

УДК 678:66.022.32

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ВЕРМИКУЛИТА

Н. Н. ЛАЗАРЕВА¹⁺, С. А. СЛЕПЦОВА¹, А. А. ОХЛОПКОВА^{1,2}, Ю. В. КАПИТОНОВА¹¹Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова, ул. Белинского, 58, 677000, г. Якутск, Россия²Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Октябрьская, 1, 677000, г. Якутск, Россия

С целью поиска оптимального режима механоактивации вермикулита для создания полимерных композиционных материалов с повышенными прочностными и триботехническими характеристиками исследованы структура и свойства самого силиката и физико-механические свойства композитов на основе ПТФЭ. Зарегистрировано повышение удельной поверхности, а также установлено уменьшение размеров частиц вермикулита при механоактивации. Представлены результаты испытаний деформационно-прочностных и теплофизических свойств, износостойкости, а также данные о структуре полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и вермикулита в зависимости от механоактивации наполнителя. Показано, что предварительная механическая активация вермикулита перед введением в полимерную матрицу приводит к улучшению эксплуатационных свойств по сравнению с композиционным материалом, содержащим вермикулит без обработки в планетарной мельнице. Наблюдается сохранение деформационно-прочностных свойств и повышение износостойкости разработанных композитов до 670 раз при наполнении до 7 мас.%, а также снижение коэффициента линейного теплового расширения до 10 раз по сравнению с исходным ПТФЭ. Исследованы структура поверхности трения и в объеме композита с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, ПТФЭ, слоистый силикат, вермикулит, износостойкость, механоактивация, коэффициент линейного теплового расширения.

THE EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE PROPERTIES AND STRUCTURE OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYTETRAFLUOROETHYLENE AND VERMICULITE

N. N. LAZAREVA¹⁺, S. A. SLEPTSOVA¹, A. A. OKHLOPKOVA^{1,2}, YU.V. KAPITONOVA¹¹North-Eastern Federal University, Belinsky st., 58, 677000, Yakutsk, Russia²Institute of of Oil and Gas Problems of the North of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Oktyabrskaya st., 1, 677000, Yakutsk, Russia

The structure and properties of vermiculite were studied with the aim of finding the optimal time of mechanoactivation to create polymer composite materials with enhanced strength and tribological characteristics. The physical and mechanical properties of the PTFE-based composite were also investigated. An increase in the specific surface area was registered, and a decrease in the particle size of vermiculite during mechanoactivation was also established. The results of tests of deformation-strength and thermophysical properties, wear resistance, as well as the structure of polymer composites based on polytetrafluoroethylene and vermiculite depending on the mechanoactivation of the filler are presented. It is shown that the preliminary mechanical activation of vermiculite leads to an improvement of performance properties as compared to a composite material containing vermiculite without treatment in a planetary mill. Saving of deformation-strength properties

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: lazareva-nadia92@mail.ru

and increasing the wear resistance of the developed composites up to 670 times at filling up to 7 wt.% and a decrease in the coefficient of linear thermal expansion up to 10 times in comparison with the initial PTFE were observed. The structure of the friction surface and the bulk of composite were studied using scanning electron microscopy.

Keywords: polymer composite material, PTFE, layered silicate, vermiculite, wear resistance, mechanoactivation, coefficient of linear thermal expansion.

Введение

Главное требование к материалам уплотнительного назначения — способность сохранять работоспособность в контакте с различными средами (чаще всего натуральные и синтетические масла) в широком диапазоне температур. При этом самая интенсивная нагрузка приходится на машины и оборудование, которые эксплуатируются в жестких условиях, таких как Арктические регионы, Крайний Север. Чтобы отвечать требованиям данных регионов полимерные уплотнители должны выдерживать низкие температуры, обладать хорошими антифрикционными характеристиками, повышенной износостойкостью.

Наиболее перспективным полимером для уплотнительной техники машин и оборудования Крайнего Севера является политетрафторэтилен [1], которому свойственны высокая химическая инертность, широкий диапазон рабочих температур (от -200 °C до $+260$ °C), низкий коэффициент трения, высокая прочность, огнестойкость и отличные электроизоляционные свойства. Наряду с положительными характеристиками ПТФЭ имеет некоторые недостатки, такие как: низкая износостойкость, высокая холодная текучесть, высокий коэффициент температурного расширения.

Самым действенным способом устранения недостатков ПТФЭ является его наполнение различными модификаторами. Введение в ПТФЭ различных наполнителей позволяет направленно изменять его свойства. Основным критерием при выборе наполнителя является его способность выдерживать температурный режим переработки ПТФЭ (375 °C). В общем случае к наполнителям предъявляются следующие требования: термическая и химическая стабильность при температуре переработки фторопластов, стойкость к атмосферной коррозии, химическая стойкость, высокая теплопроводность, которые способствуют повышению прочности и устойчивости к усадке материала [2–3]. В данной работе в качестве наполнителя выбран вермикулит. Вермикулит — это минеральная гидрослюда, имеющая слоистую структуру. Из работ Герасина В. А., Чвалуна С. Н. [4–5] известно, что слоистые силикаты благодаря своей уникальной структуре и свойствам многократно улучшают физические и механические свойства полимерных нанокомпозитов на основе полиолефинов. Но при создании полимерных композиционных материалов (ПКМ) авторы сталкивались с трудностью совмещения наполнителя с полимерной матрицей. Одним из перспективных технологических приемов

увеличения поверхностной активности частиц является применение механохимической активации дисперсных наполнителей. В работе для улучшения совместимости компонентов композиционной смеси использовали предварительную механическую активацию наполнителя в планетарной мельнице, которая отличается простотой исполнения и эффективностью.

