

На правах рукописи



Охлопкова Татьяна Андреевна

**ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СВМПЭ,
МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОРАЗМЕРНЫМИ ОКСИДНЫМИ
КЕРАМИКАМИ**

Специальность 05.16.09 Материаловедение (машиностроение)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова» и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор **Охлопкова Айталипа Алексеевна**

Официальные оппоненты:

Кропотин Олег Витальевич – доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Омский государственный технический университет», заведующий кафедрой довузовской подготовки

Корниенко Людмила Александровна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории механики полимерных композиционных материалов

Ведущая организация:

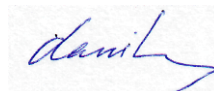
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, (г. Москва)

Защита состоится « 30 » ноября 2018 г. в 14:30 на заседании диссертационного совета Д003.038.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) по адресу: 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, д. 2/4, e-mail: dvi@ispms.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФПМ СО РАН, а также на официальном сайте: <http://www.ispms.ru>.

Автореферат разослан « » _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук, профессор



В.И. Данилов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертационного исследования. С интенсивным внедрением полимерных нанокомпозитов во все отрасли промышленности приоритетной областью материаловедения является создание многофункциональных материалов, адаптированных к заданным условиям эксплуатации. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) благодаря уникальному сочетанию высокой прочности, жесткости, низкого коэффициента трения, агрессивностойкости и износостойкости представляет огромный интерес как один из перспективных конструкционных полимеров. Российский рынок СВМПЭ сформирован слабо из-за отсутствия многотоннажного промышленного синтеза, необходимых мощностей по переработке СВМПЭ в готовые изделия и рынка сбыта продукции. Общее и тяжелое машиностроение, химическая и нефтехимическая промышленность, электротехника, которые являются самыми емкими областями применения полимерных материалов, продолжают использовать более дорогостоящие полимеры с аналогичными свойствами. В связи с этим чрезвычайно важны отечественные научные изыскания по разработке и изучению физико-химических свойств полимерных нанокомпозитов на основе СВМПЭ.

Наполнение СВМПЭ соединениями различной химической природы позволяет повысить исходные характеристики за счет армирующего и структурирующего эффектов. Особое внимание уделяется наполнителям, обладающим размерами в нанометровом масштабе, которые характеризуются особыми квантово-размерными эффектами, аномально высокими значениями удельной поверхности и метастабильным состоянием из-за экстремальных условий синтеза. Однако существует проблема использования подобных наносистем в конструктивном материаловедении, заключающаяся в склонности наночастиц к агломерации из-за чрезвычайно высокой поверхностной энергии. Достижение равномерного распределения наполнителя в СВМПЭ, кроме всего прочего, затрудняется невозможностью перевода полимера в вязкотекучее состояние из-за высокого значения молекулярной массы. В связи с этим создание полимерных нанокомпозитов на основе СВМПЭ с наиболее эффективным усилением полимерной матрицы является актуальной задачей, представляющей научный и практический интерес. В диссертационной работе предлагается применить ультразвуковые (УЗ) колебания для дезинтеграции агломератов наноапполнителей, достижения их равномерного распределения в полимерной матрице и обеспечения необходимых свойств материалам.

Степень разработанности научной проблемы. К настоящему времени накоплен определенный фактический материал по исследованию и применению полимеров и полимерных композиционных материалов (ПКМ) в металлополимерных трибосистемах. Способность СВМПЭ сохранять высокую ударостойкость до -100°C и высокую ударную вязкость до -180°C расширяет области применения СВМПЭ и композиционных материалов на его основе в качестве деталей машин и технических средств, функционирующих в условиях

экстремально низких температур арктических регионов РФ. Из работ О.В. Гоголевой, Е.С. Петуховой, Л.А. Никифорова доказана эффективность использования ПКМ на основе СВМПЭ в качестве материалов подшипников скольжения высоконагруженных узлов трения и деталей автомобилей КАМАЗ, УАЗ, ЛИАЗ, работающих в интервале температур от +50°C до -50°C. Установлено, что наполнение СВМПЭ наноразмерными и наноструктурированными соединениями является эффективным приемом повышения надежности и долговечности машин и механизмов, эксплуатируемых в регионах с холодным климатом.

Одними из первых по созданию и изучению ПКМ с содержанием ультрадисперсных наполнителей для использования в узлах трения технических средств являются работы материаловедческой школы Якутского научного центра СО АН СССР в составе И.Н. Черского, А.В. Виноградова, А.А. Охлопковой, О.А. Андриановой и др., материаловедов Института механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси: Л.С. Пинчука, Ю.М. Плескачевского, В.А. Гольдаде, С.В. Шилько и др. Значительный вклад в разработку, экспериментальную апробацию и внедрение в практику всё более совершенных технологий создания полимерных композитов триботехнического назначения внесли Ю.К. Машков, А.П. Краснов, С.В. Панин, В.М. Бузник, Н.А. Адаменко, Г.Е. Селютин, С.А. Слепцова, Е.Ю. Шиц и др. Но, несмотря на это, многие принципы и закономерности создания и изнашивания полимерных нанокомпозитов на основе СВМПЭ до сих пор не раскрыты.

Цель диссертационного исследования – создание полимерных нанокомпозитов на основе СВМПЭ с повышенными износостойкостью и механическими характеристиками и равномерно распределенных в полимерной матрице структурно-модифицирующих наноразмерных оксидных керамик и способа их совмещения.

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи:

- исследовать влияние различных способов совмещения СВМПЭ с наноапполнителями (совместная механоактивация, смешение компонентов в высокооборотном лопастном смесителе, совмещение компонентов под воздействием УЗ) на структуру и физико-механические свойства полимерных нанокомпозитов;
- разработать способ совмещения СВМПЭ с наночастицами с эффективной дезинтеграцией агломератов и обеспечением их равномерного распределения в матрице СВМПЭ с использованием УЗ-колебаний;
- исследовать физико-механические свойства полимерных нанокомпозитов на основе СВМПЭ, модифицированного наноразмерными оксидными керамиками, полученных методом совмещения компонентов при непрерывном воздействии УЗ-колебаний;
- изучить влияние концентрации и химической природы оксидных керамик на структуру и триботехнические свойства полимерных нанокомпозитов и исследовать особенности их изнашивания.

– разработать полимерный нанокompозит на основе СВМПЭ и наноразмерных оксидных керамик с улучшенным комплексом триботехнических и физико-механических свойств.

Научная новизна работы:

1. Впервые разработан полимерный нанокompозит на основе СВМПЭ и ZrO_2 при содержании наполнителя 0,5-1 мас. %, обладающий значительно превосходящими показателями прочности и износостойкости по сравнению с исходным СВМПЭ. Данный состав характеризуется равномерным распределением наполнителя в матрице СВМПЭ благодаря использованию разработанного способа совмещения компонентов с УЗ-диспергированием агломератов наночастиц ZrO_2 в жидкой среде и адсорбированием наночастиц керамики на поверхности частиц СВМПЭ.
2. Выявлено существенное влияние УЗ-обработки на структуру и свойства исходного ненаполненного СВМПЭ с изменением морфологии частиц СВМПЭ и уплотнением ламелей полимерного связующего, приводящих к изменению деформационно-прочностных свойств.
3. Установлено, что на поверхности трения протекают процессы трибоокислительной деструкции и структурирования с увеличением степени кристалличности поверхностных слоев, а также формирования сложных упорядоченных вторичных структур. Зарегистрировано концентрирование нанонаполнителей на поверхности трения с увеличением их содержания в 1,5-2 раза.

