

УДК 678: 538.911

Е. В. Овчинников, д-р техн. наук, доц., **В. А. Лиопо**, д-р физ.-мат. наук, проф.,
А. П. Возняковский, д-р хим. наук, проф., **А. А. Возняковский**, аспирант,
Н. М. Чекан, канд. физ.-мат. наук, **Е. И. Эйсымонт**, канд. техн. наук, доцент.
Гродненский государственный университет, Беларусь
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Россия
Физико-технический институт, Беларусь
Тел. +375(152)684108, E-mail: ovchin_1967@mail.ru

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В статье рассмотрены вопросы формирования композиционных материалов на полимерной матрице, модифицированных нанодисперсными функционализированными углеродными частицами. Данные композиты нашли широкое применение в машиностроении при производстве деталей и изделий различного функционального назначения. В качестве объекта исследований использовали полиэтилен высокого давления, модифицированный функционализированными нанодисперсными частицами алмаза. Показано, что введение данного типа модификатора приводит к изменению в структуре модифицируемого полимера. Данный эффект сопровождается увеличением физико-механических характеристик композитов по сравнению с композиционными материалами, получаемыми модифицированием ультрадисперсными частицами детонационного алмазосодержащего графита.

Ключевые слова: структура, наноалмазы, свойство, трение, полиолефины

Y.V. Auchynnika, V.A. Liopa, A.P. Voznyakovsky, A.A. Voznyakovsky, N.M. Chekan, E.I. Eysymont

NANOCOMPOSITION FUNCTIONALIZED POLYMERIC MATERIALS

The article discusses the formation of composite materials on a polymer matrix modified with nanodispersed functionalized carbon particles. These composites are widely used in mechanical engineering in the production of parts and products for various functional purposes. High pressure polyethylene modified with functionalized nanodispersed diamond particles was used as an object of research. It is shown that the introduction of this type of modifier leads to a change in the structure of the polymer being modified. This effect is accompanied by an increase in the physicomechanical characteristics of composites in comparison with composite materials obtained by modifying ultrafine particles of detonation diamond-containing graphite.

Keywords: structure, nanodiamonds, property, friction, polyolefins

Введение. Среди широкой номенклатуры наноконпозиционных материалов на основе полимерных матриц особое место занимают полимеры, модифицированные аллотропными модификациями углерода – наноконпозиты, в составе которых преобладающее модифицирующее действие оказывают наночастицы алмаза, нанотрубок, нановолокон, нанодисперсной сажи и т.д. [1 – 5]. Анализ показывает, что наноконпозиционные материалы, полученные в результате модифицирования нанодисперсным углеродом, полученным по различным технологиям и введенный в расплав матричного связующего, представляют особый класс композитов, отличающихся по структуре и служебным характеристикам от традиционных композиционных материалов, полученных, например, путем смешения термодинамически несовместимых или совместимых полимеров [6 – 7].

Согласно проведенным исследованиям установлено, что на границе раздела «полимерная матрица – углеродная наночастица» происходят межфазные процессы, скорость протекания которых зависит от эксплуатационных параметров, а также

оказывают существенное влияние на триботехнические деформационно-прочностные, адгезионные, теплофизические и др. функциональные характеристики материалов и изделий [6-7].

Вместе с тем, системных исследований особенностей структуры и фазовых превращений в полимерных нанокомпозитах, содержащих углеродные нанодисперсные модификаторы недостаточно, что существенно влияет на диапазон практического применения конструкций и изделий из них [8, 9].