Цель работы — разработка и исследование структуры и свойств полимерных материалов на основе ПТФЭ и вермикулита с использованием механоактивации.

Материалы и методы исследования

В качестве полимерной матрицы выбран политетрафторэтилен марки ПН 90 производства ОАО «ГалоПолимер Пермь» (ТУ 2213-022-13693708-2005). В качестве наполнителей использован вермикулит Инаглинского месторождения Республики Саха (Якутия) со следующим минеральным составом: доломит — 11,2%, флогопит — 88,8%. Предварительно вермикулит подвергали термической обработке до 900 °C для удаления влаги с межпакетных пространств, обуславливающей резкое расслоение пакетов силиката.

Термообработанный вермикулит подвергали механоактивации в планетарной мельнице «Активатор 2S» (Россия) при скорости вращения корпуса — $12,2$ м/с, вращения барабанов — $8,5$ м/с и соотношения наполнителя к мелющим телам 1:40 в течение 1, 2 и 3 мин. ПТФЭ также проходил несколько стадий подготовки: сушка в печи при температуре 180 °C в течение 4 ч, измельчение и просеивание через сито № 1К. Для получения композитов компоненты смешивали в лопастном смесителе «СЛ-1500» (Россия) при комнатной температуре и скорости вращения лопастей 1000 об/мин с последующим их спеканием в муфельной печи «ELSKLO MF5» (Чехия) при 375 °C в течение 285 мин. Образцы для испытаний изготавливали по стандартным методикам (ГОСТ 10007-80).

Деформационно-прочностные характеристики определяли по стандартным методикам (ГОСТ 11262-80) на испытательной машине «Autograph AGS-J» (Shimadzu, Япония). Триботехнические характеристики (коэффициент трения по ГОСТ 11629-75) определяли на универсальном высокотемпературном трибометре «УМТ-3» (CETR, США) по схеме «палец–диск» при нагрузке — 2 МПа, скорость скольжения — $0,2$ м/с, продолжительность трения — 5 ч. Исследуемый образец для проведения триботехнических испытаний имел цилиндрическую

форму: диаметр образца составлял 9,88–9,94 мм, высота — 19,43–20,97 мм. Контртело трибометра — стальной диск из стали марки 45 с твердостью 45–50 HRC, шероховатость $R = 0,06–0,08$ мкм. Число параллельных испытаний для одной концентрации наполнителя — 5. Относительная погрешность результатов измерений деформационно-прочностных показателей составляет 10%, для триботехнических показателей погрешность составляет 3–5%.

Определение размеров частиц слоистого силиката проводили на лазерном дифракционном микроанализаторе «Analizette 22», исследование удельной поверхности минерала проводили на анализаторе «Сорбтометр-М» в среде жидкого азота. Надмолекулярную структуру и поверхность трения ПКМ исследовали на сканирующем электронном микроскопе «JSM-7800F» (JEOL, Япония) с применением энергодисперсионного анализа. Коэффициент линейного теплового расширения определяли с помощью термомеханического анализатора TMA 402 F1 (NETZSCH, Германия).

Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре «ARL X'Tra» (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) с длиной волны рентгеновского излучения 1,54056 Å. Первичную обработку данных проводили по программе WinXRD, степень кристалличности определяли по программе Crystallinity. Расчет размера области когерентного рассеяния (ОКР) оценивали методом Шеррера:

$$\beta_{\text{разм}} = \frac{K_{\beta}\lambda}{D\cos\theta} \quad (1)$$

где K_{β} — константа Шеррера (≈ 1 , коэффициент анизотропии, величина которого зависит от формы частицы и от индексов дифракционного отражения); λ — длина волны излучения, используемого при регистрации дифрактограммы; D — эффективный размер ОКР. Однако данное уравнение верно при допущении, что уширение пика на дифракционной картине происходит только из-за малых размеров ОКР. Поэтому дополнительно использовали так называемый метод построения Вильямсона-Холла, т. к. форма профильной функции близка к лоренцевской [6–7]:

$$\beta_L \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + \varepsilon \times 4 \sin \theta, \quad (2)$$

где ε — величина максимальной деформации.

Результаты и их обсуждение

Из работ Болдырева В. В. и Лаптевой Е. С. [8–9] известно, что механоактивация твердых тел приводит к существенным изменениям их физико-химических свойств, в том числе к росту реакционной способности за счет образования мелкодисперсных частиц с повышенной поверхностной энергией и, главным образом, за счет возникновения дефектов в кристаллической решетке твердого вещества. Для выбора оптимального режима механообработки изучали влияние механоактивации на свойства и струк-

туру вермикулита: провели анализ удельной поверхности (при активации в течение 2 мин) и среднего размера частиц порошков вермикулита до и после механоактивации в зависимости от продолжительности обработки (табл. 1).

Таблица 1 — Удельная поверхность и средний размер частиц вермикулита
Table 1 — Specific surface area and average particle size of vermiculite

| Наполнитель | $S_{\text{уд}}$, м ² /г | Средний размер частиц, мкм при времени механоактивации, мин | | |
|---------------------------|-------------------------------------|---|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 |
| Вермикулит исходный | 6,90 | 34,11 | | |
| Вермикулит активированный | 13,27 | 13,43 | 7,45 | 7,33 |

Из табл. 1 видно, что после механоактивации удельная поверхность вермикулита увеличивается почти в 2 раза, средний размер частиц снижается в 4,6–4,7 раза при 2 и 3 мин обработки.