Практическая значимость работы. Разработан способ совмещения СВМПЭ с наноразмерными оксидными керамиками под действием УЗ колебаний, приводящий к существенному повышению прочностных и триботехнических показателей ПКМ (патент РФ №2586979). Данный способ использован при выполнении х/д с компанией Changchun Zhongke Applied Chemistry Materials Co., Ltd (КНР) по разработке морозостойких полимерных композитов на основе другой полимерной матрицы политетрафторэтилена (ПТФЭ) в системе «ПТФЭ - органическая жидкость (C_6H_{14} , C_3H_6O) - наночастицы ZrO_2 - углеродные волокна». Положительной стороной использования данного способа является совмещение полимера с несколькими наполнителями в одной стадии с получением однородной по составу смеси. Разработанные ПТФЭ-нанокompозиты характеризуются износостойкостью в 1000 раз выше по сравнению с исходным ПТФЭ.

Разработаны новые материалы конструкционного назначения на основе СВМПЭ и нанооксидных керамик с улучшенными физико-механическими и триботехническими характеристиками для эксплуатации в экстремальных условиях: высоких нагрузках и скоростях скольжения, агрессивных средах и низких температурах. Полимерные нанокompозиты состава СВМПЭ+0,5% SiO_2 и СВМПЭ+1,0% Al_2O_3 внедрены в качестве материалов подшипников рабочего колеса вытяжного вентиляционного устройства Якутской ГРЭС ОАО «Якутскэнерго» и подшипников скольжения конвейерной линии ОАО «ДСК». Использование разработанных антифрикционных материалов позволило

уменьшить эксплуатационные затраты на ремонт и издержки на время простоя узла трения и увеличить его ресурс на 40%.

Теоретическая значимость работы. Результаты диссертационной работы расширяют научные представления в области материаловедения, а именно в развитие полимерных композиционных материалов, установление закономерностей структурообразования и трибодеструкции полимерных нанокомпозитов в металлополимерных трибосистемах. Результаты исследований могут быть использованы при выполнении государственной программы РФ "Социально-экономическое развитие Арктической зоны Российской Федерации на период до 2020 года", который предусматривает мероприятия по изучению и освоению ресурсов Арктики, модернизацию и развитие инфраструктуры арктической транспортной системы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Способ совмещения компонентов ПКМ в жидкой среде под действием УЗ-колебаний, обеспечивающий эффективную дезинтеграцию агломератов нанонаполнителя, ингибирование последующей агломерации в процессе переработки композитов и равномерное распределение в композиционной системе.
2. Повышение механических характеристик ПКМ при модификации СВМПЭ наноразмерными оксидными керамиками по разработанному способу: при модификации СВМПЭ наноразмерными Al_2O_3 и ZrO_2 модуль упругости повышается на 60-70%, прочностные характеристики увеличиваются на 20-60%.
3. Выявленные закономерности изнашивания СВМПЭ с нанонаполнителями, заключающиеся в формировании поверхностных слоев ПКМ, которые характеризуются упорядоченной структурной организацией с более высокой кристалличностью, чем в объеме, локализацией и концентрированием нанонаполнителей на поверхности трения с формированием вторичных износостойких структур.
4. Новый композиционный материал на основе СВМПЭ и ZrO_2 , который характеризуется повышенной в 7 раз износостойкостью и физико-механическими характеристиками: максимальное увеличение модуля упругости составляет 70%; прочность увеличивается на 63% без снижения относительного удлинения при разрыве по сравнению с исходным СВМПЭ.

Степень достоверности и апробация результатов. Результаты исследований и основные положения диссертации докладывались на российских и международных конференциях: «ПОЛИКОМТРИБ-2011; 2015» (Гомель, 2011, 2015); молодежном форуме «ЛОМОНОСОВ-2011, 2012» (Москва, 2011, 2012); Международном Евразийском симпозиуме по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата EUROSTRENCOLD-2014 (Санкт-Петербург, 2014); «II Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2015); «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к nanoиндустрии» (Ижевск, 2015); «Наука. Инновации. Техника и технологии: проблемы, достижения и перспективы» (Комсомольск-на-Амуре, 2015); «Химические технологии функциональных

материалов» (Новосибирск, 2015); II Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении» (Москва, 2015); IV Российско-Китайском симпозиуме АТУРК «Перспективные материалы и технологии» (Екатеринбург, 2016); VI Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2016» (Москва, 2016).

Личное участие автора является основополагающим на всех стадиях работы и состоит в разработке комплекса методик изучения, определении цели и задач исследования, теоретическом анализе современного состояния объектов исследования, получении и обработке экспериментальных данных, систематизации и интерпретации результатов, формулировке научных положений и выводов, подготовке публикаций к печати.

Методология и методы исследования. Сопоставительный анализ результатов, полученных комплексом методов, позволил максимально подробно описать закономерности процессов структурирования, протекающих в ПКМ. В работе применены стандартизированные методы определения физико-механических и триботехнических характеристик и методы исследования структуры ПКМ (рентгенофазовый анализ, оптическая и электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, атомно-силовая и сканирующая электронная микроскопия), а также методы определения плотности, твердости и т.д.

Работа выполнялась в рамках проектов и грантов: ФЦП "Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008-2011 гг."; Госзадание Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности № 11.512.2014/К «Разработка технологий создания структурированных композитов с адаптивными к условиям эксплуатации свойствами» на 2014-2016 гг.; Грант Главы Республики Саха (Якутия) за 2016 г. «Технология совмещения химически-модифицированного полимера с наноразмерными наполнителями для создания полимерных нанокомпозитов с улучшенным межфазовым взаимодействием»; международный проект, поддержанный Национальным фондом Республики Кореи № 2014048348 «Study on Nano-ceramic-polymer Composite for Low Temperature Applications» на 2014-2016 гг.; Госзадание Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности № №11.1557.2017/ПЧ «Исследование механизмов адаптации полимерных нанокомпозитов к внешним воздействиям и разработка методов их регулирования» на 2017-2019 гг.

Публикация результатов исследования. Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 35 работах, из них 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 4 статьи в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и (или) SCOPUS, 1 патент, 26 тезисов и статей в трудах научных конференций и симпозиумов различного уровня.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 198 наименований, 3 приложений. Общий объем диссертации 156 страниц машинописного текста, включая 53 рисунка и 17 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, показана степень разработанности научной проблемы, сформулированы научная новизна исследования, практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов.

