

УДК 678: 538.911

**Е. В. Овчинников**, д-р техн. наук, доцент,  
Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Беларусь  
Тел./Факс: +375 (152) 684108; E-mail: [ovchin@grsu.by](mailto:ovchin@grsu.by)

## ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*В статье приведены данные по исследованию морфологии и физико-механические характеристики композиционных материалов, модифицированных функционализированными наноалмазами детонационного синтеза. Показано, что концентрация функционализированных частиц в полимерной матрице находящаяся в пределах от 0,5 % мас. до 2 % мас. позволяет обеспечить необходимый коэффициент трения для металлополимерных пар трения, значения которого находятся в пределах от 0,16 – 0,25 и предела прочности при растяжении нанокomпозиционного полимерного материала от 60 МПа до 90 МПа.*

**Ключевые слова:** морфология, прочность, твердость, трение, наноалмазы, функционализация

**Y. V. Auchynnika**

## FUNCTIONALIZED POLYMER NANOCOMPOSITION MATERIALS

*The article provides data on the study of the morphology and physical and mechanical characteristics of composite materials modified with functionalized detonation synthesis nanodiamonds. It is shown that the concentration of functionalized particles in the polymer matrix is in the range from 0.5% wt. up to 2% wt. allows to provide the required coefficient of friction for metal-polymer friction pairs, the values of which are in the range from 0.16 - 0.25 and the ultimate tensile strength of the nanocomposite polymer material from 60 MPa to 90 MPa.*

**Keywords:** morphology, strength, hardness, friction, nanodiamonds, functionalization

### 1. Введение.

С начала нового тысячелетия при производстве изделий для промышленности большую роль играют композиционные материалы, содержащие в своей структуре нанодисперсные частицы и фазы. Данный класс материалов служит заменителями применяющихся синтетических, природных и искусственных веществ, изготавливаемых на полимерной матрице. Характерными представителями нанокomпозиционных материалов на полимерной основе являются упаковочные пластики, резинотехнические изделия, в частности шины с повышенным эксплуатационным ресурсом, емкости для перевозки агрессивных сред, контейнеры для пищевой промышленности, изделия для фиксации элементов, применяемых в строительной индустрии [1] – [3].

В последнее десятилетие в области переработки полимерных материалов наблюдаются тенденции, связанные с усовершенствованием процессов изготовления изделий из пластических масс, создание новых энерго- ресурсосберегающих технологий, с целью оптимизации условий получения деталей различного функционального назначения из нанокomпозиций полимерных материалов. При формировании функциональных полимерных материалов определяющую роль играют процессы межфазного взаимодействия компонентов. В результате данные явления приводят к формированию граничных слоев особой структуры, определяющих функциональные характеристики полимерных композиционных материалов. Процессы межфазного взаимодействия зависят от технологии совмещения, состава и дисперсности ингредиентов, а также от других факторов. Механизмы протекания, кинетика и влияние на свойства композитов

физико-химических явлений, происходящих на границе раздела «матрица-модификатор» весьма разнообразны [4] – [7].

Наиболее перспективным направлением современного материаловедения является формирование нового класса композиционных материалов путем структурной модификации на микро- и наноуровнях с применением различных энергетических воздействий [5] – [7].

Назначение функционального композиционного материала определяет вид используемого технологического воздействия для модифицирования структуры и физико-механических характеристик композита.

Обычно для создания композиционных материалов различного назначения является применение высокоэнергетических процессов для активации компонентов входящих в его состав. Данными видами энергетического воздействия являются следующие: импульсное воздействие плазменных потоков, и потоком заряженных частиц на активную газовую фазу, полученную из органических и неорганических компонентов; механохимическая активация, создающая условия для существования твердофазных реакций заданной интенсивности с образованием продуктов нестехиометрического состава с особыми свойствами; термомеханическое воздействие на расплав полимеров и композитов; применение нанофазных и нанодисперсных компонентов с нескомпенсированным зарядом; действие высоких температур на материал, приводящее к образованию заданного градиента распределения физико-механических характеристик в нанокomпозиционных материалах и нанобъектах.