На рис. 1 приведены рентгенограммы порошков вермикулита в зависимости от времени обработки в планетарной мельнице. Сравнение рентгенограмм позволяет выявить значительные изменения в структуре вермикулита, т. к. происходит уширение и понижение интенсивностей пиков, соответствующих кристаллической фазе силиката. В области 50–70° у всех образцов наблюдается смещение пиков в сторону больших углов по сравнению с исходным вермикулитом. При этом кристаллический пик в области 9° у вермикулита, активированного в течение 2 мин, становится более выраженным и смещается в сторону малых углов на 2°. Полученные результаты свидетельствуют об увеличении дефектности кристаллической решетки вермикулита.

Анализ рентгенограмм (табл. 2) показал, что степень кристалличности образцов после механоактивации уменьшается по сравнению с исходным вермикулитом, при этом показатели размеров ОКР значительно отличаются, что свидетельствует о наличии множества микроискажений и микронапряжений в кристаллической структуре минерала. Следует отметить, что с увеличением продолжительности механоактивации минералов наблюдали рост размера ОКР.

Как показано в работе [10], при выборе режима обработки вещества основными факторами являются условия нагружения (сила внешнего воздействия, скорость воздействия, время контакта), условия воздействия (свободный или стесненный удар, температура и т. д.), механические и термические характеристики измельчаемого материала. По мере увеличения мощности механического импульса, с одной стороны, и увеличения времени контакта, с другой стороны, происходит постепенный переход от каналов, связанных с релаксацией механической энергии в тепло, и образования новой поверхности, к накоплению в кристалле дефектов и аморфизации (т. е. от нагревания и диспергирования к активированию).

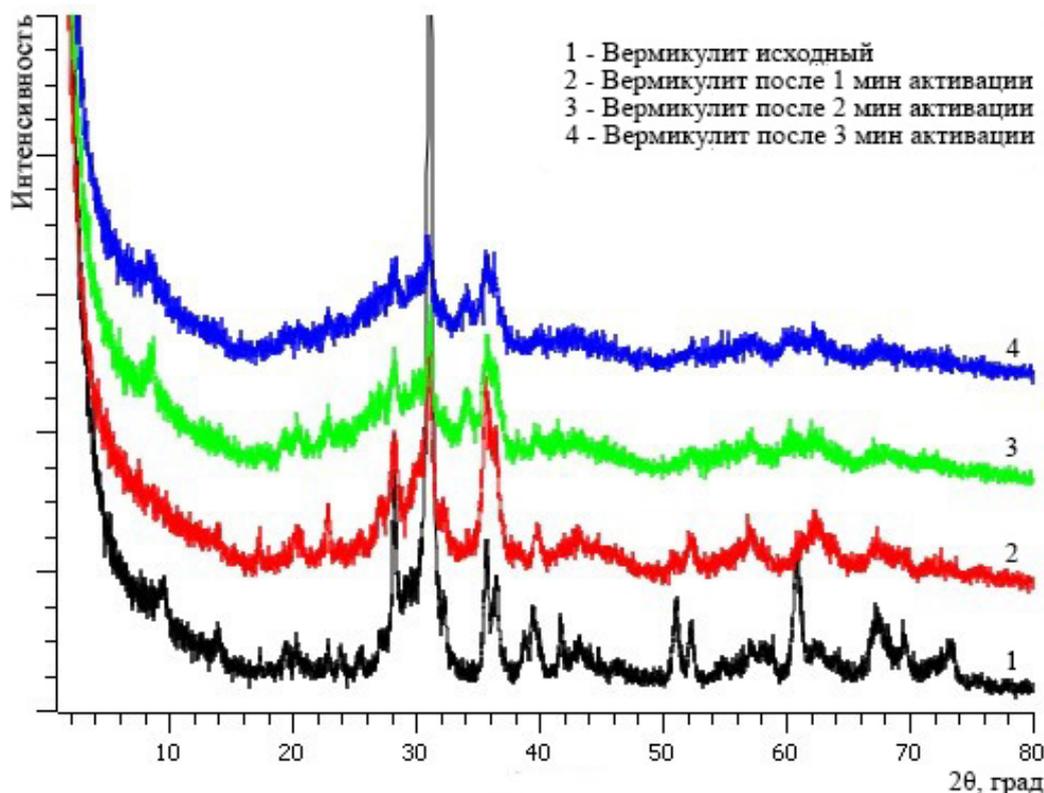


Рисунок 1 — Рентгенограммы вермикулита
Fig. 1 — X-ray patterns of vermiculite

Таблица 2 — Результаты обработки рентгенограмм вермикулита
Table 2 — Treatment of X-ray patterns of vermiculite

| Слоистый силикат | Время активации, мин | d , нм | Размер ОКР по Вильямсону-Холлу, нм | Размер ОКР по Шерреру, нм | Степень кристалличности α , % |
|------------------|----------------------|----------|------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| Вермикулит | 0 | 2,87 | 27 | 14 | 18,9 |
| | 1 | 2,88 | 59 | 28 | 13,5 |
| | 2 | 2,87 | 71 | 11 | 13,5 |
| | 3 | 3,36 | 76 | 67 | 11,4 |

Примечание: ОКР – область когерентного рассеяния, d – величина межплоскостного расстояния.

Однако известно также, что избыток подводимой энергии в ходе механической обработки может приводить не к активированию, а к снижению реакционной способности твердого вещества. Известно из работы Косач А. Ф. [11], что при механоактивации силикатов происходит резкое возрастание концентрации поверхностных дефектов, обусловленное нарушением контактов между кристаллами с разрывом кремнекислородных валентных связей.

Увеличение размеров ОКР может свидетельствовать об увеличении размера агломератов за счет избытка подводимой энергии активации. Так, вермикулит, механоактивированный в течение 3 мин, обладает самым низким показателем степени кристалличности и большим межплоскостным расстоянием, что свидетельствует об аморфной структуре.