Далее представлены результаты комплексных исследований структуры нанокомпозитов, содержащих в своей структуре функционализированные нанодисперсные частицы алмаза на основе термопластичных матриц, которые наиболее широко применяют в производстве различных изделий для автотракторной, авиационной, железнодорожной, горнодобывающей техники, а также при производстве конструкций и технологического оборудования для химической промышленности, агропромышленного комплекса. Для придания полимерным материалам, требуемых физико-механических характеристик вводят нанодисперсные функционализированные частицы алмаза. Функционализацию частиц проводят путем обработки частиц в различных кислотах, что позволяет то или иной слой органических соединений с поверхности алмазного ядра, получаемого по взрывной технологии. Другим направлением является формирование «полимер-олигомерной шубы» на поверхности алмазного ядра путем обработки в растворе соответствующего полимера или олигомера, а также формирования таких слоев путем применения вакуумных технологий. В ряде работ [8-12] был установлен эффект существенного улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств полимеров при модифицировании «допинговыми» добавками с содержанием модификатора ~0,005 мас. % – 0,1 % мас. Эффект повышения прочности композиций объясняется тем, что наполнитель выступает в роли искусственных зародышей структурирования, концентрируясь в кристаллической фазе полимера, и приводит к его упрочнению [8]. Показано, что модифицирование политетрафторэтилена ультрадисперсными кластерами синтетического углерода уменьшает на порядок интенсивность изнашивания полимера [12].

Методика эксперимента. Для определения структурных изменений в полиэтилене высокого давления (ПЭВД) при модифицировании его функционализированными нанодисперсными частицами алмаза исследовались рентгенограммы, полученные на рентгеновском дифрактомере общего назначения ДРОН-3.0. В дифрактометре использовали излучение линии $K\alpha$ от трубки с медным антикатодом, фильтрованное на длине волны – 1,541 Å. Степень кристалличности модифицированного полимера оценивали по формуле Руланда [12]:

$$\omega_c = [I_c / (I_c + kI_a)] \times 100\% \quad (1)$$

где I_c – интенсивность дифракционного максимума;

I_a – интенсивность аморфного гало; k – поправочный коэффициент [12];

ω_c – степень кристалличности. Средний размер кристаллитов L оценивали по формуле Шеррера [152]:

$$L = \lambda / \Delta \cos Q \quad (2)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения; Δ – полуширина максимума; Q – угловое положение максимума; L – средний размер кристаллитов

Для более детального изучения структурных изменений в ПО при введении ультрадисперсных кластеров синтетического углерода строили корреляционные

функции $W(r)$, связанные с функциями радиального распределения атомной плотности $4\pi r^2\rho(r)$ условием, вытекающем из формулы Цернике-Принса [12]:

$$W(r) = 4\pi r^2 \rho(r) - 4\pi r^2 \rho_{av} = 8\pi r \int \frac{I_o(S) - S f_k^2(S)}{\sum_k f_k^2(S)} S \sin(2\pi r S) dS \quad (3)$$

где $I_o(S)$ – нормированная интенсивность рассеянного рентгеновского излучения; f_k^2 – структурный фактор; k -го атома; ρ_{av} – средняя атомная плотность; r – модуль межатомного вектора (радиус координационной сферы). Триботехнические исследования проводили на машине трения типа FT-2, которая работает по схеме «плоскость – сфера» в условиях сухого трения сферического образца диаметром $R=1,5$ мм. Испытания проводили при нормальной нагрузке от 20 до 40 Н и линейной скорости скольжения 0,1-0,5 м/с. Морфологию поверхностей трения композиционных материалов осуществляли на универсальном металлографическом микроскопе “MDS 1600T”

Результаты исследований. Изменения в структуре полимеров, происходящие при введении модификатора, изучали методами ИК-спектроскопии. Исследования проводили на приборе Tensor 27. На рентгенограммах ПЭВД марки LD150 BW, модифицированных функционализированными частицами алмаза в области углов дифракции $2\theta = 14-30^\circ$ наблюдается отчетливое гало с наложенными на него достаточно выраженным брэгговскими максимумами (рисунки 1 – 2). В области углов $2\theta=32-50^\circ$ на рентгенограммах отмечено второе более размытое гало.

