

# Реализация феномена наносостояния в материаловедении функциональных нанокompозитов на основе промышленных полимеров

\*С. В. Авдейчик<sup>a</sup>, \*\*В. А. Гольдаде<sup>b</sup>, В. А. Струк<sup>c</sup>, \*\*\*А. С. Антонов<sup>c</sup>, \*\*\*\*А. Г. Икромов<sup>d</sup>

<sup>a</sup>ООО «Молдер», г. Гродно, 230003, Беларусь, \*e-mail: [info@molder.by](mailto:info@molder.by)

<sup>b</sup>Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины,

г. Гомель, 246019, Беларусь, \*\*e-mail: [victor.goldade@gmail.com](mailto:victor.goldade@gmail.com)

<sup>c</sup>Гродненский государственный университет имени Янки Купалы,

г. Гродно, 230023, Беларусь, \*\*\*e-mail: [antonov.science@gmail.com](mailto:antonov.science@gmail.com)

<sup>d</sup>Ташкентский институт по проектированию, строительству и эксплуатации автомобильных дорог,

г. Ташкент, 100060, Узбекистан, \*\*\*\*e-mail: [olimjonr2008@mail.ru](mailto:olimjonr2008@mail.ru)

Поступила в редакцию 10.07.2020

После доработки 14.09.2020

Принята к публикации 16.09.2020

Рассмотрены концептуальные направления создания функциональных композитов на основе полимерных матриц для металлополимерных систем. Разработан алгоритм реализации феномена наносостояния в материаловедении и технологии композитов и металлополимерных систем. Предложены методологические принципы реализации феномена наносостояния в материаловедении и технологии функциональных материалов на основе полимерных матриц для металлополимерных систем с повышенными параметрами эксплуатационных характеристик.

*Ключевые слова:* наносостояние, композиционный материал, полимерная матрица, методологические принципы, металлополимерные системы

УДК 678.01:621.7:627.217

DOI: 10.5281/zenodo.4456708

## ВВЕДЕНИЕ

Реализация пятого и шестого технологических укладов в экономическом развитии хозяйственного комплекса Республики Беларусь в соответствии с требованиями государственной стратегии [1] предполагает создание отечественной материальной и технологической базы с использованием конвергентных технологий [2–4].

При наличии различных экспертных оценок об эффективности применения конвергентных NBIC-технологий в постиндустриальной экономике [3–7] целесообразно осуществить на базе системного подхода комплексный анализ перспективных направлений использования сложившихся представлений о механизмах проявления феномена наносостояния в функциональном материаловедении. При осуществлении такой оценки уместно опираться на классическое определение (дефиницию) наносостояния, представленное родоначальником наноматериаловедения П. фон Веймарном: «... между миром молекул (атомов, ионов) и микроскопически видимых частиц существует особая форма вещества с комплексом присущих этой форме новых физико-химических свойств – это ультра-

дисперсное или коллоидное состояние, образующееся при степени дисперсности (раздробленности) в области  $(10^5 \div 10^7) \text{ см}^{-1}$ , в котором пленки имеют толщину, а волокна и частицы – размер в поперечнике в диапазоне  $(1,0 \div 100) \text{ нм}$ » [8].

Представляется обоснованным и целесообразным рассмотреть возможные механизмы реализации феномена наносостояния при разработке композиционных материалов с определенным набором параметров функциональных характеристик для различных практических приложений. Особый интерес представляют функциональные композиционные материалы на основе высокомолекулярных (полимерных, олигомерных, совмещенных) матриц, которые вследствие сочетания параметров эксплуатационных, технологических и экономических характеристик в ряде случаев являются безальтернативным вариантом решения проблемы промышленного производства машин и механизмов нового поколения, в том числе реализующих принципы самоорганизации при внешних воздействиях [9].

Цель настоящей работы – оценка эффективности различных направлений проявления феномена наносостояния при разработке составов и технологии функциональных композитов на



Рис. 1. Концептуальные направления создания функциональных композитов на основе полимерных матриц для металлополимерных систем.

основе полимерных матриц промышленного производства.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный системный анализ литературных источников и наши исследования [10–16] позволили охарактеризовать наносостояние как особую форму существования частиц или элементов конденсированных сред, характеризующуюся их активностью в процессах межфазного взаимодействия, обусловленную наличием собственных или приобретенных нескомпенсированных и делокализованных носителей заряда различной природы с изменяемой подвижностью и локализацией под действием внешних факторов (температурных, механических, волновых, фрикционных, электромагнитных, радиационных и др.), которая проявляется в некотором размерном диапазоне, индивидуальным для каждого типа вещества.

Предложенное содержание дефиниции наносостояния позволяет определить концептуальные направления создания функциональных композитов на основе полимерных матриц для металло-полимерных систем различного вида и назначения. Базовыми составляющими этих направлений, представленных на рис. 1, являются сформировавшиеся в настоящее время основы материаловедения и технологии, которые можно сформулировать в виде нескольких концептуальных блоков.

Классические представления физики конденсированного состояния и материаловедения о структурном несовершенстве (дефектности)

компонентов полимерных композитов [17, 18] позволяют считать целесообразным их трансформирование в центры функционального модифицирования матриц и систем. В этом подходе возможно целенаправленное введение в дефектные области полимерной матрицы, являющиеся предпосылкой зарождения процессов разрушения, компонентов, вызывающих образование структуры с большей устойчивостью к воздействию неблагоприятных факторов (температурных, механических, химических и др.). При этом возможна взаимная компенсация структурных дефектов матричного связующего и функционального компонента (наполнителя, армирующего, триботехнического, электропроводного и др.) с образованием системы с синергическим сочетанием параметров характеристик.

Характерным примером правомочности такого направления являются исследования, выполненные научной школой профессора А.Н. Мачюлиса [19]. Очевидно, что использование в качестве модификаторов промышленных полимерных матриц с различным уровнем структурного несовершенства функциональных компонентов, проявляющих признаки наносостояния, позволит разработать технологии композитов с оптимизированной структурой с более высокой устойчивостью к воздействию эксплуатационных факторов.