В связи с интенсификацией синтеза новых полимерных материалов перед производителями новых нанокomпозиционных полимерных материалов встала новая задача по переработке и утилизации нанокomпозиционных полимерных материалов. Таким образом, разработка новых методик по определению физико-механических характеристик нанокomпозиционных полимерных материалов, а также усовершенствование действующих технологических процессов являются определяющими мерами улучшения эксплуатационных или других свойств конечных изделий. Одной из основных характеристик определяющих технологичность переработки нанокomпозиционных полимерных материалов являются реологические свойства их расплавов. Фундаментальными реологическими характеристиками являются вязкость и упругость. Определяющее влияние на данные параметры оказывают молекулярная масса, структура полимера, молекулярно-массовое распределение, скорость течения, давление, температура. Глубокое понимание взаимосвязей между структурой нанокomпозиционных материалов, молекулярными и реологическими характеристиками необходимо для определения критериев разработки новых подходов для переработки нового класса машиностроительных материалов на основе полимерных матриц.

Целью исследований является изучение морфологии и физико-механические характеристики композиционных материалов, модифицированных функционализированными наноалмазами детонационного синтеза.

## **2. Методика эксперимента.**

При разработке составов нанокomпозиционных материалов на основе термопластичных полимеров исследовалась морфология сколов полиамидных матриц, модифицированных функционализированными микро- и нанодисперсными частицами методом атомно-силовой микроскопии. В качестве объекта исследований был взят ПА-6 210/310 (ОАО «Гродно Азот» филиал «Завод Химволокно»), в качестве модифицирующего агента использовали УДА (НП ЗАО Синта). УДА подвергали обработке в рас-

творе фторсодержащего соединения для формирования олигомерной оболочки вокруг частиц алмаза детонационного синтеза.

Процентное содержание модификатора составляло от 0,2 % мас. до 1 % мас. В качестве альтернативного модификатора применяли стеклянные стеклосферы диаметром от 50 до 170 мкм. Процентное содержание модификатора составляло от 1 % мас. до 6 % мас. Исследование морфологии поверхности полимерного композита, полученного разрушением последнего в жидком азоте, проводили методом атомно-силовой микроскопии на приборе NT-206 (рис. 1).

### **3. Основное содержание и результаты работы**

Исходя из полученных данных атомно-силовой микроскопии видно, что введение стеклянных микрочастиц приводит к образованию развитого рельефа. Шероховатость поверхности возрастает с увеличением концентрации модификатора. Данный эффект наблюдается и при модифицировании полиамида функционализированными углеродными частицами, однако он выражен в меньшей степени.