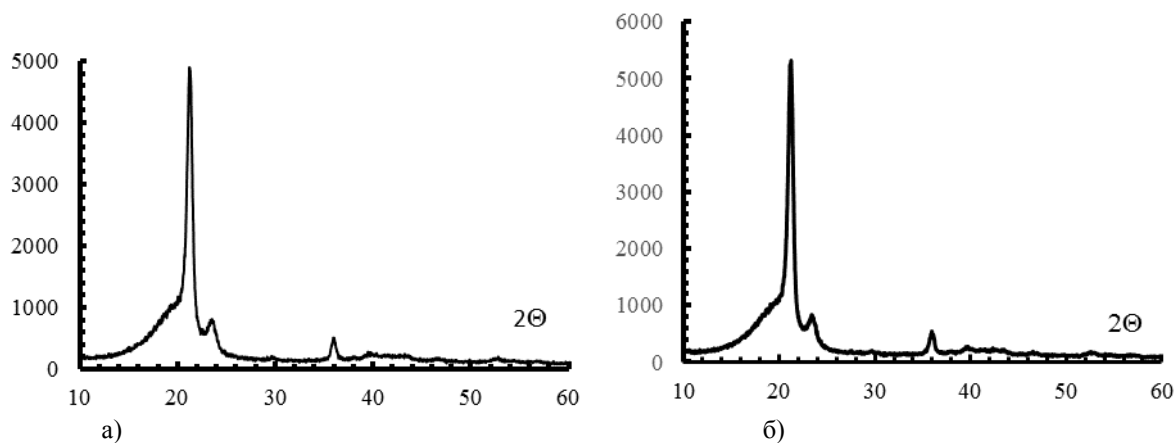


Рисунок 1. Рентгенограммы полиэтилена высокого давления, модифицированного функционализированными частицами нанодисперсного алмаза: а – содержание модификатора 0,17 % мас., б – содержание модификатора 0,25 % мас.

Проведенный расчет значений степени кристалличности по уравнению (1) показал, что введение модификатора приводит к изменению степени кристалличности модифицированных полимеров. Степень кристалличности модифицированного образца имеет точку экстремума, находящуюся в области концентраций модификатора $\sim 0,5$ % мас. и составляет ~ 82 % (таблица 1).

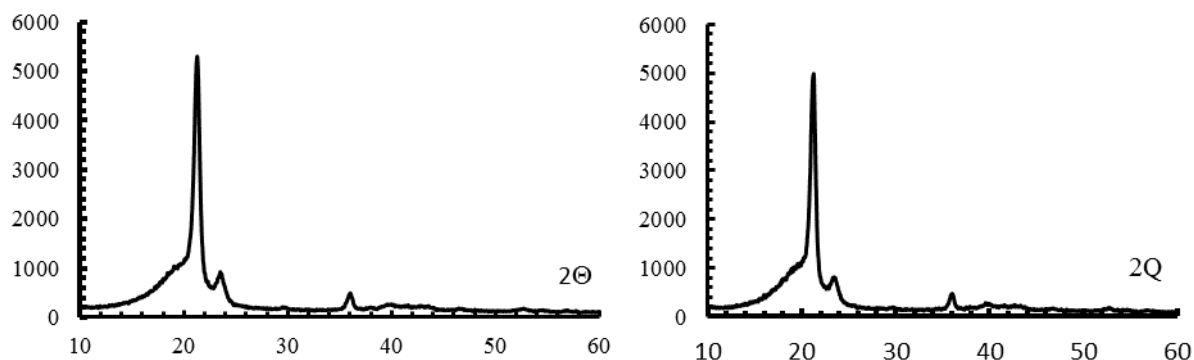


Рисунок 2. Рентгенограммы полиэтилена высокого давления, модифицированного функционализированными частицами нанодисперсного алмаза: а – содержание модификатора 0,5 %мас., б- содержание модификатора 1 % мас.

Таблица 1. – Зависимость степени кристалличности композиционных полимерных материалов от концентрации модификатора

С, %	0	0,17	0,25	0,5	1
ε, %	74	77	79	82	79

Модификатор оказывает влияние на средний размер кристаллитов полиэтилена. Введение 0,17 % модификатора в ПЭНД приводит к уменьшению размеров кристаллитов с 180 Å до 175 Å (таблица 2). Дальнейшее увеличение содержания ультрадисперсных кластеров синтетического углеродного вещества уменьшает средний размер кристаллов до 152 Å (концентрация 0,5 %).