Эффективность использования механической активации для улучшения совмещения слоистых силикатов с полимерной матрицей подтверждена результатами физико-механических характеристик композитов (табл. 3). Испытания проводили на образцах, содержащих 1, 2, 5 и 7 мас.% вермикулита.

Из табл. 3 видно, что предварительная механоактивация наполнителей приводит к повышению модуля упругости разработанных композитов, т. е. эластичности материала. Оптимальным временем активации вермикулита при равной скорости вращения, как показывает анализ деформационно-прочностных характеристик композитов, является 2 мин. Дальнейшие исследования структуры, триботехнических и теплофизических характеристик проведены для композитов, предварительно механоактивированных слоистых силикатов в течение 2 мин.

Таблица 3 — Деформационно-прочностные характеристики композитов
Table 3 — Deformation-strength characteristics of composites

| Образец | C, мас.% | ε_p , % | | | | σ_p , МПа | | | | E, МПа | | | |
|---------------|----------|---------------------|-----|-----|-----|------------------|----|----|----|--------|-----|-----|-----|
| | | 0 | 1 | 2 | 3 | 0 | 1 | 2 | 3 | 0 | 1 | 2 | 3 |
| Исходный ПТФЭ | 0 | 320 | | | | 20 | | | | 441 | | | |
| +вермикулит | 1 | 267 | 291 | 320 | 310 | 19 | 18 | 19 | 18 | 495 | 432 | 559 | 328 |
| | 2 | 280 | 328 | 345 | 369 | 17 | 19 | 20 | 18 | 538 | 420 | 701 | 339 |
| | 5 | 129 | 238 | 341 | 353 | 11 | 17 | 17 | 17 | 650 | 358 | 602 | 276 |
| | 7 | 75 | 143 | 352 | 328 | 11 | 17 | 15 | 15 | 523 | 432 | 545 | 355 |

При механоактивации деформационно-прочностные характеристики композитов с низким содержанием слоистых силикатов (до 2 мас.%) ε_p , σ_p и E повышаются примерно до 20, 10 и 30% соответственно. Зарегистрировано некоторое снижение данных характеристик при увеличении содержания наполнителей до 7 мас.%.

Исследования надмолекулярной структуры композитов показали, что при введении вермикулита структура ПТФЭ претерпевает значительные изменения (рис. 2). Надмолекулярная структура модифицированных композитов отличается от ламеллярной структуры (рис. 2, а) исходного полимера формированием неоднородной гетерогенной структуры (рис. 2, б, в). Микрофотографии надмолекулярной структуры композитов с вермикулитом после механоактивации характеризуются более мелкозернистой кристаллической структурой.

Введение в ПТФЭ вермикулита приводит к значительному снижению скорости массового изнашивания композитов (табл. 4), так, износостойкость (отношение скорости изнашивания определенного композита к скорости изнашивания ПТФЭ) повышается в 36–690 раз в зависимости от содержания слоистого силиката. Максимальное снижение скорости изнашивания при сухом трении наблюдается у композита, содержащего 7 мас.% механоактивированного вермикулита.

Для изучения влияния вермикулита на триботехнические характеристики проведены исследования поверхностей трения ПКМ методом растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным анализом (рис. 3–4).

На некоторых участках поверхностей трения (рис. 3, б, в, г) видно, что частицы слоистого силиката выступают над полимерной матрицей [12]. Эти частицы в процессе изнашивания могут выступать в качестве абразивных частиц, а также участвовать в формировании на трущихся поверхностях антифрикционных пленок, предохраняющих материал от износа. На микрофотографиях поверхностей трения ПКМ (рис. 3) зафиксировано образование тонкого слоя вторичных структур при трении из частиц силиката и ПТФЭ. Кроме того, при увеличении концентрации наполнителя поверхность трения ПКМ сглаживается, количество и размеры трещин и бороздок сокращается, т. е. формируется защитный поверхностный слой, что согласуется с результатами триботехнических испытаний. Повышение значения коэффициента трения (табл. 4) с увеличением содержания вермикулита можно объяснить тем, что при механоактивации и увеличении концентрации наполнителя количество абразивных частиц на поверхности изнашивания повышается, т. к. происходит перестройка и разрушение структуры поверхностного слоя [12].

Методом рентгеноспектрального анализа установлено, что после трения на поверхности композитов (рис. 4, в) появляется новый пик, который соответствует Cr^{3+} , зафиксировано повышение интенсивности пика Fe^{3+} по сравнению с элементным содержанием в объеме композита и на поверхности трения исходного ПТФЭ (рис. 4, а, б). Наличие данных элементов свидетельствует об участии контртела в процессах трения и изнашивания.