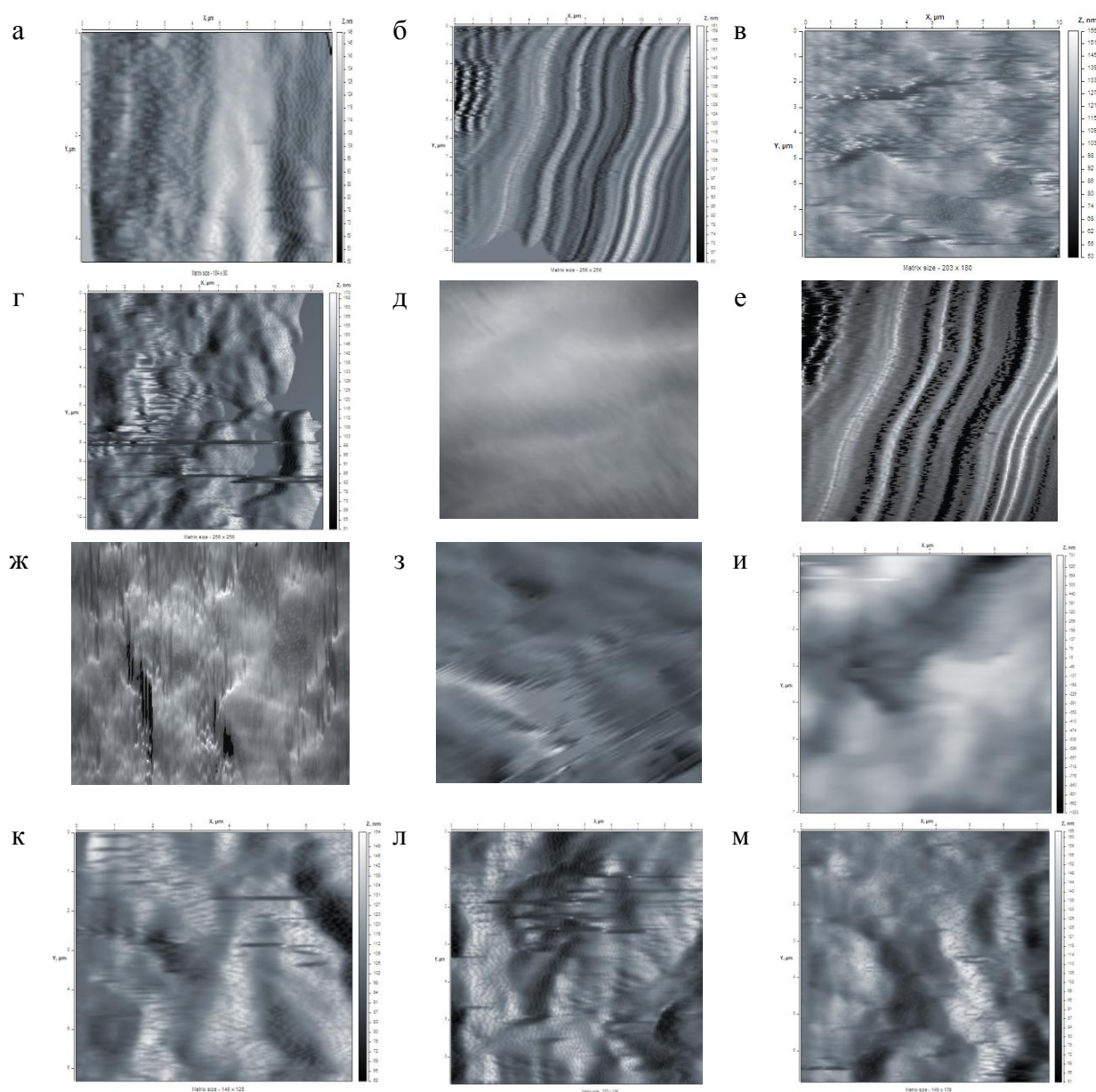
Предлагаемые составы нанокпозиционных материалов могут быть использованы в машиностроении для изготовления изделий и покрытий, эксплуатируемых при воздействии коррозионных сред и отсутствии или ограниченной подачи смазочного материала в зону трения.

Для улучшения триботехнических характеристик высокомолекулярных полимеров различного функционального назначения широко применяют полимерные модификаторы связующие, главным образом, фторсодержащие олигомеры, полиолефины [1-4].

В современных конструкциях машин и механизмов широко применяют композиционные триботехнические материалы, из которых изготавливают детали узлов трения и покрытия для деталей трения. Такие материалы разработаны на основе термопластичных полимерных матриц и содержат в качестве функциональных добавок сухие смазки, смазочные масла, легкоплавкие полимеры, порошки политетрафторэтилена, силикаты и т.п. [1-6]. Содержание функциональных модификаторов составляет от 1 % мас. до 40 % мас., что позволяет в широких пределах регулировать служебные характеристики композиционных материалов. Однако введение в состав матрицы значительных количеств наполнителей затрудняют их переработку и способность формировать из композита однородные малодефектные покрытия на металлических изделиях. При малом содержании модификаторов и наполнителей не обеспечивается требуемый технический эффект.

Разработан композиционный материал для триботехнических материалов на основе модифицированного полиамида 6, включающий гранулят или криогенно измельченный порошок ПА 6 и смесь частиц алмазоподобной и графитоподобной модификаций углерода [5]. Данные материалы обладают повышенными физико-механическими характеристиками, однако частицы УДА и УДАГ при агломерировании формируют области с повышенным коэффициентом трения.

Известен композиционный материал для триботехнических покрытий на основе полиамида, содержащий углеродный наполнитель и полимерный модификатор – полиэтилен [6]. При повышении нагрузочно-скоростных режимов эксплуатации полиолефин плавится и образует на поверхностях трения пленку, выполняющую функцию смазки. Недостатком покрытия из такого материал является сравнительно высокий коэффициент трения при «мягких» режимах эксплуатации.