Таблица 2. – Зависимость средних размеров кристаллов полимера от концентрации модификатора

С, %	0	0,17	0,25	0,5	1
гПЭВД, Å	180	175	173	152	164

Введение функционализированных частиц нанодисперсного алмаза приводит к существенным изменениям в аморфной части полимера (таблица 3). Для оценки изменений атомных координаций были использованы относительные координационные числа (ОКЧ), (число атомов в первой координационной сфере исходного полиэтилена принято за 100 %), т.е. ОКЧ соответствующей координационной сферы – это процентное отношение числа атомов в ней к числу атомов в сфере радиусом, равным радиусу первой координационной сферы исходного полиэтилена (таблица 3).

Таблица 3. – Зависимость относительного координационного числа ΔS от процентного содержания функционализированных частиц нанодисперсного алмаза в полиэтилене.

ПЭВД	С, %	0	0,17	0,25	0,5	1
	ΔS	1	1,14	1,19	1,21	1,22
	r, Å	1,56	1,53	1,51	1,50	1,49

Из таблицы видно, что введение модификатора в полиэтилен низкой плотности приводит к увеличению значения ОКЧ до 1,22. По-видимому, это связано с появлением

в аморфной матрице полимера областей молекулярного упорядочения. Необходимо отметить, что введение модификатора приводит к изменению радиуса координационной сферы, который соответствует длине связи С-С.

Определение оптической плотности полосы поглощения лежащей, в области 1378 см^{-1} и соответствующей поглощению метильных групп, показало, что введение функционализированных частиц нанодисперсного алмаза приводит к увеличению значений ее оптической плотности (таблица 4). Полоса поглощения, лежащая в области $720 - 730\text{ см}^{-1}$ соответствует маятниковым колебаниям групп $-\text{CH}_2-$ и зависит от степени упорядочения полимера. Введение модификатора приводит к увеличению значений оптической плотности данной полосы поглощения (таблица 4).

Таблица 4. – Зависимость оптической плотности полос поглощения от концентрации модификатора в ПЭВД

C, %	0	0,1	0,3	0,5	1
$D_{720,\nu}\text{ см}^{-1}$	0,71	0,96	0,95	0,89	0,75
$D_{1378,\text{ см}^{-1}}$	0,17	0,32	0,27	0,39	0,17

Таким образом, исходя из структурных исследований, можно констатировать, что введение функционализированных частиц нанодисперсного алмаза углерода приводит к структурным изменениям в аморфной части полиэтилена, происходит образование областей локального упорядочения. Наблюдается существенное изменение степени кристалличности полимеров при модифицировании, отмечается изменение размеров кристаллических образований. Увеличение оптической плотности полосы поглощения лежащей при 1378 см^{-1} , по-видимому, свидетельствует о формировании физической сетки лабильных связей в аморфной части полимера при введении модификатора.

Изменения в физических переходах, которые наблюдались при введении модификатора, изучали методами дериватографии. Исходя из данных ДТА, можно оценить степень кристалличности модифицированного полиэтилена путем сравнения площади эффекта плавления с площадью аналогичного эндотермического эффекта исходного полиэтилена. Исходя из проведенных исследований показано, что площадь эффекта плавления зависит от количества модификатора в полиэтилене, что подтверждает данные рентгеноструктурного анализа.

Изменения структуры, прочностных и теплофизических свойств, в конечном счете, сказывается на триботехнических характеристиках полиэтилена, модифицированного функционализированными частицами нанодисперсного алмаза (рис. 3-б).