В первой главе проведен теоретический обзор по СВМПЭ, включающий синтез, молекулярное строение, морфологию, свойства и особенности переработки, а также перспективы применения СВМПЭ на российском и мировом рынках. Описаны свойства и особенности структурообразования дисперснонаполненных полимерных нанокомпозитов СВМПЭ, современные тенденции в технологии их получения, включая применение УЗ-колебаний в создании ПКМ, а также сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе описаны характеристики объектов, способы получения ПКМ, методы и методики исследования. В качестве объектов исследований были выбраны ПКМ на основе СВМПЭ марки GUR 4022 (Celanese, Германия) с молекулярной массой $5,0 \cdot 10^6$ г/моль, в качестве наполнителей были использованы наночастицы оксидов с кристаллической (Al_2O_3 , ZrO_2 , CuO , MgO) и рентгеноаморфной структурой (SiO_2) (EMfutur Technologies, Испания). В качестве модифицирующих наполнителей в ПКМ использованы оксидные высокопрочные нанокерамики благодаря их твердости, химической инертности к агрессивным средам, высокой термостойкости, стойкости к механическим нагрузкам, в том числе износостойкости в режимах высоконагруженного трения. Амфотерный SiO_2 представляет интерес как наполнитель с высокой структурирующей активностью, обусловленной чрезвычайно высокой удельной поверхностью. В работе для совмещения СВМПЭ с наноразмерными наполнителями использованы три разных метода: лопастное смешение, совместная механическая активация компонентов в планетарной шаровой мельнице и совмещение под воздействием УЗ. ПКМ получены методом горячего прессования с подпрессовкой при 4 МПа и прессованием при удельной нагрузке 10 МПа при температуре 175°C в течение 20 мин со свободным охлаждением образца до комнатной температуры под давлением.

Механические и триботехнические характеристики ПКМ определяли по стандартизированным методам: предел прочности при растяжении σ_{pm} , относительное удлинение при разрыве ε_{pp} (ГОСТ 11262-80 (ASTMD 638 M)), модуль упругости E (ГОСТ 9550-81), прочность при сжатии $\sigma_{сж}$ (ГОСТ 33519-2015 (ASTM D 3410/D)) на испытательной машине "Autograph AGS-J" (Shimadzu, Япония); коэффициент трения f , скорость массового изнашивания I по схеме трения «палец-диск» в режиме сухого трения при скорости вращения 200 об/мин при удельной нагрузке 1,9 МПа.

В третьей главе описывается разработанный способ совмещения СВМПЭ и наноразмерных оксидных керамик (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 и др.) при воздействии УЗ-колебаний с оптимизацией процесса, приводится обоснование выбора жидкой среды, времени УЗ-диспергирования агломерированного наполнителя, а также параметров удаления этилового спирта при УЗ-облучении

(время, температура, давление). Выявлено, что совмещение компонентов ПКМ лучше проводить в среде полярных органических жидкостей (оксо- и гидроксисоединений, простых эфиров и других органических жидкостей), которые облегчают свободное диффузионное движение нанонаполнителей. Этиловый спирт выбран в качестве жидкой среды, т.к. обладает оптимальными кавитационными свойствами и усиливает межмолекулярное взаимодействие в системе «оксидный наполнитель-этанол-СВМПЭ». Предлагаемый способ состоит из нескольких этапов (рисунок 1).

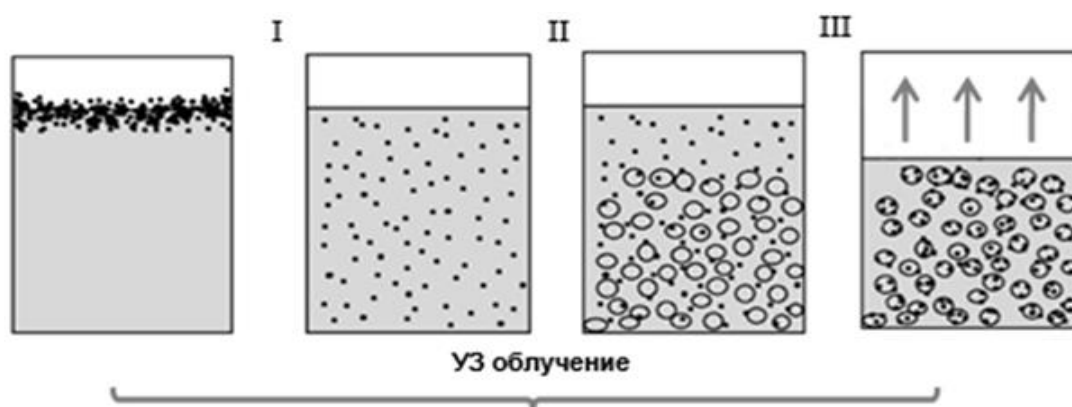


Рисунок 1 – Этапы совмещения СВМПЭ с наночастицами наполнителей с использованием УЗ-колебаний.

Все процессы проходят при непрерывном воздействии УЗ-волн, которые на разных стадиях процесса выполняют разные функции: I стадия – диспергирование агломератов наночастиц; II стадия – равномерное распределение наночастиц в объеме смеси; III стадия – интенсификация отгонки и ингибирование последующей агломерации наночастиц.

Совмещение компонентов происходит в установке «УЗ ванна + роторный испаритель» УЗ-ванна Laborette 17 (Fritsch, Германия) с максимальной мощностью 240 Вт и частотой колебания 35 кГц и ротационный вакуумный испаритель Hei-VAP Precision (Heidolph, Германия). В качестве проводника УЗ-колебаний используется вода. Совмещение установок «УЗ-ванна + вакуумный испаритель» позволяет проводить все этапы совмещения (диспергирование наночастиц в жидкости, получение смеси, удаление жидкости) в одном реакторе, упрощает стадию совмещения и благоприятно сказывается на чистоте данной стадии.

Распределение наночастиц на поверхности СВМПЭ более равномерное в случае совмещения компонентов под воздействием УЗ (рисунок 2). Удалось получить отдельные адсорбированные наночастицы SiO_2 на поверхности СВМПЭ, что свидетельствует о высокой степени диспергирования SiO_2 при выбранных условиях (мощность, частота, время облучения и т.д.). В случае наполнителей с кристаллической структурой (ZrO_2 , CuO , MgO , Al_2O_3), кроме отдельных наночастиц, присутствуют небольшие агломераты, кристаллиты которых, как известно, более прочно связаны и имеют меньшую межкристаллитную пористость. Зарегистрировано, что при УЗ-воздействии

происходит уменьшение исходных агломератов наночастиц наполнителей с кристаллической структурой до 100 нм.