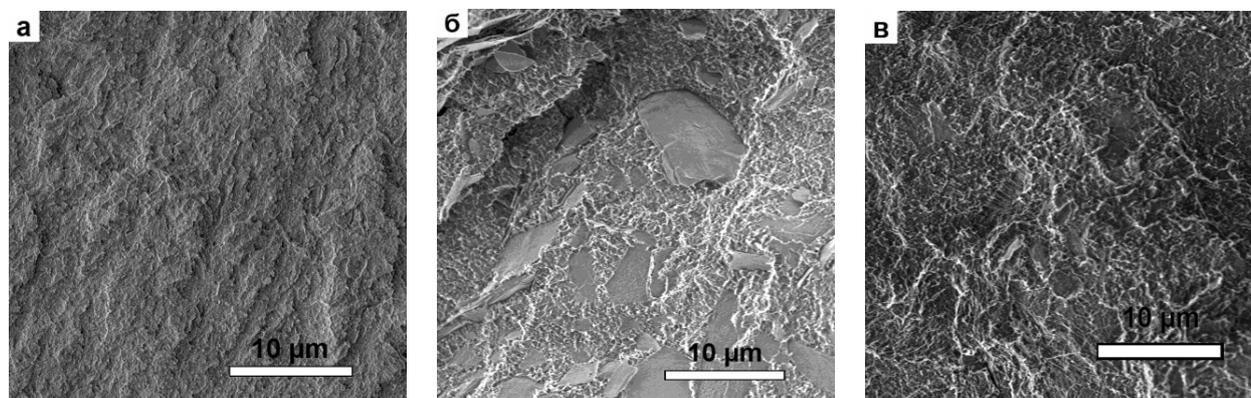


Рисунок 2 — Надмолекулярная структура ПКМ: а – ПТФЭ; б – ПТФЭ+2 мас.% вермикулита; в – ПТФЭ+2 мас.% механоактивированного вермикулита

Fig. 2 — Supramolecular structure of composites: а – PTFE; б – PTFE+2 wt.% vermiculite; в – PTFE+2 wt.% activated vermiculite

Таблица 4 — Триботехнические характеристики композитов
Table 4 — Tribological characteristics of composites

| Образец | с, мас.% | k, мм ³ /Нм · 10 ⁻⁶ | | f | |
|-------------|----------|---|--------|------|--------|
| | | исх. | м/акт. | исх. | м/акт. |
| ПТФЭ | 0 | 353,26 | | 0,20 | |
| +вермикулит | 1 | 9,56 | 1,65 | 0,21 | 0,32 |
| | 2 | 4,39 | 1,47 | 0,25 | 0,33 |
| | 5 | 1,92 | 0,53 | 0,32 | 0,36 |
| | 7 | 2,01 | 0,51 | 0,32 | 0,38 |

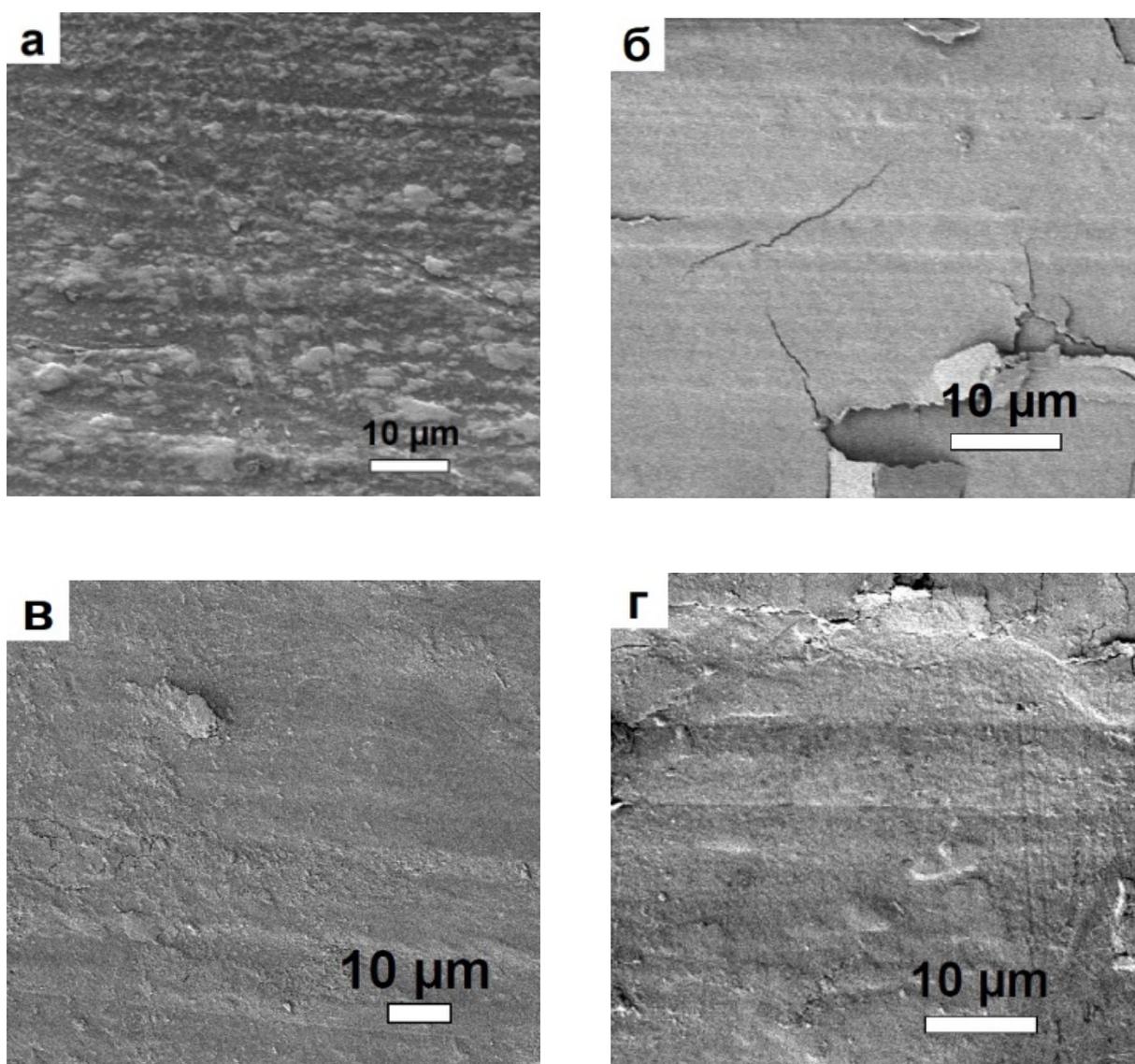


Рисунок 3 — Микроснимки поверхности трения ПКМ, содержащих активированный вермикулит: а – исходный ПТФЭ; б – ПТФЭ+2 мас.%; в – ПТФЭ+5 мас.%; г – ПТФЭ+7 мас.%