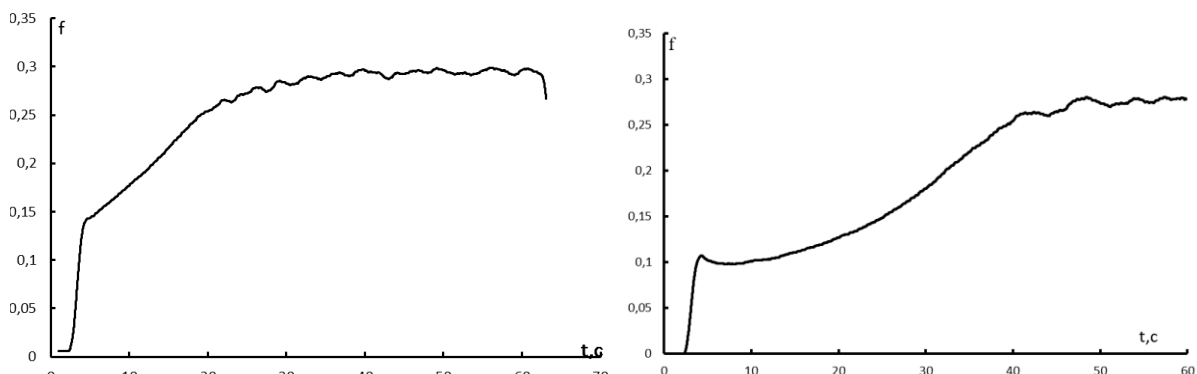


Рисунок 3. Зависимость коэффициента трения от времени трибоиспытаний пары трения «ШХ15-наноккомпозит». а- содержание функционализированных нанодисперсных

частиц алмаза в полиэтилене – 0,17 % мас., б- содержание функционализированных нанодисперсных частиц алмаза в полиэтилене – 0,25 % мас.

Зависимость коэффициента трения модифицированного полиэтилена от содержания функционализированных частиц нанодисперсного алмаза имеет немонотонный характер (рисунки 3 – 4). Минимальным значением коэффициента трения обладают композиции с содержанием модификатора ~ 1 % мас.

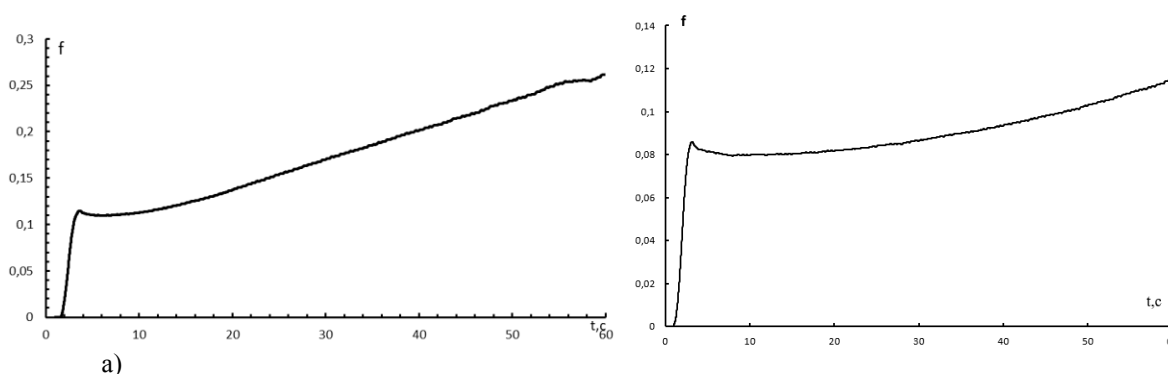


Рисунок 4. Зависимость коэффициента трения от времени трибоиспытаний пары трения «ШХ15-наноккомпозит»: а - содержание функционализированных нанодисперсных частиц алмаза в полиэтилене – 0,5 % мас., б - содержание функционализированных нанодисперсных частиц алмаза в полиэтилене – 1 % мас.