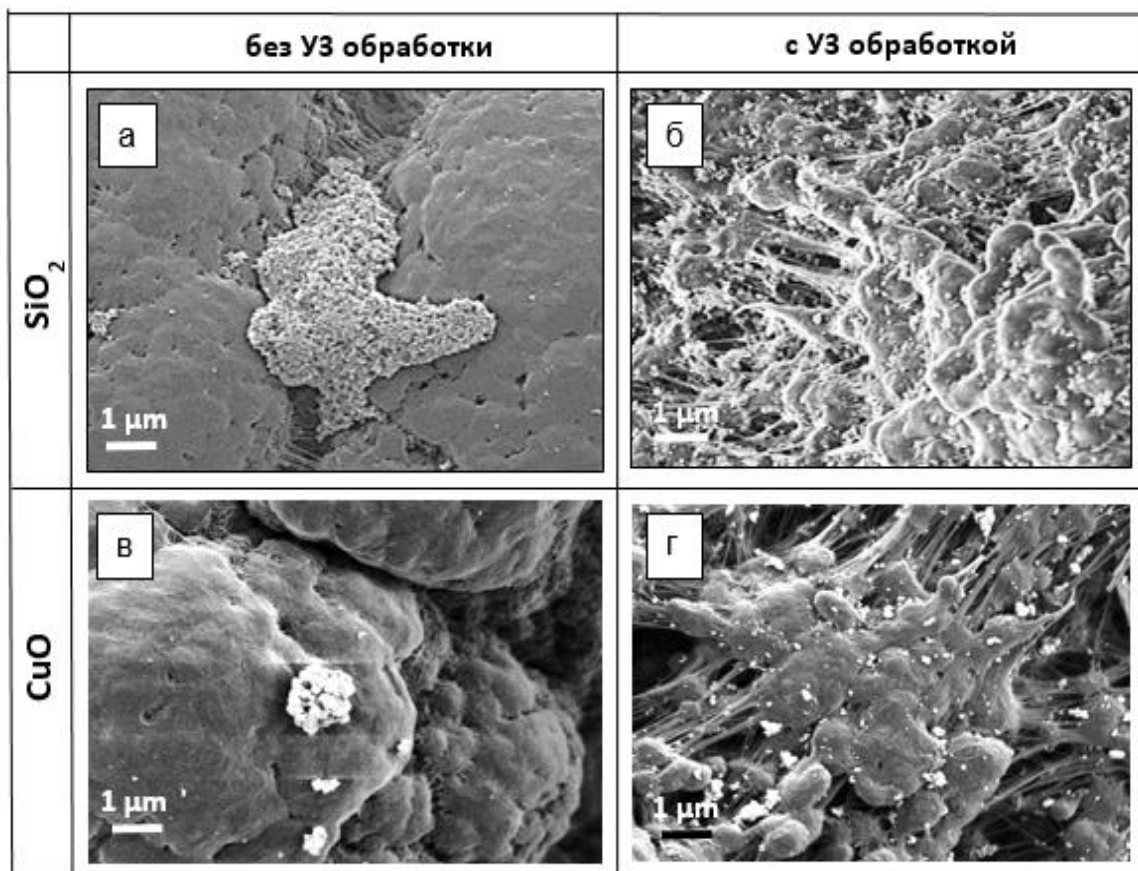


Рисунок 2 – РЭМ-микрофотографии поверхности частиц СВМПЭ и адсорбированных на их поверхности наночастиц SiO₂ и CuO до (а, в) и после (б, г) УЗ-обработки (увеличение ×10000).

Также зарегистрирован эффект осаждения наночастиц на ламеллярных нитях СВМПЭ, находящихся в приповерхностных пустотах и порах, что свидетельствует о том, что жидкая среда способствует проникновению наночастиц наполнителей во внутренние пустоты и поры частицы СВМПЭ (рисунок 3).

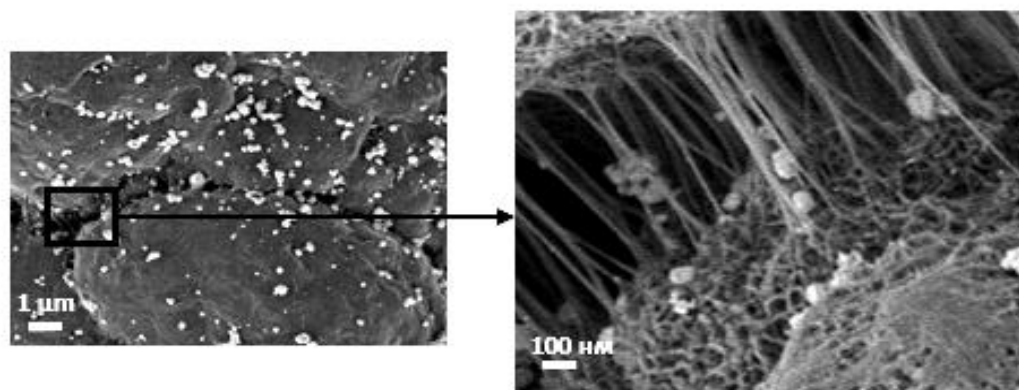


Рисунок 3 – Микрофотографии сухой порошковой смеси СВМПЭ + 0,05% ZrO₂.

Эффективность диспергирования наночастиц в ПКМ после переработки исследовали рентгеноспектральным методом по алюминию (рисунок 4).

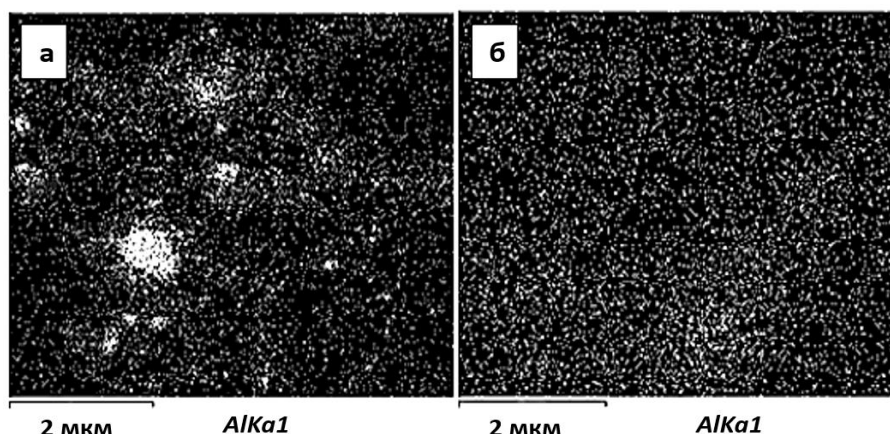


Рисунок 4 – Распределение Al в объеме СВМПЭ + 0,5% Al₂O₃
(а - лопастное смешение в этаноле, б - совмещение в этаноле под УЗ).

Видно, что без акустического воздействия структура композита СВМПЭ + Al₂O₃ характеризуется наличием агломератов из частиц наполнителя, а при совмещении компонентов с использованием предложенного способа нанонаполнитель распределен равномерно в матрице СВМПЭ.

Четвертая глава посвящена исследованию физико-механических свойств разработанных материалов в сопряжении с их структурой. Для сопоставления и выбора оптимального способа совмещения исследованы разные способы данного этапа при переработке ПКМ, включающих совмещение компонентов в лопастных и шаровых смесителях, а также совмещение компонентов под воздействием УЗ (рисунок 5).