Fig. 3 — Micrographs of friction surfaces of composites with activated vermiculite: a – initial PTFE; б – PTFE + 2 wt.%; в – PTFE + 5 wt.%; г – PTFE + 7 wt.%

Результаты термомеханического анализа (табл. 5) показали, что введение механоактивированного вермикулита приводит к уменьшению *КЛТР* от 3 до 10 раз по сравнению с композитом, содержащим

исходный вермикулит, и с ненаполненным ПТФЭ соответственно. Известно, что уменьшение показателей *КЛТР* обусловлено образованием граничных слоев матрицы вокруг частиц слоистого силиката [12–14].

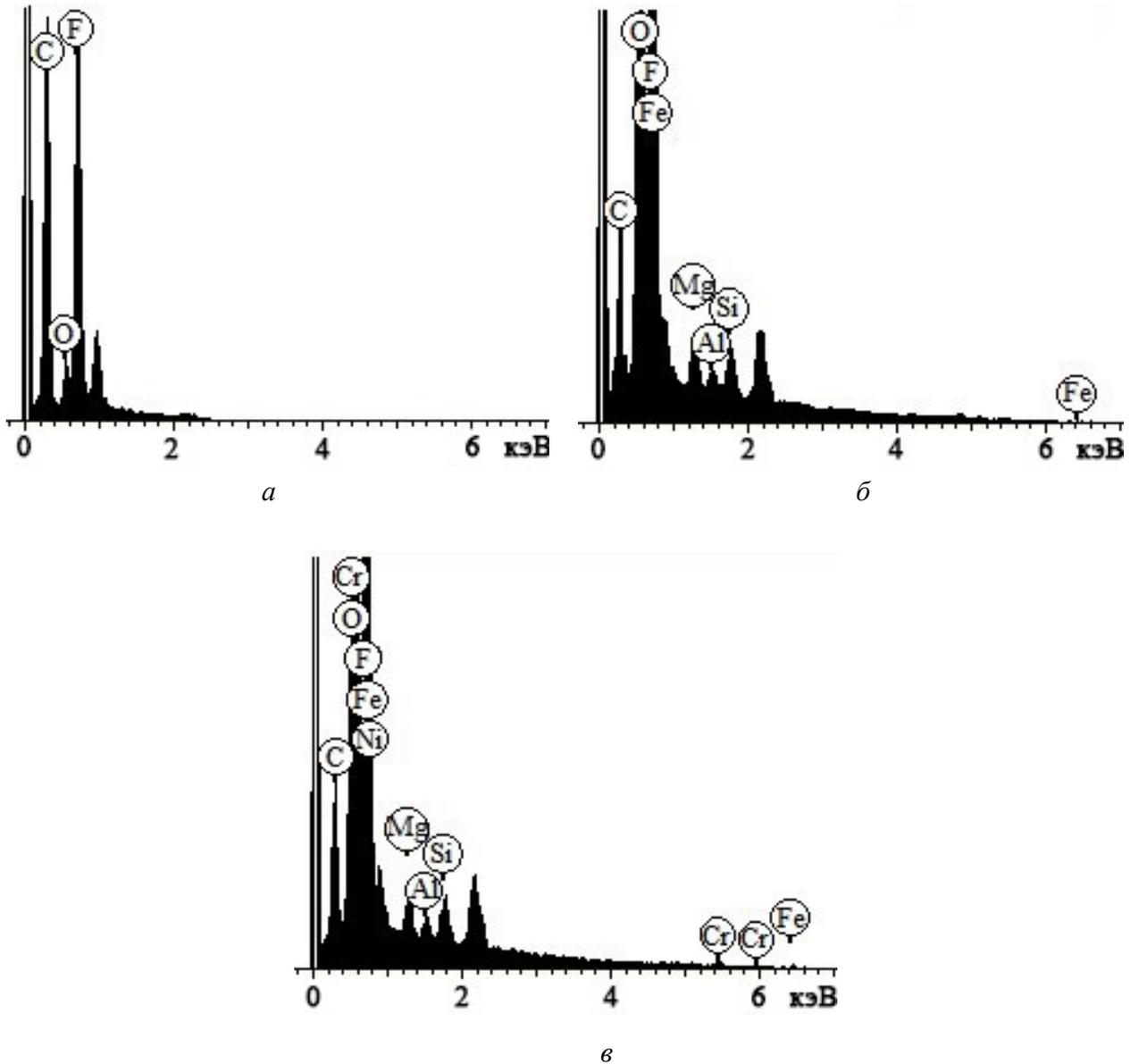


Рисунок 4 — Энергодисперсионный анализ ПТФЭ после трения (а) и ПКМ, содержащих 2 мас.% активированного вермикулита до трения (б) и после трения (в)

Fig. 4 — Energy dispersive analysis of specimens of PTFE after friction (a) and composites with 2 wt.% of activated vermiculite before friction (b) and after friction (c)