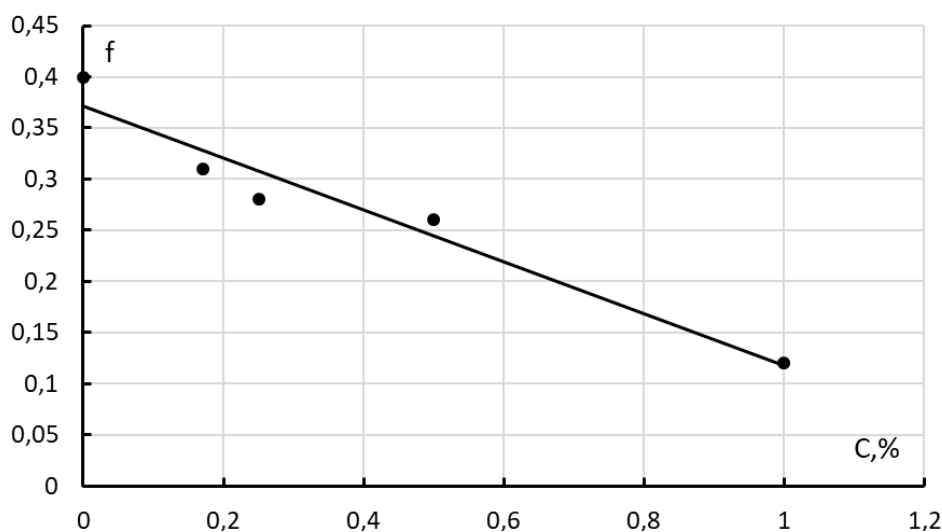


Рисунок 5. Зависимость коэффициента трения от концентрации нанодисперсного модификатора для пары трения «ШХ15-наноккомпозит»

На рисунке 6 приведены снимки поверхности трения полиэтилена, модифицированного ультрадисперсными кластерами синтетического углерода.

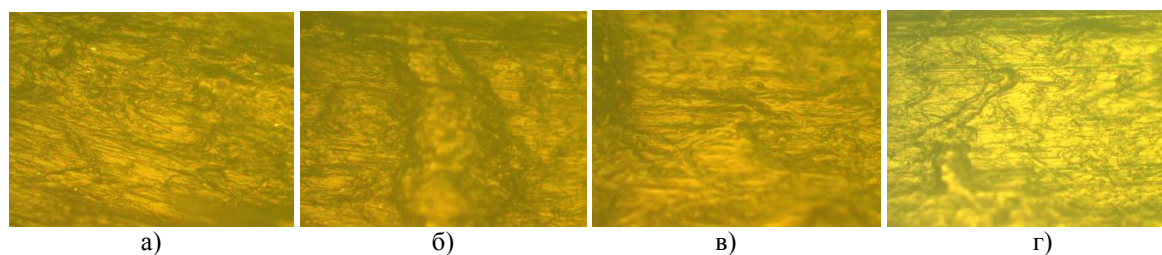


Рисунок 6. Морфология поверхности пары трения «ШХ15-наноккомпозит»: а - содержание функционализированных нанодисперсных частиц алмаза в полиэтилене – 0,17 % мас.; б - содержание функционализированных нанодисперсных частиц алмаза в полиэтилене – 0,25 % мас.; в - содержание функционализированных нанодисперсных частиц алмаза в полиэтилене – 0,5 % мас.; г - содержание функционализированных нанодисперсных частиц алмаза в полиэтилене – 1 % мас.

Изображение поверхности трения ПЭВД имеет отчетливо ориентированный вдоль направления скольжения рельеф с высотной характеристикой $R_a=456$ нм. Элементы рельефа представляют собой “валики”. Характер морфологии поверхности трения свидетельствует, что для ПЭВД при трении без подвода внешней смазки преобладает деформационная составляющая силы трения. Введение ультрадисперсных кластеров синтетического графита приводит к существенным изменениям в морфологии поверхности трения полимера. Так при содержании 0,17 % мас. ультрадисперсных кластеров образуются участки с пологим рельефом, однако значения R_a возрастают до 482 нм. Увеличение содержания модификатора в полимере приводит к дальнейшему сглаживанию рельефа и уменьшению размеров “валиков”, значения высотной характеристики составили 363 нм.

Характер зависимости коэффициента трения от процентного содержания, по-видимому, объясняется структурными изменениями в аморфной и кристаллической части полиэтилена. Так увеличение концентрации модификатора в полимере до 0,17 % приводит к возрастанию упорядоченности в аморфной части полиэтилена и как следствие снижению напряжения сдвига, что приводит к уменьшению коэффициента трения. При концентрациях шихты от 0,25 % – 1 % эффект упорядочения в аморфной части полимера увеличивается (таблица 10), в результате чего значения напряжения сдвига уменьшаются, что приводит к уменьшению значений коэффициента трения.

