

СТРУКТУРА ПОЛИОЛЕФИНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГРАФЕНОПОДОБНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

**Возняковский А.А.¹, Овчинников Е.В.², Хвисевич В.М.³,
Чекан Н.М.⁴, Веремейчик А.И.³, Хусанов А.Ж.⁵**

- 1) Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация
- 2) Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, г. Гродно, Республика Беларусь
- 3) Брестский государственный технический университет, г. Брест, Республика Беларусь
- 4) Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь
- 5) Кокандский государственный педагогический институт им. Муками, г. Коканд, Узбекистан

Роль полимеров и композитов на их основе приобрела огромное значение в современном обществе благодаря широкому спектру применения [1–5]. Композиты полимеров с одним или несколькими компонентами обычно имеют улучшенные характеристики за счет отдельных компонентов, составляющих данный материал или синергии взаимодействия фаз, формирующих данный композит. Благодаря широкому спектру производственных процессов и возможностей для получения разнообразных углеродных материалов особый интерес представляют углеродные нанотрубки (УНТ) и графены (ГПС), т.к. в настоящее время это наиболее востребованные материалы в производстве, после графита и углеродной сажи. Основное направление применения УНТ, ГПС – это создание полимерных композитов с улучшенными характеристиками. Получаемые полимерные композиты (композиционные наноматериалы (КНМ)) широко используются для электрохимического хранения и преобразования энергии, в микроэлектронике, для механического, реологического и трибомеханического применения и т. д. Хотя УНМ обладают широким спектром свойств, их инертная поверхность и легкость создания различного типа агломератов создают серьезные проблемы при их применении, особенно на этапах предварительной обработки наноматериалов для последующего получения химически чистого или функционализированного нанопродукта.

Углеродные материалы можно в широком смысле разделить на традиционные углеродные материалы, такие как углеродные сажи и активированные угли, а также наноструктурированные углероды, в том числе УНТ (углеродные нанотрубки), графен, фуллерены и др. Большая удельная поверхность, высокая проводимость, высокие механические прочность и хорошая термическая стабильность углеродсодержащих материалов являются основными причинами их

широкого применения. С тех пор как в 1990-х годах были открыты УНТ, они стали использоваться для самых разных целей во многих отраслях промышленности и, в частности, в нанотехнологиях [3]. УНТ имеют цилиндрическую форму со свернутыми графитовыми плоскостями и с более чем одним закрытым концом, имеющим полусферическую фуллереновую структуру. Диаметр УНТ обычно составляет около 20–30 нм, а длина измеряется микрометрами. Углеродные нанотрубки характеризуются большим соотношением сторон находящемся в пределах более 1000 раз. Обычно классифицируют одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) с одним слоем графена, свернутым в цилиндр, и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) с несколькими графеновыми цилиндрами, скрученными вместе с промежутками между слоями 0,34 нм.

В зависимости от строения УНТ можно выделить три типа ориентации: зигзагообразная, кресловая и хиральная. УНТ (ОУНТ, МУНТ) могут иметь металлические или полупроводниковые свойства, связанные с направлением ориентации графитовых листов и диаметра трубки. Благодаря практически однородной структуре движение электронов в металлических УНТ происходит по длине трубки и возможно протекание электрического тока без выделения тепла. УНТ имеют высокие значения модуля Юнга и прочности на разрыв, например, отдельная ОУНТ имеет модуль Юнга около 37 ГПа [5]. ОУНТ и МУНТ могут быть синтезированы методами химического осаждения из паровой фазы (CVD), лазерной абляции углерода или угольно-дуговой разряд. Как правило, добиться однородности в структуре ОУНТ относительно сложнее по сравнению с МУНТ. Получение графена и изучение его электрических свойств позволило привлечь большое количество ученых для исследований физико-химических характеристик данного наноразмерного материала. Графен имеет относительную двумерную структуру (2D), т.к. данный моноуглеродный слой характеризуется конкретной толщиной, которую можно определить экспериментально. Структура графена характеризуется sp^2 -связью, которая аналогична молекулярной структуре УНТ. Благодаря своей фактически бездефектной сетки sp^2 -гибридизации графен обладает уникальными механическими, тепловыми и электрическими свойствами. Графен имеет чрезвычайно высокий модуль упругости - 1 ТПа и уникальную электро- и теплопроводность.