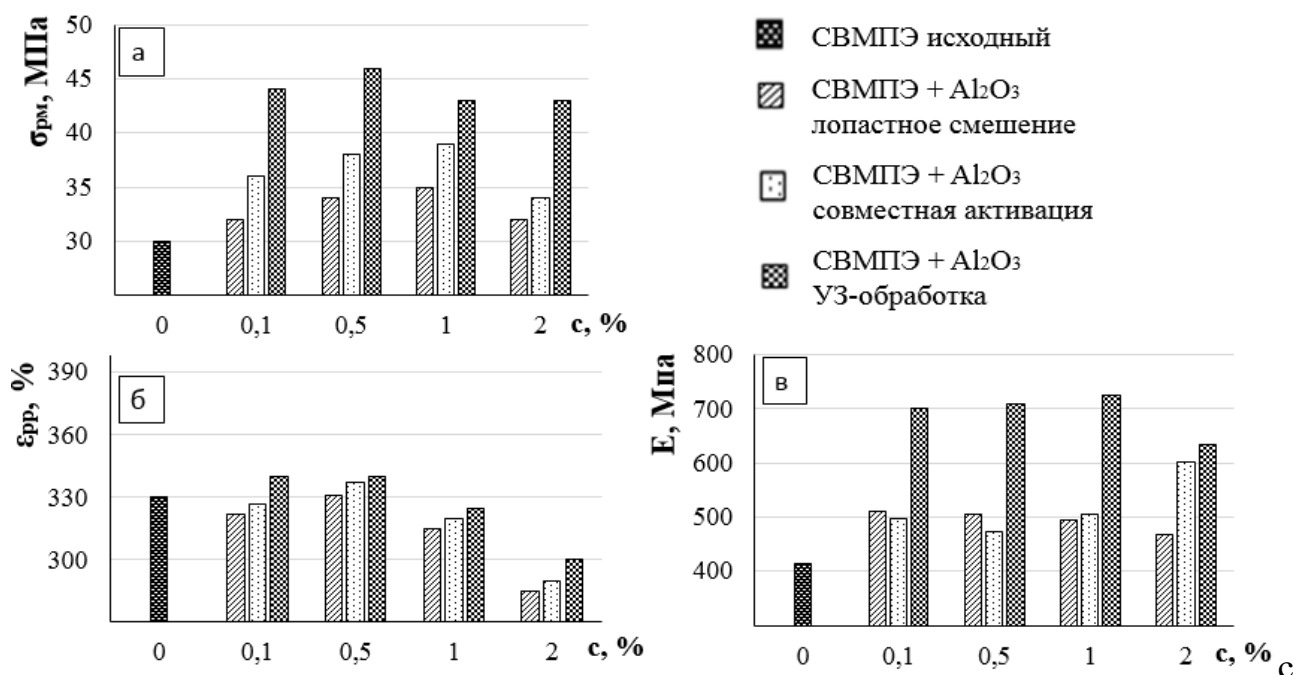


Рисунок 5 – Зависимость $\sigma_{рм}$, МПа (а), $\epsilon_{рр}$, % (б), E , МПа (в) от c , % в ПКМ, полученных с различными стадиями совмещения компонентов.

Исследованы механические характеристики композитов с наночастицами Al_2O_3 в количестве от 0,1 – 2 мас. %. Данные о механических характеристиках ПКМ при приложении растягивающих нагрузок в зависимости от способа совмещения компонентов свидетельствуют о преимуществе способа совмещения под действием УЗ благодаря снижению интенсивности процесса агломерирования и равномерному распределению наночастиц.

Полученные по разработанному способу ПКМ исследовали на растяжение и сжатие по стандартизованным методикам (рисунок 6). Зарегистрировано увеличение относительного удлинения при разрыве ε_{pp} на 10-15% в случае наполнения SiO_2 и ZrO_2 . Значения ε_{pp} у образцов СВМПЭ, модифицированного оксидами алюминия и меди, остались на уровне исходного СВМПЭ. Образец СВМПЭ + MgO показал снижение этого параметра примерно на 10%. По результатам прочностных испытаний композитов СВМПЭ при одноосном растяжении можно проследить аналогичные концентрационные зависимости предела прочности – введение наполнителей приводит к увеличению σ_{pm} в случае наполнения до 0,5-1,0 мас. %, далее происходит снижение предела прочности ПКМ. Следует отметить существенное увеличение σ_{pm} СВМПЭ при использовании в качестве модифицирующих добавок оксидов циркония и алюминия: $\sigma_{pm}=49$ МПа у СВМПЭ + 1,0 мас. % ZrO_2 при $\sigma_{pm}=33$ МПа у исходного СВМПЭ, что является наилучшим результатом среди испытанных образцов.

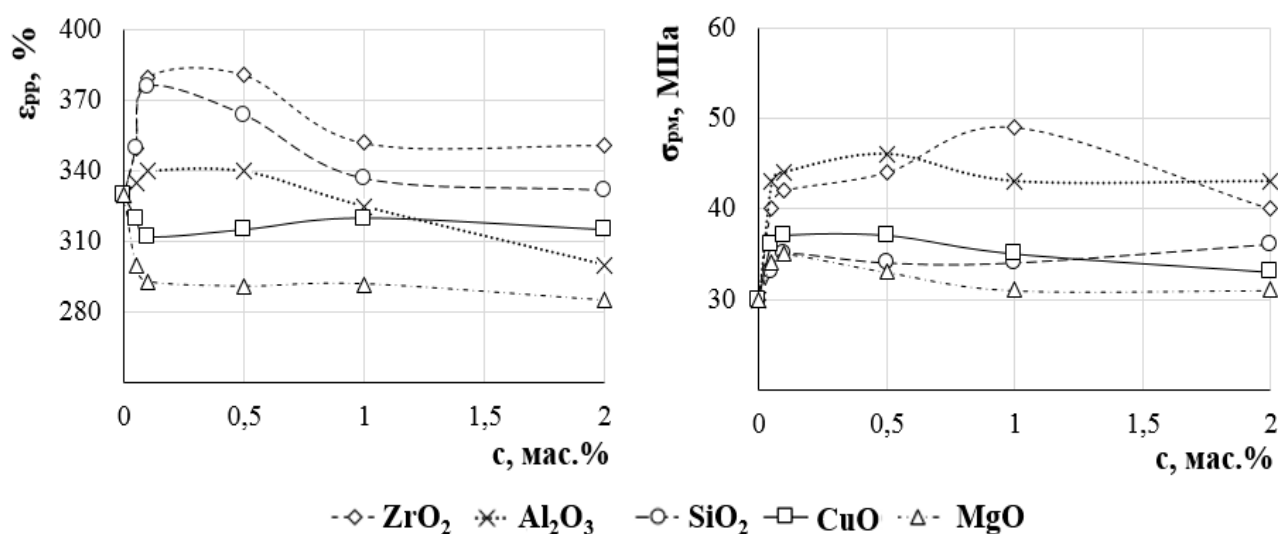


Рисунок 6 – Зависимость относительного удлинения при разрыве (ε_{pp} , %) и предела прочности при растяжении (σ_{pm} , МПа) ПКМ от содержания наполнителей (c , %).

Наполнение СВМПЭ наноразмерными керамиками также приводит к заметному упрочнению при одноосном сжатии. Полученные значения прочности ПКМ при деформировании сжатием ($\sigma_{сж}$, МПа) свидетельствуют, что наночастицы активно влияют и на аморфную фазу, принимающую на себя начальные стадии деформирования (до 10%), и на кристаллическое деформирование, приходящееся на более высокие нагрузки.

