Tribological properties of ultra-high molecular weight polyethylene at ultra-low temperature // Cryogenics 58. – 2013. – P. 1 – 3.

4. Краснов А.П., Наумкин А.В., Юдин А.С. и др. Природа первичных актов фрикционного взаимодействия СВМПЭ с поверхностью стали // Трение и износ. – 2013. – №2. – С. 154 – 164.

5. Рыжонков Д.И. Наноматериалы: учебное пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 365 с.

6. Ayman A. Aly, El-Shafei B. Zeidan, Allah A. Alshennawy et al. Friction and Wear of Polymer Composites Filled by Nano-Particles: A Review // World Journal of Nano Science and Engineering. – 2012, 2. – P. 32–39.

7. Peacock A. Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications CRC Press. – 2000. – 544 p.

8. Vasile C., Pascu M. Practical Guide to Polyethylene Shawbury: SmithersRapra Press. – 2008. – 188 p.

9. Okhlopkova A.A., Sleptsova S. A., Alexandrov G. N. et al. Nanoceramic and Polytetrafluoroethylene Polymer Composites for Mechanical Seal Application at Low Temperature // Bull. Korean Chem. Soc. – 2013. – V. 34, № 5. – P. 1345 – 1348.

10. Лунатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 304 с.

11. Соголова Т.И. Термомеханическое исследование // Энциклопедия полимеров. – М.: Сов.энциклопедия, 1977. – Т. 3. – С. 619 – 623.

*Поступила в редакцию 27.02.2015*

УДК 691.11:620.179.16

## Составление карт распределения плотности в поперечных и продольных сечениях ствола дерева

М.Ф. Лавров

*Инженерно-технический институт Северо-Восточного федерального университета, г. Якутск*

*Проблема улучшения эксплуатационных свойств конструкций из древесины, а также композиционных материалов и клееных изделий на ее основе особенно актуальна для строительства в северных районах. Опыт строительства в Якутии показывает достаточную надежность и долговечность конструкций из древесины лиственницы, несмотря на то, что их применение сопряжено с технологическими сложностями. Например, доски из лиственницы при технологическом процессе сушки коробятся, появляются трещины, а также возрастает жесткость древесины. Перечисленные недостатки вызваны особенностями строения древесного материала, а степень интенсивности их проявления пропорциональна величине показателя плотности древесины. Представлены методы и результаты исследования качественных показателей древесины, полученные в лабораторных и полевых условиях, а также разработанные автором способы графического отображения распределения плотности в поперечных и продольных сечениях ствола дерева по результатам замеров методом ориентированного сверления. Предложенные способы построения графиков распределения плотности позволяют оценивать показатели плотности в круглых сортаментах заготовок, что можно использовать их в качестве теоретической основы созда-*

ЛАВРОВ Михаил Фрументьевич – ст. преподаватель, yakutia@lenta.ru.