Таблица 5 — Сравнение коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) композитов на основе ПТФЭ
Table 5 — Comparison of the coefficient of linear thermal expansion of composites with PTFE

| КЛТР, 10^{-5} мм/мм·°С | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------------|------------|-----------|---------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Образец \ Диапазон температуры, °С | -100 до 25 | -50 до 25 | 0 до 25 | 10 до 20 | 20 до 25 | 25 до 30 | 25 до 50 | 25 до 100 | 25 до 150 | 25 до 200 | 25 до 250 | 25 до 300 |
| ПТФЭ | 12,8 | 13,5 | 22,0 | 30,0 | 20,0 | 10,0 | 4,0 | 9,3 | 12,4 | 12,8 | 14,4 | 15,8 |
| +5 мас.% вермикулит исх. | 10,4 | 10,0 | 18,0 | 30,0 | 18,1 | 10,0 | 6,0 | 4,4 | 5,2 | 6,2 | 12,0 | 13,7 |
| +5 мас.% вермикулит м/акт. | 9,36 | 10,0 | 18,4 | 18,0 | 18,0 | 10,0 | 8,0 | 2,0 | 2,9 | 1,5 | 1,7 | 4,43 |

Формирование граничных слоев тесно связано с эффективностью адгезионного взаимодействия, поскольку один из трех важнейших параметров, характеризующих свойства граничного слоя полимера — энергия адсорбции, которая определяется как энергия взаимодействия твердого тела с полимером [15]. Увеличение удельной поверхности и повышение поверхностной энергии частиц вермикулита в результате диспергирования не могло не повлиять на энергию взаимодействия на границе раздела фаз, следовательно, и на параметры граничного слоя. Следует отметить, что низкое значение *КЛТР* является одним из основных факторов при разработке герметизирующих уплотнителей на основе ПТФЭ высоконагруженных узлов трения [16].

Выводы

В результате комплексного исследования физико-механических, триботехнических и структурных свойств композитов на основе ПТФЭ и вермикулита выявлено значительное улучшение эксплуатационных характеристик материалов. Проведенные исследования структуры и свойств полимерных композиционных материалов на основе ПТФЭ, модифицированных вермикулитом Инаглинского месторождения, позволяют заключить, что механоактивация является результативным методом при совмещении полимерной матрицы со слоистыми силикатами. Установлено оптимальное время обработки вермикулита в планетарной мельнице, равное 2 мин.

Обозначения

Исх. — исходный; *КЛТР*, 10^{-5} мм/мм $^{\circ}$ С — коэффициент линейного теплового расширения; м/акт. — механоактивированный; ОКР — область когерентного рассеяния; ПКМ — полимерный композиционный материал; *C*, мас.% — концентрация; *D*, нм — эффективный размер ОКР; *d*, нм — величина межплоскостного расстояния; *E*, МПа — модуль упругости; *f* — коэффициент трения; *HRC* — твердость по Роквеллу, шкала С; *K_β* — константа Шеррера; *k*, мм 3 /Нм — скорость изнашивания; *R*, мкм — шероховатость; *S_{уд}*, м 2 /г — удельная площадь; *α*, % — степень кристалличности; *β_{разм}*, рад. — вклад размеров ОКР в уширение пика; *β_L*, рад. — вклад микронапряжений в уширение пика; *θ*, ° — брэгговский угол дифракции; *λ*, Å — длина волны излучения, используемого при регистрации дифрактограммы; *ε* — величина максимальной деформации; *ε_p*, % — относительное удлинение при разрыве; *σ*, МПа — предел прочности при разрыве.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Госзадание №11.1557.2017/4.6 и 11.7221.2017/6.7).

Литература

1. Черский И. Н. Полимерные материалы в современной уплотнительной технике. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1975. 112с.
2. Колосова А. С., Сокольская М. К., Виткалова И. А., Торлова А. С., Пикалов Е. С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов // *Фундаментальные исследования*. 2017. № 10–3. С. 459–465.
3. Панова Л. Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т, 2010. 68 с.
4. Герасин В. А., Гусева М. А., Ребров А. В., Королев Ю. М., Антипов Е. М. Влияние физико-механических характеристик полимерной матрицы и структуры наполнителя на деформационное поведение нанокompозитов полимер-монтмориллонит // *Высокомолекулярные соединения*. Сер. А. 2009. Т. 51. № 3. С. 454–468.
5. Чвалун С. Н., Новокшопова Л. А., Коробко А. П., Бревнов П. Н. Полимер-силикатные нанокompозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией in situ // *Российский химический журнал*. 2008. Т. LII. № 5. С. 52–57.
6. Balzar D., Audebrand N., Daymond M. R., et. al. Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample. *Journal of Applied Crystallography*, 2004, vol. 37, no. 6, pp. 911–924. doi: 10.1107/S0021889804022551.
7. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972. 96 с.
8. Болдырев В. В. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2009. 343 с.
9. Лаптева Е. С., Юсупов Т. С., Бергер А. С. Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации. Новосибирск: Наука, 1981. 89 с.
10. Охлопкова А. А. Физико-химические принципы создания триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена и ультрадисперсных керамик: дис. докт. тех. наук: 05.02.01; 05.02.04. Якутск, 2000. 295 с.
11. Косач А. Ф., Рашулкина М. А., Гутарева Н. А., Обадьянов А. В. Особенности структурообразования бетона при механоактивации заполнителя // *Вестник СибАДИ*. 2013. Т. 29. № 1. С. 64–68.
12. Машков Ю. К., Овчар З. Н., Байбарацкая М. Ю., Мамаев О. А. Полимерные композиционные материалы в триботехнике. М.: Недр-Бизнесцентр, 2004. 262 с.
13. Привалко В. П., Станиславский В. Б., Титов Г. В. Тепловое расширение высоконаполненных полистиролов // *Высокомолекулярные соединения*. 1988. Т. 30. № 7. С. 540–542.
14. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1984. 344 с.
15. Takahashi A., Kawaguchi M. The structure of macromolecules adsorbed on interfaces. *Advances in Polymer Science*, 1982, vol. 46, pp. 65. doi: 10.1007/BFb0023983.
16. Шелестова В. А., Юркевич О. Р., Гракович П. Н. Влияние модифицирования углеволокон на структуру и теплофизические свойства политетрафторэтилена // *Высокомолекулярные соединения*. 2002. Т. 44. № 4. С. 697–702.