Целью данной работы являлось изучение структуры композиционных материалов на основе полиолефинов (ПО), модифицированных нанодисперсными графеноподобными частицами, получаемым по технологии СВС.

В качестве объектов исследований использовали полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки 277-03 (ГОСТ 16338-85), полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 16207-020 (ГОСТ 16337-85). Полимеры модифицировали нанодисперсными графеноподобными частицами, получаемым по технологии СВС. Данный модификатор получают по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из органического сырья в смеси со специальными горючими материалами и катализаторами. Размер первичных нанокристаллов находится в пределах 5-10 нм. Композиции готовили методом механического смешения порошков исходных ПО с наполнителем. Образцы для физико-

механических испытаний получали методом литья под давлением. Содержание наполнителя в композиции варьировали в пределах от 0,01 до 1 масс %.

Для определения структурных изменений в ПЭНД и ПЭВД при введении ультрадисперсных кластеров синтетического углеродного вещества исследовались рентгенограммы, полученные на рентгеновском дифрактомере общего назначения ДРОН-3.0. В дифрактометре использовали излучение линии K_{α} от трубки с медным антикатодом, фильтрованное на длине волны- 154.050 пм. Степень кристалличности модифицированного полимера оценивали по формуле Руланда. Средний размер кристаллитов L оценивали по формуле Шеррера. Для более детального изучения структурных изменений в полиолефинах при введении нанодисперсных графеноподобных частиц строили корреляционные функции $W(r)$, связанные с функциями радиального распределения атомной плотности $4\pi r^2\rho(r)$ условием, вытекающем из формулы Цернике-Принса. Изменения в структуре полимеров, происходящие при введении модификатора, изучали методами ИК-спектроскопии. Исследования проводили на приборе Tensor-27.

На рентгенограммах ПЭНД и ПЭВД, модифицированных ультрадисперсными кластерами синтетического углерода в области углов дифракции $2\theta = 15-29^{\circ}$ (для ПЭНД) и $2\theta = 11-32^{\circ}$ (для ПЭВД) наблюдается отчетливое гало с наложенными на него достаточно выраженным брэгговскими максимумами. В области углов $2\theta=36-47^{\circ}$ (для ПЭНД) и $2\theta=32-47^{\circ}$ (для ПЭВД) на рентгенограммах отмечено второе более размытое гало.

Проведенный расчет значений степени кристалличности показал, что введение модификатора не изменяет степени кристалличности модифицированных полимеров. Степень кристалличности не зависит от концентрации модификатора и остается постоянной и составляет $\sim 94\%$.

Однако модификатор оказывает влияние на средний размер кристаллитов полиэтилена. Введение 0,01 % модификатора в ПЭНД приводит к уменьшению размеров кристаллитов с 358 \AA до 350 \AA (таблица 1). Дальнейшее увеличение содержания ультрадисперсных кластеров синтетического углеродного вещества уменьшает средний размер кристаллов до 308 \AA (концентрация 0,5 %). Аналогичная зависимость размеров кристаллических агрегатов полиолефинов от концентраций нанодисперсных графеновых частиц характерно и для ПЭВД.

Таблица 1 – Зависимость средних размеров кристаллов полимера от концентрации модификатора

С, % полимер	0	0,01	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5	1
$r_{\text{пэнд}}, \text{ \AA}$	358	350	347	330	321	311	308	323
$r_{\text{пэвд}}, \text{ \AA}$	186	181	172	165	159	162	170	174

Введение ультрадисперсных кластеров синтетического углеродного вещества приводит к существенным изменениям в аморфной части полимера (таблица 2). Для оценки изменений атомных координат были использованы от-

носительные 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 2).