Перспективным концептуальным подходом к созданию функциональных композитов на основе полимерных матриц представляется обеспечение условий реализации синергических эффектов путем использования потенциала

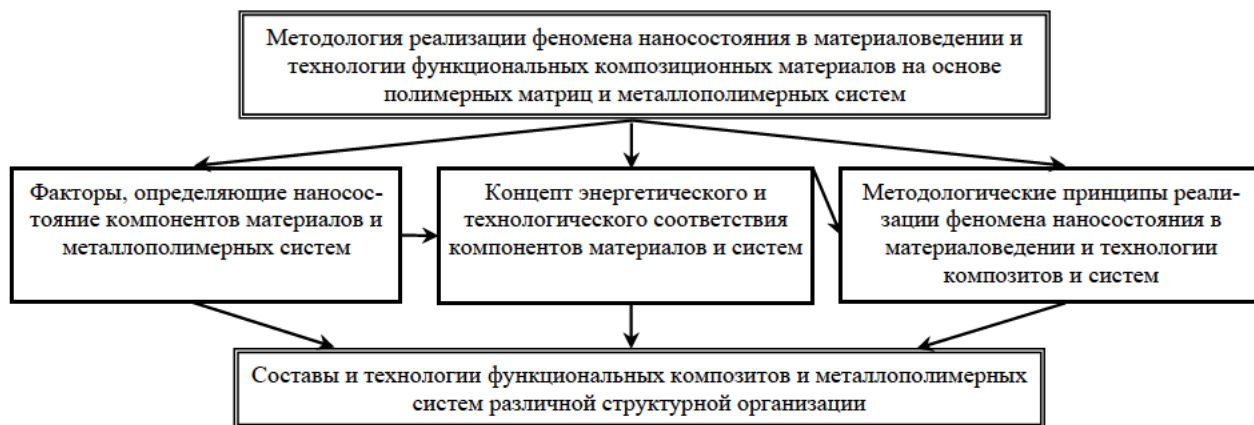


Рис. 2. Алгоритм разработки методологии реализации феномена наносо­стояния в материаловедении и технологии композитов и металлополимерных систем.

компонентов с совершенной структурой. Этот подход базируется на теоретическом и экспериментально доказанном факте уменьшения дефектности конденсированных субстанций при достижении размерных границ, характерных для проявления наносо­стояния. Подобный подход может быть, например, воплощен при образовании граничных слоев с оптимальной структурой вследствие направленного изменения механизмов межфазных взаимодействий на стадиях формирования и переработки композитов [20].

Фактор структурного несовершенства промышленных полимеров, проявляющийся в полидисперсности, наличии радикальных продуктов синтеза, остаточных количеств катализаторов и мономеров, препятствующий реализации потенциала в функциональных композитах, может в ряде случаев быть успешно блокирован путем целенаправленного синтеза с использованием химических, механохимических, триботехнических, энергетических воздействий на компоненты и системы при их получении, переработке и эксплуатации изделий [20].

Анализ литературных источников и наши исследования однозначно указывают на невозможность достижения оптимальных параметров характеристик функциональных композитов даже при использовании высокопрочных компонентов. Такой эффект, названный структурным парадоксом, наблюдается, например, при армировании политетрафторэтилена углеродсодержащими модификаторами – углеродным волокном, фуллеренами, углеродными нанотрубками [20]. Поэтому весьма перспективным подходом представляется формирование функциональных структур на основе полимерных матриц с различным уровнем организации. Этот подход представляет интерес для систем с усложненными эксплуатационными функциями, рассмотренных в [9, 16].

Выбор концептуального направления создания функциональных композитов на основе полимерных матриц для металлополимерных систем различного исполнения определяется их назначением, технологическими и экономическими факторами, влияющими на эффективность принятого решения. При этом очевидным является целесообразность реализации феномена наносо­стояния компонентов для формирования структуры композита или системы, адекватной интенсивности воздействия эксплуатационных факторов. Независимо от использованного концептуального направления, обоснованным представляется алгоритм методологического подхода, представленный на рис. 2.

Исследования факторов, определяющих механизмы проявления наносо­стояния компонентов материалов и систем, позволяют на базе концепта энергетического и технологического соответствия [14, 21–23] разработать методологические принципы создания функциональных композитов и технологий их изготовления и переработки в изделия для металлополимерных систем с различным уровнем структурной организации (рис. 3). При разработке принципов исходили из сложившегося материально-технического, технологического и кадрового обеспечения производственной деятельности предприятий машиностроительного комплекса Беларуси и ряда других государств постсоюзного пространства, которое ориентировано преимущественно на технологии IV уклада. Предложенные на рис. 3 принципы могут быть реализованы в конкретной области наноконпозиционного материаловедения – нанокон­позиционных материалов с повышенными параметрами эксплуатационных характеристик, разработанных на основе полимерных матриц промышленного многотоннажного производства на предприятиях Беларуси или других стран СНГ.