а – г, и – м – 2D-изображение морфологии поверхностных слоев композиционных материалов, д – з – фазовый анализ поверхностных слоев композита

Рисунок 1. Морфология поверхностных слоев композиционных материалов на основе полиамида 6, модифицированного микро- (стеклосферы, а – з) и нанодисперсными функционализированными частицами (УДА, модифицированный фторорганикой, и – м)

Применяется композиционный триботехнический материал, содержащий гранулят или порошок полиамида 6, полимерный модификатор и сухую смазку [5-7]. В данном композиционном материале в качестве полимерного модификатора используют частицы полиамида 11 в смеси с политетрафторэтиленом, а в качестве сухой смазки используют слоистый силикат содержащий минерал (каолинит, бентонит, монтмориллонит). Покрытия из данного композиционного материала обладают высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения, в т.ч. при эксплуатации узла без подвода

внешней смазки. Существенным недостатком аналога является необходимость тщательного сепарирования компонентов для обеспечения гомогенности покрытия. Известен композиционный материал на основе модифицированного полиамида, содержащий углеродный наполнитель, представляющий собой смесь графита, углеводородного волокна и нанодисперсного углерода [5-7]. Модифицирование полиамида 6 полиолефином обеспечивает снижение коэффициента трения при повышенных эксплуатационных режимах вследствие плавления полиолефина, а введение в состав композиции сухой смазки повышает стабильность триботехнических характеристик. Недостатком покрытия является сравнительно высокий коэффициент трения при «мягких» режимах эксплуатации, при которых температура в зоне трения не достигает температур плавления модификатора (393 – 413 К).

Таблица 1. – Составы композиционных материалов для триботехнических материалов

Компонент	Содержание в материале, мас. %								
	Прототип	Заявляемые составы							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1. Полимерная матрица									
-полиамид 11 (Rilsan)	99,0	-	-	-	-	-	-	94,0	97,0
-полиамид 6	-	99,6	99,0	98,0	97,5	95,0	95,0	-	-
2. Углеродный наполнитель									
- графит	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
- алмазоподобная модификация углерода УДА	-	0,2	0,5	1	1	2	3	4	0,1
3. Фторсодержащий олигомер	-	0,2 (фолеокс) ) Ф-1	0,5 (фолеокс) ) Ф-1	1 (фолеокс) ) Ф-1	1,5 (фолеокс) ) Ф-1	3,0 (фолеокс) ) Ф-1	2,0 (фолеокс) ) Ф-1	2,0 (эпилам)	2 (фолеокс) ) с)

Предлагаемым составом наноконпозиционного материала, в том числе и для триботехнических покрытий, является состав, содержащий гранулят или порошок полиамида 6, сухую модифицированную углеродную смазку, обработанную во фторсодержащей среде [5-7]. В данном композиционном материале в качестве полимерного модификатора используют порошок нанодисперсных углеродных частиц, обработанных в растворе фторсодержащего соединения с молекулярной массой от 1500 а.е.м. до

2800 а.е.м. В качестве компонентов углеродного наполнителя использовали промышленный продукт марки УДА, выпускаемый ЗАО “Синта”. Дисперсность наночастиц продукта УДА составляла  $2 \div 12$  нм. В качестве фторсодержащих олигомеров использовали продукты с общей структурной формулой  $R_f-R_1$ , где  $R_f$  – фторсодержащий радикал,  $R_1$  – функциональная группа: OH, COOH,  $CF_3$ . Молекулярная масса таких олигомеров, выпускаемых под торговыми марками «Фолеокс», «Эпилам», составляют 2000-2200ед. Полученные образцы исследовали по истечении 24 часов, по общепринятым методикам. Триботехнические испытания проводили по схеме “палец-диск” при скорости скольжения 1 м/с и нагрузкой  $5 \div 10$  МПа. Покрытие наносили на торцовую часть металлического образца из стали 45. Испытания проводили без смазки и со смазкой маслом И-20А, которую подавали в зону трения с помощью фитиля.

Таблица 2. – Физико-механические характеристики функционализированных нанопозиционных материалов.

Характеристика	Показатель для материала								
	Прото-тип	Заявляемый состав							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1. Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	55	70	75	80	85	90	87	45	59
2. Твердость по Бринеллю, МПа	70	76	79	81	83	82	81	55	69
3. Адгезионная прочность, н/м									
-исходная	1,5	1,9	2,1	2,2	2,6	2,7	2,5	1,6	1,8
-после одного часа кипячения в воде	0,8	1,6	1,9	2,1	2,2	2,3	2,2	1,3	1,4
4. Коэффициент трения									
-без смазки									
при P=5 МПа	0,20	0,14	0,14	0,14	0,17	0,17	0,16	0,20	0,17
P=10 МПа	0,25	0,13	0,11	0,11	0,10	0,10	0,11	0,13	0,12
-со смазкой									
при P=5 МПа	0,15	0,13	0,12	0,10	0,10	0,15	0,15	0,15	0,12
P=10 МПа	0,10	0,10	0,08	0,08	0,08	0,08	0,10	0,10	0,10