Таблица 2 – Зависимость относительного координационного числа ΔS от процентного содержания ультрадисперсных кластеров синтетического углерода в полиэтилене

С, %		0	0,01	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5	1
ПЭВД	ΔS	1	1,15	1,17	1,21	1,23	1,24	1,23	1,22
	r, Å	2,28	2,4	2,3	2,1	1,8	1,7	1,3	1,4
ПЭНД	ΔS	1	1,268	1,134	1,09	1,089	1,245	0,935	1,14
	r, Å	2,3	2,4	2,4A	2,5	2,7	2,8	2,8	2,9

Из таблицы 2 видно, что введение модификатора приводит к увеличению значения ОКЧ до 1,24 (для ПЭВД) и 2,9 (для ПЭНД) соответственно. 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 нанодисперсных графеноподобных частиц приводит к увеличению значений ее оптической плотности. Полоса поглощения, лежащая в области $720\text{-}730 \text{ см}^{-1}$, 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 3).

Таблица 3 – Зависимость оптической плотности полос поглощения от концентрации модификатора в ПЭВД

С, %	0	0,01	0,03	0,1	0,3	0,5	1,0
$D_{720, \nu} \text{ см}^{-1}$	0,65	0,78	0,82	0,83	0,85	0,86	0,86
$D_{1378, \nu} \text{ см}^{-1}$	0,17	0,23	0,24	0,24	0,25	0,26	0,25

Таким образом, исходя из структурных исследований, можно констатировать, что введение ультрадисперсных кластеров синтетического углерода приводит к структурным изменениям в аморфной части полиэтилена, происходит образование областей локального упорядочения. Изменений степени кристалличности полимеров при модифицировании не происходит, однако 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Potts J.R. [et al.] Graphene-based polymer nanocomposites. // *Polymer*. – 2011. – Vol. 52. – pp. 5–25.
2. Лиопо В. А. [и др.] Влияние выбора ячейки в кристалле на ячейку обратной решетки // *Веснік Брэсцкага дзяржаўнага ўніверсітэта імя А. С. Пушкіна. Серыя 4. Фізіка. Матэматыка*. – 2019. – № 2. – С. 12–23.
3. Parageorgiou D.G., Kinloch I.A., Young R.J. Graphene/elastomer nanocomposites. // *Carbon*. – 2015. – Vol. 95. – pp. 460–484.
4. Овчинников Е. В. [и др.]. Противоречия в структуре алмаза и их устранение // *Горная механика и машиностроение*. – 2018. – № 4. – С. 66–77.
5. Young R.J. [et al.] The mechanics of graphene nanocomposites: a review. // *Comp Sci Tech*. – 2012. – Vol. 72. – pp. 1459–1476.

УДК 621.62.762

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ИЗНАШИВАНИЯ КОНТАКТНЫХ КОЛЕЦ ТОРЦОВЫХ УПЛОТНЕНИЙ С ИЗНОСОСТОЙКОЙ РАБОЧЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

**Голуб В.М.¹, Теслюк Д.В.², Колодич В.В.³, Добрияник Ю.А.⁴,
Мартынов А.В.⁵**

- 1, 2) Брестский государственный технический университет,
г. Брест, Республика Беларусь
3,4,5) ОАО «ЦВЕТОТРОН» г. Брест, Республика Беларусь

Подбор материалов фрикционной пары и ее способность работать длительный период времени в режиме сухого трения или дефицита смазки, является важной задачей машиностроения. Фрикционный узел в процессе работы при высоких скоростях скольжения воспринимает как статические, так и динамические нагрузки и подвергается изнашиванию. На работу фрикционного узла влияет температурный режим, окружающая среда и наличие в ней абразива. Способность материалов поглощать или рассеивать тепловую энергию без катастрофического износа является важной характеристикой фрикционной пары.

Антифрикционные материалы должны сопротивляться терморастрескиванию в режиме сухого трения. На поверхности трения не должно возникать трещин в результате многократного колебания силового и теплового воздействия. В рабочих средах в условиях плохой смазки в узлах антифрикционной пары трения нашли применение композиционные материалы и покрытия на основе карбида вольфрама и медьсодержащей матрицы.

Для решения прикладных задач триботехники, связанных с оптимизацией состава композиционных материалов, применительно к антифрикционным