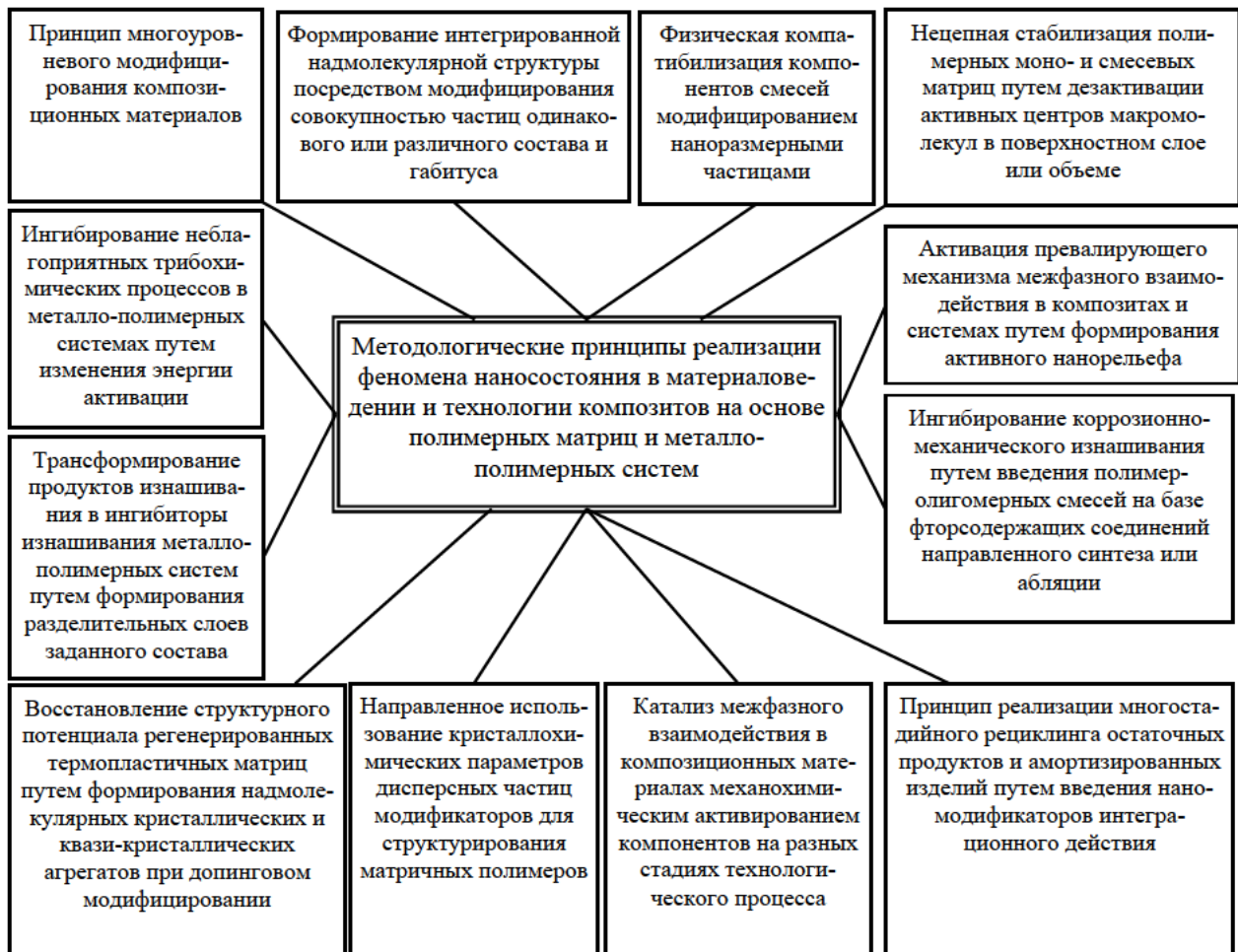


Рис. 3. Методологические принципы реализации феномена наносоостояния в материаловедении и технологии композитов и металлополимерных систем.

Предложенные принципы апробированы при разработке составов функциональных нанокompозитов на различных матрицах [24–68].

Для практической реализации методологических принципов создания нанокompозиционных материалов для конструктивных элементов металлополимерных систем с повышенными параметрами эксплуатационных характеристик использовали наноразмерные модификаторы различного состава, строения, технологии получения и введения в состав композита или изделия из него. Учитывая ограниченный марочный ассортимент наноразмерных частиц, производимых в Беларуси главным образом лабораторными методами и относящихся преимущественно к углеродсодержащим продуктам взрывного (УДА, УДАГ) и плазмохимического (фуллерены, углеродные нанотрубки) синтеза, предложены технологии получения наноразмерных объектов из металлсодержащих и кремнийсодержащих соединений [24–26].

Для получения наноразмерных металлсодержащих частиц использовали прекурсоры – соли органических кислот, которые в определенном температурном диапазоне разлагаются с образо-

ванием наноразмерных продуктов. Разложение прекурсоров в полимерной матрице, находящейся в твердом или вязкотекучем агрегатном состоянии, обеспечивает защиту от окисления и интенсивное адсорбционное взаимодействие *in statu nascendi* частиц с активными центрами полимерных макромолекул с образованием металлополимерной наноструктуры [13, 21].

Силикатсодержащие наночастицы из слоистых минералов типа глины, трепела, слюд предложено получать термическим ударом механоактивированных частиц с градиентом температур 800–1000°C [24] или частиц, модифицированных терморазлагающимися соединениями (карбонатами, формиатами, оксалатами металлов) или органическими продуктами, являющимися компонентами растительных масел [25, 26].

Используя наноразмерные модификаторы различного строения и технологии получения – продукты взрывного синтеза (УДА, УДАГ), продукты газотермического синтеза политетрафторэтилена (УПТФЭ), коллоидный графит (КГП С-1), фторсодержащие олигомеры «Фолеокс» и «Эпилам», модифицированные силикаты (глины, шунгит, трепел), мы разрабо-

тали практические методы реализации принципа многоуровневого модифицирования. Сущность принципа состоит в формировании упорядоченной структуры (кристаллической, квазикристаллической) путем введения в матричное связующее (полимерное, олигомерное или совмещенное) совокупности функциональных компонентов различного состава, строения и дисперсности. Сочетание армирующих наполнителей в виде фрагментов углеродных, стеклянных, оксалоновых или других волокон микронного диапазона с наноразмерными частицами многофункционального действия позволяет достичь синергических эффектов повышения параметров деформационно-прочностных, триботехнических характеристик при существенном повышении стойкости изделий к воздействию повышенных эксплуатационных температур. Многоуровневое модифицирование эффективно для нанокompозитов на основе конструкционных термопластов (полиамидов, полиацеталей, полиэфиров), фторсодержащих полимеров (ПТФЭ, УПТФЭ), высоковязких полиолефинов (СВМПЭ).

Введение в полиамидную матрицу (ПА 6) 10÷20 масс.% углеродного волокна (УВ) и наноразмерных частиц политетрафторэтилена (УПТФЭ) при соотношении 1:(0,1÷0,5) позволяет не только достичь повышенных параметров прочности ( $\sigma_p = 118 \div 120$  МПа), но и снизить коэффициент изнашивания с  $(0,3 - 2,0) \times 10^{-6}$  до  $(0,1 - 0,5) \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м) при увеличении гидрофобности изделия [27].

Модифицирование полиолефинов (ПЭНД, ПЭВД, ПП, СЭВА) смесью наночастиц алмазоподобной, графитоподобной и аморфной (сажеподобной) фракцией увеличивает параметр  $\sigma_p$  с 12,0 до 16,5 МПа для композиций с ПЭВД, с 17,0 до 27,0 МПа для композиций с ПЭНД, с 18,0 до 32,0 МПа для композиций с ПП, с 4,5 до 7,5 МПа для композиций с СЭВА [28].

При введении в состав алифатического полиамида (ПА 6, ПА 11, ПА 6,6) углеродсодержащего модификатора шунгита в сочетании с фторсодержащим олигомером увеличиваются значения параметров износостойкости, гидрофобности при сохранении адгезионной прочности покрытий, сформированных на металлических подложках [29].

Технически значимый эффект синергического повышения износостойкости и адгезионной прочности покрытий реализуется при модифицировании полиамида смесью наночастиц углеродсодержащих продуктов различных модификаций [30].

Для повышения параметров триботехнических, теплофизических и деформационно-

прочностных характеристик при сохранении высокой адгезионной прочности покрытий из нанокompозиционного материала на основе алифатических полиамидов (ПА 6, ПА 6,6) целесообразно использование комплексного модификатора, содержащего полиамид 11 и ультрадисперсные углеродсодержащие частицы (УДАГ) [31].