В процессе трения, в результате наличия на поверхности углеродных частиц полимер-олигомерной фторированной оболочки, происходит образование разделительного слоя между трущимися поверхностями, содержащего фторированные компоненты. Наличие фторсодержащих соединений в третьем теле приводит к снижению коэффициента трения (составы I-VI). Триботехнические и прочностные характеристики композиционных материалов, полученных из представленных по прототипу и заявленным составам, приведены в таблицах 1-2. Как следует из данных таблиц 1-2, заявленные составы в заявленном соотношении компонентов (составы II-VI) превосходит прототип по прочностным и триботехническим характеристикам. Превышение заявленного содержания (состав VII) не дает дальнейшего дополнительного эффекта, а уменьшение содержания (состав I) приводит к снижению эффекта. Модифицирование функционализированными углеродными наноразмерными частицами полиамидной матрицы на основе полиун-

деканамида приводит к возрастанию прочностных и триботехнических характеристик, однако данные значения ниже чем для полиамида 6, что обусловлено более низкими физико-механическими характеристиками базовой матрицы полиамида 11 по сравнению с полиамидом 6. Предварительная обработка нанодисперсных частиц алмаза фторсодержащими олигомерами приводит к формированию на поверхности полимер-олигомерной органической оболочки, что способствует более высокому термодинамическому совмещению низкоразмерных частиц алмаза в полимерной матрице.

#### 4. Заключение

Таким образом, показано, что концентрация функционализированных частиц в полимерной матрице находящаяся в пределах от 0,5 % мас. до 2 % мас. позволяет обеспечить необходимый коэффициент трения для металлополимерных пар трения, значения которого находятся в пределах от 0,16 – 0,25 и предела прочности при растяжении нанокomпозиционного полимерного материала от 60 МПа до 90 МПа.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Ловшенко, Ф. Г. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы / Ф. Г. Ловшенко – М.: Энергоатомиздат, 2004. – 519 с. – ISBN 5-283-00783-9.
2. Головин, Ю. И. Введение в нанотехнологию / Ю. И. Головин. – М.: Машиностроение, 2003. – 112 с. – ISBN 5-94275-074-2.
3. Кабаяси, Н. Введение в нанотехнологии / Н. Кабаяси. – М.: БИНОМ, 2005. – 134 с. – ISBN 978-5-94774-841-3.
4. Анищик, В. М. Наноматериалы и нанотехнологии / В. М. Анищик. – Минск: Изд. центр БГУ, 2008. – 375 с. – ISBN 978-985-476-818-8.
5. Пат. 2219212 Российская Федерация, МПК7 C09D 177/02, 5/03. Композиционный материал для триботехнических покрытий / В. А. Струк, Г. А. Костюкович, В. И. Кравченко, Е. В. Овчинников, М. М. Семеняко, И. Ю. Ларин; заявитель ОАО «Белкард». – № 2002125406/04; заявл. 19.09.2002; опубл. 20.12.2003. Бюл. № 35. – С.10-17.
6. Пат. 2223304 Российская Федерация, МПК7 C10M 169/04, C08L 77/00 (C10M 169/04, 125:02, 107:44), C10N 30:06. Композиционный материал для узлов трения автомобильных агрегатов / В. А. Струк, Г. А. Костюкович, В. И. Кравченко, Е. В. Овчинников, М. М. Семеняко; заявитель ОАО «Белкард». – № 2002125404/04, заявл. 19.09.2002; опубл. 10.02.04. Бюл. № 4. – С.1-6.
7. Пат. 10391 Республика Беларусь, МПК (2006) C09D 177/00. Композиционный материал для триботехнических покрытий / В. А. Струк, В. И. Кравченко, Г. А. Костюкович, С. В. Авдейчик, Л. С. Белый, Е. В. Овчинников, В. А. Лиопо; заявитель ОАО «Белкард». – № а 20060609; заявл. 19.06.2006; опубл. 28.02.2008. Бюл. № 1. – С.1-8.

Поступила в редколлегию 05.01.2021 г.