Заключение. Таким образом установлено, что основные структурные изменения в функционализированных нанодисперсных частиц алмаза происходят как в аморфной части, так и кристаллической части полимера. Происходит изменение надмолекулярной упаковки, повышается плотность флуктуационной сетки молекулярных зацеплений, увеличивается термостойкость полимера, наблюдается снижение коэффициента трения при концентрации 0,17 % мас. – 1 % мас. функционализированных нанодисперсных частиц алмаза в полиэтилене.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Моисеева, Л. С. Перспективы применения композиционных материалов на основе углеродных нановолокон и нанотрубок в нефтегазовой отрасли / Л. С. Моисеева // Композиционные материалы в промышленности. Трубопроводы из полимерных композиционных материалов: изготовление, проектирование, строительство, эксплуатация:

материалы 29 Международной конференции и семинара. Киев. УИЦ «Наука. Техника. Технология», 2009. – С. 199 – 200.

2. Заглядова, С. В. Углеродные нанотрубки, полученные методом газофазного осаждения, как нанонаполнитель полимерных композиционных материалов / С. В. Заглядова [и др.] // Композиционные материалы в промышленности. Трубопроводы из полимерных композиционных материалов: изготовление, проектирование, строительство, эксплуатация: материалы 29 Международной конференции и семинара. Киев. УИЦ «Наука. Техника. Технология», 2009. – С. 198 – 199.

3. Шпилевский, Э. М. Модифицирование полимеров фуллеренами / Э. М. Шпилевский, П. А. Витязь, С. А. Жданок // Поликомтриб 2009: Тезисы докладов международной научно-технической конференции – Гомель: ИММС НАНБ, 2009. – С. 253-254.

4. Скаскевич, А. А. Структура и технология малонаполненных машиностроительных материалов на основе конструкционных термопластов, модифицированных углеродными нанокластерами: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. / А. А. Скаскевич. – Минск, 2000. – 18 с.

5. Витязь, П. А. Перспективные нанофазные материалы на основе ультрадисперсных алмазов / П.А. Витязь // Теоретические и технологические основы упрочнения и восстановления изделий машиностроения: Сб. науч. тр. Новополоцк. – 2001. – С. 4-8.

6. Песецкий, С. С. Полимерные наноккомпозиты: результаты и направление исследований и разработок / С. С. Песецкий, Б. Юрковский // Поликомтриб 2009: Тезисы докладов международной научно-технической конференции. – Гомель: ИММС НАН Б, 2009. – С. 5-6.

7. Струк, В. А. К вопросу о совмещении термопластов и термоэластопластов / В.А. Струк, А.Ф. Мануленко, С. С. Песецкий и др. // Докл. АН БССР – 1986. – Т. 30 – С. 987-990.

8. Булдык, Е. П. Свойства полимерных систем, наполненных высокодисперсными кластерами синтетического углерода / Е. П. Булдык, М.М. Ревяко, В.А. Струк и др. // Материалы, технологии, инструменты -- №3 – 1998 – С. 41-45.

9. Охлопкова, А. А. Износостойкость и деформационно-прочностные характеристики политетрафторэтилена, содержащего ультрадисперсные оксиды и нитриды металлов / А. А. Охлопкова, А. В. Виноградов // Трение и износ – №17. – 1996. -- №3 – С. 382-385.

10. Воробьева, В. А. Влияние металлоплакирующих присадок на антифрикционные и противоизносные свойства моторного масла / В. А. Воробьева, Е. А. Лавринович, В. А. Мушинский, А. И. Лесникович // Трение и износ. – 1996. – Т. 17. – № 6. – С. 827-831.

11. Андрианова, О. А. Перспективы создания абразивного инструмента на основе самосмазывающихся полимеров и алмазов различной дисперсности / О. А. Андрианова, С. Н. Попов, Е. Ю. Шиц // Трение и износ – 1998. – Т. 19. – №1. – С. 71-74.

12. Вундерлих, У. Физика макромолекул. – М.: Мир, 1976. – 623с.

Поступила в редколлегию 12.02.2020 г.