Модифицирование термопластичной матрицы алифатического полиамида (ПА 6, ПА 6,6 или их смеси) армирующими стеклянными или углеродными волокнами в сочетании с наноразмерными частицами УПТФЭ позволило достичь значения параметра  $\sigma_p$  в диапазоне 110–120 МПа при снижении коэффициента трения до значений 0,10–0,13 и коэффициента изнашивания до  $(0,09 - 0,15) \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м) [32].

Введение в матрицу ПТФЭ совокупности частиц различного состава – ультрадисперсной керамики в сочетании УДАГ с фторсодержащим олигомером («Фолеокс», «Эпилам») обеспечивает достижение повышенной износостойкости, прочности при растяжении с уменьшением коэффициента трения [33].

При использовании в качестве армирующего наполнителя продуктов термоокислительной деструкции фрагментов волокон из термопластичных полимеров (полиамидов, полиолефинов, полисульфона, полиэфиров) и сухой смазки (коллоидного графита, дисульфида молибдена) существенно увеличивается параметр прочности композита на основе ПТФЭ и его износостойкости [34].

Для реализации методологического принципа ингибирования неблагоприятных трибохимических процессов в металлополимерных системах посредством изменения энергетического состояния компонентов использовали наноразмерные модификаторы, находящиеся в особом энергетическом состоянии (наносостоянии) [13, 19, 21, 35–38].

При введении в армированную углеродным или стеклянным волокном матрицу ПТФЭ наноразмерных частиц политетрафторэтилена, полученных методом газодинамического синтеза (УПТФЭ), при достижении значения параметра  $\sigma_p = 20 \div 27$  МПа увеличивается износостойкость, оцениваемая по параметру интенсивности изнашивания, изменяющемуся в диапазоне 6,1÷13 при нагрузках  $p = 10$  МПа и скорости скольжения  $v = 1$  м/с и в диапазоне 2,0–4,5 при нагрузках  $p = 1$  МПа и скорости скольжения  $v = 0,5$  м/с [36]. Эффект обусловлен формированием из продуктов изнашивания разделительного слоя, снижающего интенсивность неблагоприятных трибохимических процессов.

Модифицирование матрицы нанокompозита или поверхностного слоя изделия из него наноразмерными частицами металла (Cu, Zn, Pb и др.) приводит к ингибированию термоокислительных и термодеструкционных процессов, интенсифицирующих коррозионно-механическое изнашивание. При этом возможен обратимый фазовый переход «металл–металлсодержащее соединение», который изменяет кинетику неблагоприятных процессов в зоне трения [35, 38].

Принцип трансформирования продуктов изнашивания в ингибиторы изнашивания металлополимерных систем предложен в [39] и развит в [21]. Сущность практической реализации принципа состоит во введении в состав нанокompозита компонентов, способных к трибохимическим взаимодействиям в зоне фрикционного контакта с образованием продуктов, обладающих способностью формировать разделительные слои на поверхностях трения [39]. Другим вариантом реализации предложенного принципа является формирование на поверхности контртела специального покрытия, способствующего закреплению продуктов изнашивания и образованию разделительной пленки с высокой устойчивостью к многоцикловоому передеформированию и обладающей склонностью к знакопеременному переносу [38].

Формирование интегрированной надмолекулярной структуры нанокompозита введением в состав матричного связующего совокупности наночастиц одинакового или различного элементного состава и габитуса возможно путем использования продуктов взрывного синтеза УДАГ, представляющих собой смеси алмазоподобной, графитоподобной и сажеподобной модификаций углерода с различной формой [13], частиц слоистых силикатов и металлов (оксидов) [25].

Сущность методологического принципа физической компатибилизации компонентов смесей состоит в установленном эффекте образования физических связей между активными центрами полимерных макромолекул и наноразмерными частицами. Благодаря этому возможно формирование надмолекулярных структур с участием различных макромолекул, что способствует повышению термодинамической совместимости полимерных смесей в вязкотекучем состоянии и образованию граничных слоев с более совершенной структурой. На основе данного методологического подхода разработан ряд составов функциональных нанокompозитов на основе полимерных компонентов с различной термодинамической совместимостью – полиамидов, полиэфиров, полиолефинов и т.д. [40–47]. При модифицировании смеси алифатических

полиамидов ПА 6 и ПА 11 слоистыми силикатами (глинами) обеспечивается увеличение параметра прочности при растяжении до значений 65–71 МПа при высокой адгезии к стальным подложкам [40]. Введение в состав композита на основе полиамида 6, полиолефина (ПЭНД, ПЭВД), сополимера стирола и акрилонитрила смеси наноразмерных частиц УДАГ позволяет сохранить высокий уровень адгезионной прочности к металлическим подложкам при повышенной стойкости к ударному воздействию [41, 42].

Введение в матрицу полиамида 6, полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полиамида 11 и других термопластов наноразмерных частиц (монтмориллонита, коллоидного графита) позволяет повысить стойкость триботехнических покрытий при воздействии повышенных температур, гидрофобность при снижении коэффициента трения до значений 0,09–0,13 при эксплуатации трибосистемы без смазочного материала [43].

Модифицирование смеси полиолефинов (ПП, ПЭНД, ПЭВД) или полиолефинов с полиацетатами (СФД, СТД) или стиролсодержащими пластиками (ПС, УПС, АБС) наночастицами термообработанных природных силикатов увеличивает параметры деформационно-прочностных характеристик и устойчивости к горению [44].

Модифицирование полиамидной матрицы (ПА 6, ПА 11, ПА 6,6) полиолефинами (ПЭНД, ПЭВД) в сочетании с наночастицами УДАГ обеспечивает повышенные параметры триботехнических характеристик при высокой адгезионной прочности к немодифицированным подложкам из углеродистых сталей [45].

При модифицировании полиамида 6 термопластами (ПЭНД, ПП, ПТФЭ) или термоэластопластами (СЭВА, ТПУ, ДСТ) с наноразмерными частицами природных силикатов (глин) обеспечивается повышенная адгезионная прочность покрытий и их стойкость к ударным нагрузкам [46].

При введении в смесь полиамидов ПА 6 и ПА 11 слоистых силикатов и наноуглеродных частиц (графита коллоидного С-1) при сохранении высоких адгезионных параметров покрытий на металлических подложках значительно увеличиваются параметры триботехнических характеристик при эксплуатации узла трения без подвода смазочного материала [47].