References

1. Cherskiy I. N. *Polimernye materialy v sovremennoy uplotnitel'noy tekhnike* [Polymeric materials in modern sealing technology]. Yakutsk: YaF SO AN SSSR Publ., 1975. 112 p.
2. Kolosova A. S., Sokol'skaja M. K., Vitkalova I. A., Torlova A. S., Pikalov E. S. *Napolniteli dlja modifikacii sovremennyh polimernyh kompozicionnyh materialov* [Fillers for the modification of modern polymer composite materials]. *Fundamental'nye issledovaniya* [Fundamental Research], 2017, no. 10–3, pp. 459–465.
3. Panova L. G. *Napolniteli dlja polimernyh kompozicionnyh materialov* [Fillers for polymer composite materials]. Saratov: Sarat. gos. tehn. un-t Publ., 2010. 68 p.
4. Gerasin V. A., Guseva M. A., Rebrov A. V., Korolev Yu. M., Antipov E. M. *Vlijanie fiziko-mehaničeskikh harakteristik polimernoj matricy i struktury napolnitelja na devormacionnoe povedenie nanokompозитов polimer-montmorillonit* [The effect of the physicomechanical characteristics of the polymer matrix and structure of a filler on the stress-strain behavior of polymer-

- montmorillonite nanocomposites]. *Vysokomolekuljarnye soedineniya, Seriya A* [Polymer Science, Series A], 2009, vol. 51, no. 3, pp. 454–468.
5. Chvalun S. N., Novokshonova L. A., Korobko A. P., Brevnov P. N. Polimer-silikatnye nanokompozity: fiziko-himicheskie aspekty sinteza polimerizacii in situ [Polymer-silicate nanocomposites: physico-chemical aspects of in situ polymerization]. *Rossiiskij himicheskij zhurnal* [Russian journal of general chemistry], 2008, vol. LII, no. 5, pp. 52–57.
 6. Balzar D., Audebrand N., Daymond M. R., et al. Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample. *Journal of Applied Crystallography*, 2004, vol. 37, no. 6, pp. 911–924. doi: 10.1107/S0021889804022551.
 7. Martynov M. A., Vylegzhanina K. A. *Rentgenografiya polimerov* [Radiography of polymers]. Leningrad: Himiya Publ., 1972. 96 p.
 8. Boldyrev V. V. *Fundamental'nye osnovy mehanicheskoy aktivacii, mehanosinteza i mehanohimicheskikh tehnologij* [Fundamental principles of mechanical activation, mechanosynthesis and mechanochemical technologies]. Novosibirsk: SO RAN Publ., 2009. 343 p.
 9. Lapteva E. S., Jusupov T. S., Berger A. S. *Fiziko-himicheskie izmeneniya sloistyh silikatov v processe mehanicheskoy aktivacii* [Physico-chemical changes of layered silicates in the process of mechanical activation]. Novosibirsk: Nauka Publ., 1981. 89 p.
 10. Okhlopova A. A. *Fiziko-khimicheskie principy sozdaniya tribotekhnicheskikh materialov na osnove politetraforehtilena i ul'tradispersnykh keramik*. Diss. dokt. tekhn. nauk [Physicochemical principles of creating tribotechnical materials based on polytetrafluoroethylene and ultrafine ceramics. Dr. tech. sci. diss.]. Yakutsk, 2000. 295 p.
 11. Kosach A. F., Rashchupkina M. A., Gutareva N. A., Obad'yanov A. V. Osobennosti strukturoobrazovaniya betona pri mekhanoaktivacii zapolnitelya [Features of the structure formation of concrete during mechanoactivation of aggregate]. *Vestnik SibADI* [Bulletin of SibADI], 2013, vol. 29, no. 1, pp. 64–68.
 12. Mashkov Yu. K., Ovchar Z. N., Bajbarackaja M. Yu., Mamaev O. A. *Polimernye kompozicionnye materialy v tribotekhnike* [Polymeric compound materials in tribotechnology]. Moscow: Nedra-Biznescentr Publ., 2004. 262 p.
 13. Privalko V. P., Stanislavskij V. B., Titov G. V. Teplovoe rasshirenie vysokonaplnennykh polistirolov [Thermal expansion of highly filled polystyrenes]. *Vysokomolekuljarnye soedineniya* [Polymer science], 1988, vol. 30, no. 7, pp. 540–542.
 14. Lipatov Yu. S. *Kolloidnaya himiya polimerov* [Colloid chemistry of polymers]. Kiev: Nauk. dumka Publ., 1984. 344 p.
 15. Takahashi A., Kawaguchi M. The structure of macromolecules adsorbed on interfaces. *Advances in Polymer Science*, 1982, vol. 46, pp. 65. doi: 10.1007/BFb0023983.
 16. Shelestova V. A., Jurkevich O. R., Grakovich P. N. Vlijanie modifikirovaniya uglevolokon na strukturu i teplofizicheskie svojstva politetraforjetilena [Effect of modification of carbon fibers on the structure and thermophysical properties of polytetrafluoroethylene]. *Vysokomolekuljarnye soedineniya* [Polymer science], 2002, vol. 44, no. 4, pp. 697–702.

Поступила в редакцию 25.04.2018

© H. H. Лазарева, С. А. Слепцова, А. А. Охлопкова, Ю. В. Капитонова, 2018