В пятой главе рассмотрены трибологические свойства ПКМ и описано сложное поведение материала при металлополимерном контакте. Значения триботехнических характеристик и физических свойств ПКМ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Триботехнические характеристики разработанных ПКМ

| Объект исследования | с, мас. % | H, Н/мм ² | ρ, г/см ³ | f | I, мг/ч |
|---|-----------|----------------------|----------------------|------|--------------|
| СВМПЭ | 0 | 35 ± 2,1 | 0,930 | 0,38 | 0,21 ± 0,003 |
| СВМПЭ + ZrO ₂ | 0,10 | 38 ± 1,7 | 0,934 | 0,36 | 0,06 ± 0,001 |
| | 0,50 | 40 ± 1,8 | 0,934 | 0,34 | 0,05 ± 0,002 |
| | 1,00 | 42 ± 2,5 | 0,934 | 0,36 | 0,03 ± 0,002 |
| СВМПЭ + Al ₂ O ₃ | 0,10 | 37 ± 2,1 | 0,934 | 0,41 | 0,09 ± 0,001 |
| | 0,50 | 39 ± 2,0 | 0,937 | 0,44 | 0,05 ± 0,001 |
| | 1,00 | 41 ± 1,6 | 0,936 | 0,40 | 0,07 ± 0,003 |
| СВМПЭ + SiO ₂ | 0,10 | 38 ± 2,0 | 0,926 | 0,28 | 0,16 ± 0,002 |
| | 0,50 | 41 ± 1,6 | 0,927 | 0,34 | 0,13 ± 0,003 |
| | 1,00 | 39 ± 2,3 | 0,929 | 0,35 | 0,17 ± 0,003 |
| СВМПЭ + CuO | 0,10 | 42 ± 2,1 | 0,935 | 0,37 | 0,07 ± 0,001 |
| | 0,50 | 45 ± 2,3 | 0,941 | 0,36 | 0,04 ± 0,001 |
| | 1,00 | 47 ± 2,7 | 0,948 | 0,37 | 0,04 ± 0,003 |
| СВМПЭ + MgO | 0,10 | 45 ± 1,9 | 0,937 | 0,36 | 0,12 ± 0,002 |
| | 0,50 | 47 ± 2,5 | 0,945 | 0,33 | 0,13 ± 0,003 |
| | 1,00 | 44 ± 2,3 | 0,951 | 0,44 | 0,08 ± 0,002 |
| <i>Примечание: с – содержание наполнителя в ПКМ, мас. %, f – коэффициент трения, I – скорость массового изнашивания ПКМ, мг/ч</i> | | | | | |

Все образцы получены совмещением компонентов в среде этанола под воздействием УЗ. Коэффициент трения у всех ПКМ не существенно выше или находится на уровне исходного СВМПЭ. Относительная износостойкость ПКМ (как отношение скорости массового изнашивания ПКМ к скорости массового изнашивания исходного СВМПЭ при одинаковых условиях) выше в 1,5-7 раз в зависимости от химической природы и содержания наполнителя. С величинами износостойкости согласуются твердость и истинная плотность полимерных композитов. Плотность ПКМ выше, чем плотность исходного СВМПЭ, за исключением СВМПЭ с оксидом кремния, что коррелирует со чрезвычайно низким значением насыпной плотности $\rho(\text{SiO}_2) = 0,05 \text{ г/см}^3$, тогда как $\rho(\text{CuO}) = 0,57 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{MgO}) = 0,75 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,86 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{ZrO}_2) = 0,90 \text{ г/см}^3$. Установлена следующая корреляция между твердостью, плотностью и скоростью массового изнашивания (I) ПКМ: чем больше твердость и плотность, тем меньше износ полимерного нанокompозита. С увеличением прочности и жесткости ПКМ, характеристики которых представлены на рисунке 7, скорость

массового изнашивания ПКМ снижается. Такая зависимость особенно четко проявляется в случае наполнения СВМПЭ оксидами циркония и алюминия.

Для оценки влияния модифицирующих добавок на структуру поверхностей трения ПКМ были исследованы образцы исходного СВМПЭ, после фрикционного нагружения. Дорожка трения в исходном СВМПЭ характеризуется наличием множества канавок и бороздок (рисунок 7), отчетливо видны частицы износа. Модификация СВМПЭ наночастицами оксидов способствует образованию рельефов в виде волн и расслоению поверхностных слоев в случае исходного СВМПЭ и СВМПЭ, модифицированного SiO_2 и MgO . Поверхности трения ПКМ с модифицирующими добавками ZrO_2 , CuO , Al_2O_3 сглаженные, без видимых следов деформации.

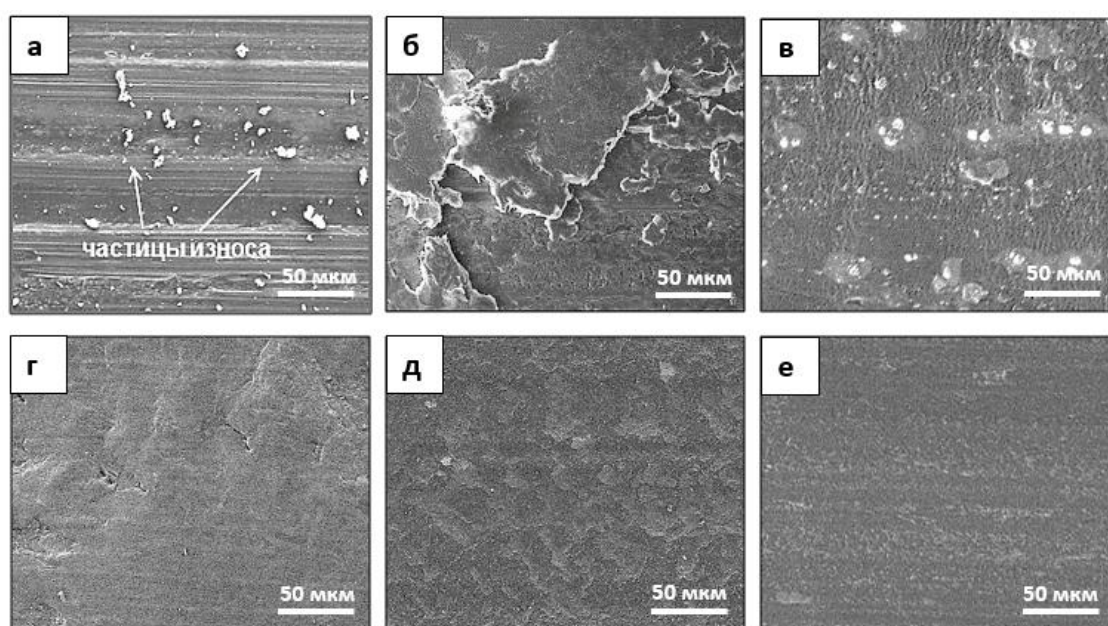


Рисунок 7 – РЭМ-микрофотографии поверхностей трения ПКМ:
 а) исходный СВМПЭ; б) СВМПЭ + SiO_2 ; в) СВМПЭ + MgO ; в) СВМПЭ + CuO ;
 б) СВМПЭ + Al_2O_3 ; г) СВМПЭ + ZrO_2 ;
 (содержание наполнителей в ПКМ 1 мас. %, увеличение $\times 500$).