Принцип нецепной стабилизации полимерных моно- и смесевых матриц путем дезактивирования потенциальных центров деградации макромолекул в поверхностном слое или объеме изделия разработан на основе способности наноразмерных частиц к образованию физических

связей, которые изменяют кинетику адсорбции кислорода и процессов окисления и деструкции. Технологические приемы введения наноразмерных частиц в структуру композиционных материалов или поверхностные слои изделий из них определяются условиями эксплуатации металлополимерной системы и параметрами ее эффективности и надежности [13, 19, 39]. Для изделий конструкционного и триботехнического назначения целесообразно модифицирование матричного полимера наноразмерными частицами металлов на стадии переработки композиционного материала [13]. Образующаяся металлополимерная структура обладает не только повышенными параметрами деформационно-прочностных характеристик, но и многократно увеличенной стойкостью к длительному воздействию термоокислительных сред [13]. Такие наноконструкты широко используют при изготовлении металлополимерных систем различного назначения.

Эффективным приемом является диффузионное модифицирование поверхностного слоя изделия с последующей термической фиксацией [19, 22]. Развитие этих исследований показало, что в качестве стабилизаторов полимерных матриц могут быть использованы не только металлсодержащие, но и другие наночастицы, которые в наносостоянии вступают во взаимодействие с центрами макромолекул с образованием надмолекулярных структур различного типа.

Для повышения комплекса параметров эксплуатационных характеристик изделий, эксплуатируемых в экстремальных условиях (при воздействии повышенных температур, химических сред, отсутствии смазки и т.п.), эффективен методологический принцип активирования благоприятного превалирующего механизма межфазного взаимодействия путем формирования активного нано-рельефа. Этот принцип в наибольшей мере интенсифицирует межфазное взаимодействие в композиционных материалах на основе высоковязких матриц (ПТФЭ, СВМПЭ) при их наполнении армирующими компонентами – фрагментами углеродных, стеклянных, оксалоновых, арамидных и других волокон. Разработаны специальные технологические приемы формирования активного нанорельефа на поверхности таких фрагментов путем энергетической обработки, нанесения наноразмерных аппретов, металлизации поверхностного слоя [48, 49].

При обработке УВ или ткани наноразмерными продуктами термогазодинамического синтеза ПТФЭ с последующей механической и термической фиксацией [48] формируется

развитый нанорельеф, позволяющий при содержании УВ 10 и 20 масс.% достичь значения предела прочности композитов  $\sigma_p = 21$  и 31 МПа при интенсивности изнашивания  $I = (1,3 \text{ и } 1,7) \times 10^{-7}$  соответственно.

Модифицирование углеграфитового волокна фторсодержащими олигомерами «Фолеокс» или «Эпилам» с молекулярной массой 2000–5000 ед. (содержание 10–20 масс.%) с последующей обработкой в поле коронного разряда обеспечивает формирование наноразмерного рельефа и повышенную совместимость с матричным полимером (ПТФЭ), что приводит к возрастанию параметров деформационно-прочностных и триботехнических характеристик изделий из фторкомпозитов [49].

Эффективным методологическим подходом к получению композиционных материалов с повышенными параметрами деформационно-прочностных и триботехнических характеристик, разработанных на основе высоковязких полимерных матриц, является катализ межфазного взаимодействия механохимическим активированием компонентов на стадиях подготовки, совмещения, формирования изделий, калибрования [50–53].

При спекании (монолитизации) изделия из композита на основе ПТФЭ и СВМПЭ с содержанием УВ 20 масс.% в оснастке, обеспечивающей всестороннее сжатие (ВС), вследствие различия коэффициентов термического расширения матрицы и наполнителя наблюдаются сдвиговые деформации на границе раздела, которые интенсифицируют механохимические процессы, приводящие к увеличению параметра прочности при растяжении с 17 до 22÷33 МПа при одновременном снижении интенсивности изнашивания с  $3,5 \times 10^{-7}$  до  $(1,5 \div 2,3) \times 10^{-7}$  [50, 51].

Механическое воздействие на изделие при его калибровании давлением  $p_m = (1,01 \div 1,10) p_T$ , где  $p_T$  – предел текучести в течение заданного времени в оправке, позволяет дополнительно интенсифицировать межфазное взаимодействие на границе раздела «УВ – ПТФЭ» вследствие микро-перемещений при холодном течении матрицы. Вследствие механохимической обработки достигается увеличение предела прочности в 1,1–1,5 раза и износостойкости в 2,3÷3,3 раза [53].

Механохимическое активирование полуфабриката на основе ПА 6 в виде гранул и УПТФЭ в шаровой мельнице в течение 3–5 мин позволяет достичь значения предела прочности при растяжении  $\sigma_p = 118 \div 120$  МПа, при снижении коэффициента трения с 0,2 до 0,13÷0,15 и повышении износостойкости не менее чем в 3–4 раза при трении без смазки [53].

Характерным направлением использования механохимических превращений для активации процесса формирования наноструктурированных разделительных слоев с функцией ингибитора изнашивания было введение наноразмерных компонентов различного состава, строения и технологии получения в смазочную композицию на основе минеральных масел и пластичных смазок с загустителями в виде солей жирных кислот, парафинов и т.п. [54–58].

Введение в пластичную смазку наноразмерных частиц металлов (Cu, Pb, Zn и др.) термолизом прекурсора (формиатов, оксалатов) в жидкофазной среде обеспечивало благодаря формированию наноконпозиционной пленки на поверхностях трения не только высокую проводимость контакта, но и повышенные параметры триботехнических характеристик. Синергический эффект обусловлен реализацией вследствие правила Киркендалла пластичности металлических наночастиц, которые образуют пленочную структуру с низким сопротивлением сдвигу и высокой стойкостью к многоцикловому передеформированию [54–56].

При введении в смазочную композицию дисперсных частиц металлополимерных наноконпозитов на основе термопластов формировали разделительный слой, многократно снижавший интенсивность коррозионно-механического изнашивания [57–59].

Принцип ингибирования коррозионно-механического изнашивания и контактного разрушения металлополимерных систем введением в зону фрикционного контакта фторсодержащих соединений реализован при создании триботехнических конпозитов на основе термопластичных матриц (полиамидов, ПТФЭ) наноконпозиционных покрытий, смазочных составов для тяжелонагруженных узлов трения [59–64].

Введение в состав политетрафторэтилена углеродсодержащих наночастиц и продуктов термогазодинамического синтеза УПТФЭ увеличивает интенсивность изнашивания при существенном снижении коэффициента трения вследствие формирования наноконпозиционной пленки на контактных поверхностях и олигомерных фракций фторсодержащих продуктов и наноразмерных частиц ПТФЭ и коллоидного графита [60].

Модифицирование алифатических полиамидов (ПА 6, ПА 610, ПА 6,6, ПА 11) или их смесей совокупностью наноразмерных частиц ПТФЭ и олигомерных фторсодержащих продуктов позволяет получить наноконпозиты с параметром прочности при растяжении (65÷73) МПа, коэффициентом трения 0,08÷0,13 для покрытий с высокой износостойкостью

( $I = 1,1 \times 10^{-9} \div 1,8 \times 10^{-9}$ ). Синергический эффект обусловлен образованием на поверхностях трения наноконпозиционного разделительного слоя на основе олигомерных и полимерных фторсодержащих продуктов [61].

Триботехническое наноконпозиционное покрытие из фторсодержащих олигомеров полярного и неполярного строения обеспечивает значение интенсивности изнашивания трибосистемы «вал–частичный вкладыш» в диапазоне значений  $I = (0,08 \div 0,09) \times 10^{-11}$  при коэффициенте трения 0,01 с одновременным увеличением коррозионной стойкости и прочности поверхностного слоя [62].

Гидрофобное покрытие, сформированное из конпозиционного материала на основе полимерной или олигомерной матрицы и продуктов термогазодинамического синтеза политетрафторэтилена (УПТФЭ) на металлических подложках, не только обладает высокой адгезионной прочностью, оцениваемой методом решетчатых надрезов значением 1 балл и защитной способностью 1–2 балла, но и износостойкостью в диапазоне 9,7÷12,5 кг/мкм. Совокупный эффект достигается наноструктурой покрытия и наличием фторсодержащих полимерных и олигомерных компонентов в поверхностном слое [63].

Наноконпозиционное покрытие на твердых подложках из углеродистых сталей, алюминиевых сплавов (АК 15), полимерных материалов (ПА 6, ПЭНД), сформированное из смеси полимерной и олигомерной фракций фторсодержащих продуктов термогазодинамического синтеза ПТФЭ, увеличивает гидрофобность, снижает интенсивность изнашивания при коэффициенте трения в паре пальчик–диск в диапазоне 0,05÷0,08. Наноконпозиционное покрытие предназначено для обработки элементов подшипников качения, полимерных покрытий из полиамидов ПА 6, ПА 11 или их смесей, уплотнительных элементов из резинотехнических материалов [64].

При введении в пластичную смазку дисперсных частиц полимерных волокон с размером 0,01÷5 мкм, модифицированных фторсодержащим олигомером, увеличивается нагрузочная способность вследствие образования наноконпозиционного разделительного слоя [65].

Модифицирование смазочной композиции на базе нефтяного масла и загустителя нанодисперсными частицами, модифицированными фторсодержащим олигомером с молекулярной массой 2000–5000 ед. полярного строения, приводит к увеличению износостойкости узлов трения, в том числе включающих элементы,



изготовленные из цветных сплавов (латуней, бронз) [66].

Введение в состав пластичной смазки смеси наноразмерных силикатсодержащих частиц (глин), коллоидного графита, шунгита, алмазграфита (УДАГ) и фторсодержащих продуктов термогазодинамического синтеза (УПТФЭ) приводит к формированию в зоне фрикционного контакта нанокomпозиционного разделительного слоя, который уменьшает интенсивность изнашивания пар трения «сталь 45–сталь 40X» и «сталь 45–БрОЦС 5-5-5» до значений  $I = (0,09 \div 0,11) \times 10^{-10}$  при коэффициенте трения  $0,07 \div 0,09$  и  $0,05 \div 0,06$  соответственно, при повышении нагрузки заедания с  $9 \div 14$  до  $14 \div 18$  МПа, при однократном нанесении смазочного состава [67].

Модифицирование базовых пластичных смазок дисперсными фрагментами полимерных волокон (углеродных, полиакриловых, целлюлозных, полисульфоновых), обработанными фторсодержащими олигомерами, уменьшает интенсивность изнашивания до значений  $I = (0,03 \div 0,005) \times 10^{-11}$ , а время до заедания пары трения при однократном смазывании увеличивает до  $60 \div 120$  мин.

Практическое апробирование методологических принципов реализации феномена наносостояния в материаловедении и технологии композитов и металлополимерных систем в виде функциональных материалов на основе полимерных матриц, покрытий и смазочных составов, осуществленное в металлополимерных системах различного назначения и конструктивного исполнения (автомобильных амортизаторах, тормозных камерах, карданных валах, регулирующей и запорной арматуре, технологической оснастке металлообрабатывающего оборудования), подтвердило адекватность и актуальность разработанных подходов для современного машиностроения [13, 20, 22]. Для некоторых видов металлополимерных систем эффективным является сочетание нескольких методологических подходов, что позволяет в наиболее полной мере учесть многофакторное действие физико-химических, теплофизических, триботехнических и других процессов на требуемый эксплуатационный ресурс.

Необходимо подчеркнуть характерную особенность разработанных методологических принципов создания функциональных композиционных материалов на основе полимерных матриц, которая состоит в их ориентировании на сложившуюся технологическую базу отечественных промышленных предприятий, сформированную на основе традиционного оборудования для получения композитов и переработки

их в изделия. Этот аспект расширяет марочный ассортимент и сферу производства функциональных нанокomпозиционных материалов на основе полимерных матриц, крупнотоннажно выпускаемых отечественными предприятиями. Таким образом, в полной мере реализуется подход к наноматериалам и нанотехнологиям как «обеспечивающим инфраструктурным технологиям» [6], развивающим современное материаловедение инновационного функционирования отечественного промышленного комплекса.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Системный анализ развития отечественного материаловедения и технологии функциональных композитов свидетельствует о недостаточном уровне реализации потенциала промышленно выпускаемых полимерных материалов с применением современных достижений физико-химии полимеров и физики конденсированного состояния.

Предложены концептуальные направления создания функциональных композитов на основе полимерных промышленных матриц для систем с повышенными параметрами эксплуатационных характеристик, реализующие феномен наносостояния материальных объектов на различных стадиях. Разработан алгоритм реализации феномена наносостояния в материаловедении и технологии нанокomпозитов, формирующий условия энергетического и технологического соответствия компонентов и методологические принципы его воплощения в отечественном материаловедении. Предложенные методологические принципы формируют основу для расширения марочного ассортимента и объема производства и применения функциональных нанокomпозиционных материалов с повышенными параметрами эксплуатационных характеристик на основе крупнотоннажных промышленных полимеров.