На микрофотографиях, полученных рентгеноспектральным методом при картировании среза ПКМ после трения по цирконию (рисунок 8), отчетливо видно различие в содержании наполнителя в объеме и на поверхности трения. Зарегистрировано концентрирование частиц наполнителя на поверхности трения ПКМ (таблица 2). Объемное содержание наполнителя приблизительно соответствует его процентному содержанию в рецептуре ПКМ. Так, содержание оксида циркония на поверхности трения увеличивается в 1,5-2 раза.

Таблица 2 – Содержание ZrO_2 на поверхности трения и в объеме ПКМ

| Образец | СВМПЭ + 0,5% ZrO_2 | СВМПЭ + 1,0% ZrO_2 |
|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| на поверхности | 0,74 | 1,53 |
| в объеме | 0,47 | 1,02 |

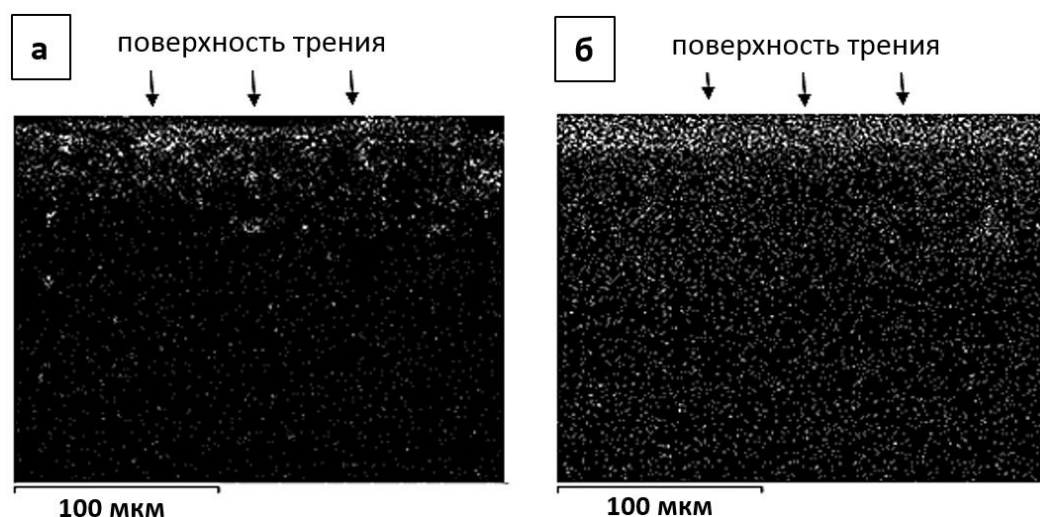


Рисунок 8 – Концентрирование ZrO_2 на поверхности трения в образцах:
а) СВМПЭ + 0,5 % ZrO_2 ; б) СВМПЭ + 1,0 % ZrO_2 .

Для изучения трибохимических процессов была исследована структура ПКМ до и после трения методом ИК-спектроскопии. Как известно из работ Ю.М. Плескачевского, В.А. Струка, А.П. Краснова, С.А. Слепцовой и др., трибохимические реакции в полиолефинах протекают по свободно-радикальному механизму, и продукты превращений макромолекул имеют разнообразное химическое строение: от альдегидов и кетонов до координационных соединений. В спектрах СВМПЭ и полимерных нанокомпозитов на его основе после трения зарегистрированы новые пики, свидетельствующие о протекании трибоокислительных процессов с образованием окси-, карбокси-, гидроксид- и сложноэфирных групп. Для выявления участия наполнителя в процессах трибоокисления были рассчитаны индексы окисления (таблица 3) по специальному стандарту для СВМПЭ по отношению площади пиков карбонилсодержащих групп, находящихся в диапазоне $1660-1800\text{ см}^{-1}$, к площади пика при 1370 см^{-1} (ISO 5834-4:2005).

Таблица 3 – Индекс окисления (I_{ox}) и степень кристалличности (χ) СВМПЭ и ПКМ на его основе, содержащих 1 мас. % наполнителей

| Состав | I_{ox} | χ | |
|-------------------|----------|-----------|--------------|
| | | до трения | после трения |
| СВМПЭ | 6,39 | 52 | 60 |
| СВМПЭ + SiO_2 | 6,47 | 58 | 68 |
| СВМПЭ + MgO | 13,21 | 55 | 69 |
| СВМПЭ + CuO | 7,22 | 58 | 72 |
| СВМПЭ + Al_2O_3 | 9,14 | 61 | 73 |
| СВМПЭ + ZrO_2 | 3,06 | 55 | 66 |

Было выявлено существенное снижение индекса окисления в случае оксида циркония, что может свидетельствовать об его ингибирующем действии на процессы механохимического трибоокисления, т.к. при сравнительно

одинаковых коэффициентах трения и, соответственно, при одинаковом тепловыделении интенсивность окислительных процессов снижается. Значение степени кристалличности ПКМ до и после трения, рассчитанное по соотношению полос кристалличности при 730 см^{-1} и аморфности при 720 см^{-1} , заметно возрастает после трения, т.к. наряду с деструкцией макромолекул с разрывом С-С связи имеют место структурирующие процессы.

Известно, что реакции трибоокисления, деструкции и структурирования поверхностных слоев под действием значительных сдвиговых напряжений при трении при участии нанонаполнителей инициируют формирование вторичных структур из продуктов химического и физико-химического взаимодействия (рисунок 9).

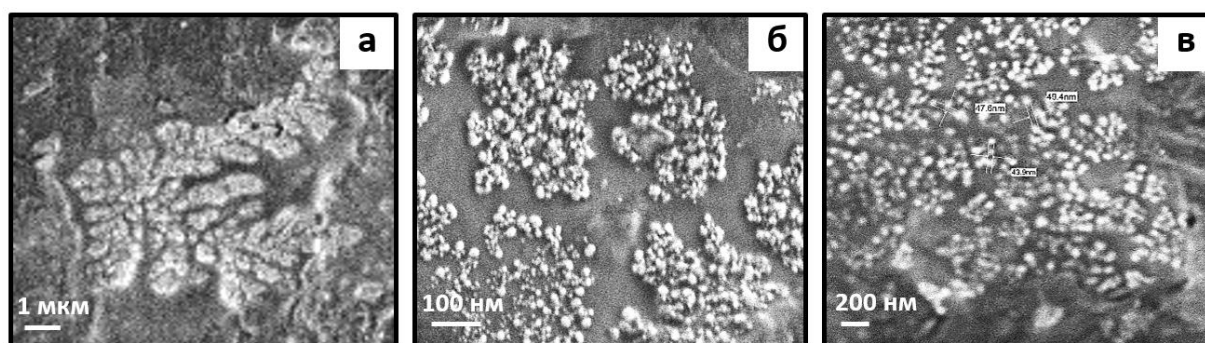


Рисунок 9 – Микрофотографии вторичных структур на поверхности трения в ПКМ с модифицирующими добавками CuO (а), Al_2O_3 (б), ZrO_2 (в)

Подобные механизмы адаптации материала с самоорганизацией, ориентацией полимерных ламелей и перекристаллизацией полимера под воздействием напряжения трения описываются в работах Машкова Ю.К., Охлопковой А.А., Краснова А.П. и др. Таким образом, на поверхности трения протекают процессы трибоокислительной деструкции и структурирования с увеличением кристалличности и ориентированием поверхностных слоев по направлению трения, а также развития и образования сложных упорядоченных вторичных структур, способствующих существенному повышению износостойкости СВМПЭ при модификации наноразмерными керамиками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов сформулированы следующие выводы.