Представлены варианты реализации разработанных методологических принципов в составах и технологиях функциональных нанокomпозиционных материалов для изготовления конструкционных и триботехнических изделий, покрытий, смазочных составов для металлополимерных систем различного конструктивного исполнения, новизна и оригинальность которых подтверждены патентами на изобретения, а эффективность – апробированием в машиностроительном комплексе.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке БРФФИ в рамках международного

научно-технического проекта № Т19УЗБГ-003 «Наноконпозиционные термопластичные материалы для технологического оборудования и функциональных элементов транспортных коммуникаций».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Национальная стратегия устойчивого социально-экономического развития Республики Беларусь на период до 2030 г. *Экономический бюллетень Научно-исследовательского экономического института Министерства экономики Республики Беларусь*, 2015, № 4, с. 2–99.
2. Глазьев С.Ю. *Теория долгосрочного технико-экономического развития*. М.: Владар, 1993. 310 с.
3. Бодрунов С.Д. Конвергенция технологий – новая основа для интеграции производства, науки и образования, *Экономическая наука современной России*, 2018, № 1, с. 8.
4. Mihail C., Roco and William Sims, Bainbridge. *Converging technologies for improving human performance: nanotechnology, biotechnology, information technology and cognitive science*. Dordrecht: Kluwer Academic Press, 2003. 482 p.
5. Солодовников С.Ю. Современная структурная политика и кризис нанодустрии. *Право. Экономика. Психология*. 2017, № 3, с. 42.
6. Фролов Д., Полынцев И. Кризис нанодустрии и ее будущее. *Экономист*. 2017, т. 5, с. 27.
7. Глазьев С.Ю., Дементьев В.Е., Елкин С.В., Крянев А.В. и др. *Нанотехнологии как ключевой фактор нового технологического уклада в экономике*. М.: Троянт, 2009, 304 с.
8. Веймарн П.Н. *К учению о состоянии материи (основания кристаллизационной теории обратимых процессов)*. СПб., 1910, 188 с.
9. Пинчук Л.С., Гольдаде В.А., Шилько С.В., Неверов А.С. *Введение в систематику умных материалов*. Минск: Беларуская навука, 2013. 399 с.
10. Елисеев А.А., Лукашин А.В. *Функциональные наноматериалы*. М.: Физматлит, 2010, 456 с.
11. Дмитриев А.С. *Введение в нанотеплофизику*. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2018. 790 с.
12. Витязь П.А., Свидунович Н.А., Куис Д.В. *Наноматериаловедение*. Минск: Вышэйшая школа, 2015, 511 с.
13. Авдейчик С.В., Лиопо В.А., Рыскулов А.А., Струк В.А. *Введение в физику наноконпозиционных машиностроительных материалов*, Гродно: ГГАУ, 2009. 439 с.
14. Авдейчик С.В., Струк В.А., Антонов А.С. *Фактор наносостояния в материаловедении полимерных наноконпозитов*, Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publishing RU, 2017. 468 с.
15. Mitin V.V., Semenov D.I., Validov N.Z. *Quantum mechanics for nanostructures*. Cambridge: University Press, 2010. 431 p.
16. Гольдаде В.А., Неверов А.С. *Адаптация материалов к внешним воздействиям*. Гомель: БелГУТ, 2016. 205 с.
17. Гольдаде В.А., Пинчук Л.С. *Физика конденсированного состояния*. Минск: Беларуская навука, 2009. 657 с.
18. Струк В.А., Пинчук Л.С., Гольдаде В.А., Мышкин Н.К. и др. *Materials Science*. Минск: ИВЦ Минфина, 2018. 458 с.
19. Мачюлис А.Н., Торнау Э.Э. *Диффузионная стабилизация полимеров*. Вильнюс: Минтис, 1974. 256 с.
20. Авдейчик С.В., Воропаев В.В., Скаскевич А.А., Струк В.А. *Машиностроительные фторкомпозиты: структура, технология, применение*. Гродно: ГрГУ, 2012. 339 с.
21. Гольдаде В.А., Струк В.А., Воронцов А.С., Авдейчик С.В. *Материаловедение и технология полимеров и композитов*. Гродно: ГрГУ, 2018, 351 с.
22. Гольдаде В.А., Струк В.А., Песецкий С.С. *Ингибиторы изнашивания металлополимерных систем*. М.: Химия, 1993, 240 с.
23. Авдейчик С.В., Лиопо В.А., Струк В.А., Прушак В.Я. и др. *Полимер-силикатные машиностроительные материалы: физико-химия, технология, применение*. Минск: Тэхналогія, 2007, 431 с.
24. Струк В.А., Кравченко В.И., Костюкович Г.А., Авдейчик С.В. и др. *Способ получения низкоразмерного наполнителя для полимерных материалов*. РБ пат. 8999, 2007.
25. Антонов А.С., Струк В.А., Авдейчик С.В., Воронцов А.С. *Способ получения наномодификатора для полимерных материалов*. РБ пат. 22316, 2018.
26. Струк В.А., Кравченко В.И., Костюкович Г.А., Авдейчик С.В. и др. *Способ получения низкоразмерных наполнителей из природных слоистых минералов для полимерных материалов*. РФ пат. 2269554, 2006.
27. Струк В.А., Овчинников Е.В., Эйсымонт Е.И., Авдейчик С.В. и др. *Способ получения триботехнического материала на основе полиамида*. РБ пат. 21061, 2017.
28. Струк В.А., Скаскевич А.А., Кравченко В.И. *Композиция на основе полиолефинов с повышенными прочностными свойствами*. РБ пат. 7171, 2005.
29. Струк В.А., Кравченко В.И., Костюкович Г.А., Кипнис М.Е. и др. *Композиционный триботехнический материал*. РФ пат. 2401855, 2010.
30. Струк В.А., Костюкович Г.А., Кравченко В.И., Овчинников Е.В. и др. *Композиционный материал для узлов трения автомобильных агрегатов*. РФ пат. 2223304, 2004.

31. Струк В.А., Костюкович Г.А., Кравченко В.И., Овчинников и др. *Композиционный триботехнический материал*. РФ пат. 2228347, 2004.
32. Струк В.А., Овчинников Е.В., Эйсымонт Е.И., Авдейчик С.В. и др. *Способ получения композиционного триботехнического материала на основе полиамида*. РБ пат. 21397, 2017.
33. Струк В.А., Костюкович Г.А., Кравченко В.И., Овчинников Е.В. и др. *Состав для получения композиционного герметизирующего материала*. РФ пат. 2269550, 2005.
34. Струк В.А., Кравченко В.И., Костюкович Г.А., Авдейчик С.В. *Композиционный термостойкий триботехнический материал*. РФ пат. 2268273, 2006.
35. Белый В.А., Свириденко А.И., Савкин В.Г., Дубровский В.С. и др. *Антифрикционная пресс-композиция*. СССР а.с. 539449, 1979.
36. Авдейчик С.В., Струк В.А., Ищенко М.В., Ищенко Р.В. и др. *Композиционный триботехнический материал*. РБ пат. 16768, 2013.
37. Дубровский В.С., Свириденко А.И., Савкин В.Г., Струк В.А. и др. Взаимодействие формиатов металлов с полимером в зоне фрикционного контакта. *Механика полимеров*, 1976, т. 5, с. 926.
38. Рогачев А.В., Струк В.А., Буй М.В. Адгезионное взаимодействие в условиях протекания трибохимических реакций, *Доклады Академии наук БССР*, 1988, Т. 32, № 6, с. 522–525.
39. Струк В.А. О коррозионно-механической концепции изнашивания металлополимерных пар трения, *Доклады Академии наук БССР*, 1987, т. 31, № 3, с. 223–226.
40. Струк В.А., Кравченко В.И., Костюкович Г.А., Авдейчик С.В. и др. *Композиционный материал для триботехнических покрытий*. РБ пат. 10391, 2007.
41. Струк В.А., Кравченко В.И., Костюкович Г.А., Овчинников Е.В. и др. *Композиционный абразивостойкий материал для триботехнических покрытий*. РБ пат. 9050, 2007.
42. Струк В.А., Авдейчик С.В., Овчинников Е.В., Костюкович Г.А., Кравченко В.И. *Композиционный материал для триботехнических покрытий автоагрегатов*. РБ пат. 17434, 2013.
43. Струк В.А., Кравченко В.И., Костюкович Г.А., Овчинников Е.В. и др. *Композиционный абразивостойкий триботехнический материал*. РФ пат. 2270844, 2006.
44. Струк В.А., Кравченко В.И., Костюкович Г.А., Авдейчик С.В. и др. *Композиционный термопластичный материал*. РФ пат. 2283325, 2006.
45. Струк В.А., Костюкович Г.А., Кравченко В.И., Овчинников Е.В. и др. *Композиционный материал для триботехнических покрытий*. РФ пат. 2219212, 2003.
46. Струк В.А., Кравченко В.И., Костюкович Г.А., Авдейчик С.В. и др. *Состав композиционного полимерного материала для функционального покрытия и способ его нанесения*. РФ пат. 2338764, 2008.
47. Струк В.А., Кравченко В.И., Костюкович Г.А., Авдейчик С.В. и др. *Композиционный материал для триботехнических покрытий*. РФ пат. 2321603, 2008.
48. Струк В.А., Авдейчик С.В., Ищенко М.В., Ищенко Р.В. и др. *Способ обработки углеграфитового волокна или ткани*. РБ пат. 17248, 2013.
49. Струк В.А., Костюкович Г.А., Кравченко В.И., Овчинников Е.В. и др. *Способ изготовления композиционного материала на основе термопластичных матриц*. РФ пат. 2266988, 2005.
50. Струк В.А., Костюкович Г.А., Кравченко В.И., Овчинников Е.В. и др. *Способ изготовления изделий из композиционных материалов на основе полимеров*. РФ пат. 2266925, 2005.
51. Струк В.А., Костюкович Г.А., Кравченко В.И., Овчинников Е.В. и др. *Способ изготовления изделия из композиционного материала на основе высоковязкого полимера (варианты)*. РБ пат. 9396, 2007.
52. Струк В.А., Воропаев В.В., Горбацевич Г.Н., Авдейчик С.В. и др. *Способ изготовления заготовки из композиционного материала на основе политетрафторэтилена*. РБ пат. 18089, 2014.
53. Струк В.А., Овчинников Е.В., Эйсымонт Е.И., Авдейчик С.В. и др. *Способ получения композиционного триботехнического материала на основе полиамида*. РБ пат. 21397, 2017.
54. Дубровский В.С., Мышкин Н.К., Струк В.А. и др. *Способ получения электропроводной смазки*. СССР а.с. 940511, 1980.
55. Мышкин Н.К., Кончин В.В., Струк В.А. и др. *Смазочная композиция*. СССР а.с. 835165, 1979.
56. Дубровский В.С., Мышкин Н.К., Струк В.А. и др. *Электропроводная смазочная композиция*. СССР а.с. 936614, 1979.
57. Струк В.А., Напреев Р.С. *Способ получения присадки к смазкам*. СССР а.с. 1526211, 1987.
58. Кулаков С.И., Напреев Р.С., Струк В.А. и др. *Присадка к пластичным смазкам*. СССР а.с. 1531064, 1987.
59. Струк В.А., Костюкович Г.А., Кравченко В.И., Овчинников Е.В. и др. *Смазочная композиция для тяжело нагруженных узлов трения*. РФ пат. 2243988, 2005.
60. Антанович Н.А., Воропаев В.В., Овчинников Е.В., Прушак Д.А. и др. *Композиционный триботехнический материал для подвижных уплотнений*. РБ пат. 14817, 2011.
61. Струк В.А., Кравченко В.И., Костюкович Г.А., Кипнис М.Е. и др. *Состав композиционного материала для триботехнических покрытий*. РБ пат. 13407, 2010.

62. Струк В.А., Овчинников Е.В., Бойко Ю.С., Губанов В.А. и др. *Способ нанесения антифрикционного и противоизносного фторсодержащего полимерного покрытия*. РБ пат. 6350, 2004.
63. Ахмадиева Л.В., Антанович Н.А., Михайлова Л.В., Воронцов А.С. и др. *Способ получения гидрофобного покрытия*. РБ пат. 13952, 2010.
64. Сорокин В.Г., Балькин А.С., Струк В.А., Овчинников Е.В. и др. *Способ нанесения фторсодержащего покрытия на твердую подложку*. РБ пат. 17130, 2013.
65. Струк В.А., Костюкович Г.А., Кравченко В.И., Овчинников Е.В. и др. *Смазочная композиция для тяжело нагруженных узлов трения*. РФ пат. 2243988, 2005.
66. Струк В.А., Костюкович Г.А., Люты М., Кравченко В.И. и др. *Состав композиционного смазочного материала*. РФ пат. 2248389, 2005.
67. Струк В.А., Авдейчик С.В., Овчинников Е.В., Костюкович Г.А. и др., *Состав композиционного смазочного материала*. РБ пат. 18073, 2014.
68. Струк В.А., Костюкович Г.А., Кравченко В.И., Овчинников Е.В. и др. *Смазочная композиция для тяжело нагруженных узлов трения*. РБ пат. 8470, 2006.

### Summary

The conceptual directions of creating functional composites based on polymer matrices for metal-polymer systems are considered. An algorithm has been developed to develop a methodology for the implementation of the nanostate phenomenon in materials science and in the technology of composites and metal-polymer systems. The methodological principles of the implementation of the nanostate phenomenon in materials science and in the technology of functional materials based on polymer matrices for metal-polymer systems with high performance characteristics are proposed.

*Keywords:* nanostate, composite material, polymer matrix, methodological principles, metal-polymer systems