1. Разработан способ получения нанокомпозитов на основе СВМПЭ и наноразмерных оксидных керамик, заключающийся в диспергировании агломератов наночастиц и совмещении компонентов в среде этанола и вакуумной отгонке жидкой среды под непрерывным воздействием УЗ-колебаний. Полученные по разработанному способу ПКМ обладают значительно превосходящими показателями деформационно-прочностных свойств по сравнению с ПКМ, полученными способами совмещения компонентов в лопастном и шаровом смесителях, благодаря формированию более равномерного распределения наполнителей в матрице СВМПЭ.

2. Выявлено, что УЗ-обработка исходного ненаполненного СВМПЭ продолжительностью >40 мин приводит к возрастанию предела прочности при растяжении (на $\sim 30\%$) и уменьшению относительного удлинения при разрыве (на $\sim 10\%$), вследствие структурных изменений в фибриллярно-глобулярном строении и уплотнения ламеллярной упаковки СВМПЭ.
3. Установлена зависимость жесткости, прочности при растяжении и сжатии от концентрации наполнителей, выражающаяся в увеличении этих характеристик при концентрациях до 0,5-1,0 мас. % и некотором снижении при содержании наполнителей свыше 1 мас. %. Результаты механических испытаний показали увеличение модуля упругости на 60-70% при концентрации Al_2O_3 и ZrO_2 , равной 1 мас. %, а также увеличение предела прочности до $\sim 65\%$ в случае наполнения ZrO_2 в количестве 1 мас. %.
4. Показано, что в процессе трибологического контакта поверхностный слой ПКМ подвергается структурированию с повышением степени кристалличности СВМПЭ с ориентированием полиэтиленовых ламелей по направлению трения. Выявлена локализация частиц наполнителя на поверхности трения с образованием сложных упорядоченных вторичных структур. Рентгеноспектральным методом установлено, что содержание наполнителей на поверхностях трения выше в 1,5-2 раза, чем в объеме, а толщина слоя с концентрированием наполнителя составляет порядка 20 мкм.
5. Установлено по результатам ИК-спектроскопии, что в процессе трения ПКМ протекают трибоокислительные процессы с образованием окси-, карбокси-, гидрокси- и сложноэфирных групп. Индекс окисления уменьшается (в 2 раза) только в случае наполнения СВМПЭ оксидом циркония.
6. Показано, что оптимальными антифрикционными свойствами по триботехническим показателям, структуре поверхности трения и ингибированию трибоокисления СВМПЭ в металлополимерной паре трения обладает ПКМ с содержанием оксида циркония в количестве 0,5-1,0 мас. %. Износостойкость ПКМ такого состава улучшается в 7 раз по сравнению с ненаполненным СВМПЭ.

Основные научные публикации по теме диссертационного исследования:

Публикации в рецензируемых журналах из рекомендованного списка ВАК РФ:

1. Охлопкова, Т.А. Структурные изменения сверхвысокомолекулярного полиэтилена под воздействием керамических нанодисперсий / Т.А. Охлопкова, А.А. Охлопкова, А.М. Спиридонов, Л.А. Никифоров // Вопросы материаловедения. – 2014. – №3(79). – С. 145-153.
2. Охлопкова, Т.А. Управление процессами структурообразования в полимерных композиционных материалах на основе СВМПЭ / А.А. Охлопкова, Т.А. Охлопкова, Р.В. Борисова // Наука и образование. – 2015. – №2(78). – С.73-78.

3. Охлопкова, Т.А. Микроскопические исследования деформации растяжения сферолитных структур в полимерных композиционных материалах / Т.А. Охлопкова, Р.В. Борисова, А.А. Охлопкова, А.А. Дьяконов, А.П. Васильев, С.Н. Миронова // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. – 2015. – Т. 12. – № 3. – С. 75-87.
4. Охлопкова, Т.А. Технология жидкофазного совмещения сверхвысокомолекулярного полиэтилена с наночастицами неорганических соединений под действием ультразвуковых колебаний / Т.А. Охлопкова, Р.В. Борисова, Л.А. Никифоров, А.М. Спиридонов, П.П. Шарин, А.А. Охлопкова // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т.89. – Вып.9. – С.1179-1186.
5. Okhlopkova, T.A. Technology of Liquid-Phase Compounding of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene with Nanoparticles of Inorganic Compounds under the Action of Ultrasonic Vibrations / T.A. Okhlopkova, R.V. Borisova, L.A. Nikiforov, A.M. Spirodonov, P.P. Sharin, A.A. Okhlopkova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2016. – Vol.89. – No.8. – pp. 1469-1476. (переводная версия представлена в БД Web of Science и SCOPUS)
6. Okhlopkova, T.A. Structure and friction behavior of UHMWPE/Inorganic nanoparticles / T.A. Okhlopkova, R.V. Borisova, L.A. Nikiforov, A.M. Spiridonov, A.A. Okhlopkova, Dae-Yong Jeong and Jin-Ho Cho // Key engineering materials. – 2015. – Vol.670. – pp. 69-75. (представлена в БД SCOPUS)
7. Okhlopkova, T.A. Supramolecular Structure and Mechanical Characteristics of Ultrahigh-Molecular_Weight Polyethylene-Inorganic Nanoparticle Nanocomposites / A.A. Okhlopkova, R.V. Borisova, L.A. Nikiforov, T.A. Okhlopkova // Bulletin of the Korean Chemical Society. – 2016. – Vol. 37. – pp. 439-444. (представлена в БД Web of Science и SCOPUS)
8. Okhlopkova, T.A. Polymer Nanocomposites Exploited Under The Arctic Conditions / A.A. Okhlopkova, L.A. Nikiforov, T.A. Okhlopkova, R.V. Borisova // ASRTU Symposium on Advanced Materials and Processing Technology. – KnE Materials Science. – 2016. – pp. 122-128. (представлена в БД Web of Science и SCOPUS)

Патент:

1. Охлопкова, Т.А. Способ получения композиций из полимера и наноразмерных наполнителей / Т.А. Охлопкова, П.П. Шарин, А.А. Охлопкова, Р.В. Борисова // Патент №2586979 Российская Федерация, МПК C08L 23/00/ - 2015121594/04, заявл. 06.06.2015, опубл.: 10.06.2016 Бюл. № 16. – 9 с: ил.