

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского  
Российской академии наук  
(ИПМех РАН)**

*На правах рукописи*

**Шкалей Иван Владимирович**

**ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЯЗКОУПРУГИХ ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ С МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНЫМИ  
ПОВЕРХНОСТНЫМИ СЛОЯМИ**

2.5.3. Трение и износ в машинах

Диссертация  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
д.ф.-м.н., профессор РАН  
Торская Елена Владимировна

Москва  
2025

## Оглавление

Введение .....	4
Глава 1. ТРИБОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА .....	15
1.1 Полимерные материалы .....	15
1.1.1 Полиуретановые материалы .....	16
1.1.2 Композиционные материалы на основе резины и сверхвысокомолекулярного полиэтилена .....	21
1.2 Трение полимеров .....	26
1.3 Реология полимерных материалов .....	30
1.4 Цель и задачи исследования.....	34
Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТРЕНИЯ МОРОЗОСТОЙКОЙ РЕЗИНЫ С ПОКРЫТИЕМ ИЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА.....	37
2.1 Материалы и технология изготовления.....	37
2.2 Методы исследования.....	38
2.2.1 Метод термического старения .....	38
2.2.2 Метод индентирования и определения упругих свойств покрытия .....	39
2.2.3 Методика конфокальной микроскопии .....	43
2.2.4 Методы трибологических испытаний.....	43
2.2.5 Моделирование скольжения шара по двухслойному композиционному материалу с учетом фрикционного разогрева.....	45
2.3 Результаты исследования .....	50
2.3.1 Влияние скорости скольжения и фрикционного разогрева на трение двухслойного материала в зависимости от толщины покрытия .....	50
2.3.2 Влияние старения на характеристики трения двухслойного материала в зависимости от скорости, нагрузки и температуры .....	56
2.4 Выводы по главе 2.....	61

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОСНОВЕ МЕТОДА ИНДЕНТИРОВАНИЯ .....	63
3.1 Материалы и технология изготовления .....	63
3.2 Методы исследования .....	67
3.2.1 Метод инструментального индентирования .....	67
3.2.2 Моделирование процесса индентирования и метод определения свойств материала .....	69
3.3 Результаты исследования .....	72
3.3.1 Вязкоупругие свойства материалов без поверхностной обработки в зависимости от температуры .....	72
3.3.2 Карбонизированный слой .....	77
3.3.3 Интегральные характеристики модифицированных материалов с карбонизированным слоем в зависимости от температуры .....	80
3.4 Выводы по главе 3 .....	82
Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФРИКЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТЬЕВЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ .....	84
4.1 Материалы и технология изготовления .....	84
4.2 Методы исследования .....	85
4.2.1 Метод инструментального индентирования .....	85
4.2.2 Методика трибологических испытаний .....	86
4.3 Результаты исследования .....	90
4.4 Выводы по главе 4 .....	99
Заключение .....	101
Список литературы .....	104
Приложение А. Упруго-прочностные свойства материалов .....	127
Приложение Б. Акт практического применения результатов работы .....	131

## Введение

**Актуальность темы исследования.** Покрытия – один из наиболее распространенных способов модификации поверхностей, используемый с целью улучшения их характеристик. Поверхностные слои материалов, как правило, обладают свойствами, отличными от объемных. При нанесении тонких покрытий, которые находят все более широкое применение в технике и медицине, зачастую создаются новые материалы, не существующие в больших объемах. Это относится и к полимерным материалам, модификациям которых, в том числе для использования в узлах трения, посвящено большое количество работ в области трибологического материаловедения.

Разработка новых материалов для создания и усовершенствования машин, предназначенных для работы в северных регионах России, является важной проблемой. Эксплуатация техники показывает, что при длительном воздействии отрицательных температур ее производительность снижается примерно в 2 раза. При этом отказы техники часто связаны с неудовлетворительной работой узлов трения, изготовленных из высокоэластичных материалов, в частности, уплотнений. Причиной использования высокоэластичных материалов, чаще всего это резины, является необходимость герметизации и поглощения вибраций различной природы (в том числе, возникающих при трении). Нанесение покрытий является одним из основных методов модификации для обеспечения антифрикционных свойств, износостойкости, но в случае резин требования к этим покрытиям особенно высоки: помимо износостойкости и антифрикционных свойств – это способность выдерживать большие изгибные деформации и высокая степень сцепления на границе раздела. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) удовлетворяет вышеуказанным требованиям. Химическая технология соединения двух полимеров, очень отличающихся по свойствам, обеспечивает необходимую степень сцепления. Для представления области применения данного композита в ряду триботехнических материалов необходим полный цикл исследований с учетом влияния на трение технологических факторов (толщина покрытия),

объемной температуры и старения полимеров. Возможность изменения толщины покрытия от десятков до сотен микрон ставит фундаментальную задачу оптимизации толщины покрытия. Важно также определение свойств материалов таким образом, чтобы их можно было использовать в моделях контактного и фрикционного взаимодействия.

Для оценки механических свойств поверхностных слоев или интегральных характеристик материалов применяется метод индентирования, преимуществом которого является реализация сложного напряженного состояния, которое имеет место и при фрикционном контакте. Поэтому актуальной является задача развития экспериментальных методик индентирования и расчетных моделей, описывающих этот процесс с учетом неоднородности материала и наличия реологических свойств, характерного для многих полимеров.

Ионно-плазменная поверхностная обработка полиуретана известна в качестве метода создания наноразмерных поверхностных слоев повышенной жесткости, образующихся из основного материала. Эти слои способствуют увеличению биосовместимости изделий медицинского применения. Контактное взаимодействие подобных изделий предполагает и наличие трения, поэтому актуальным является исследование фрикционного взаимодействия базовых и модифицированных полиуретанов с наноразмерными поверхностными слоями.

Результаты диссертации были получены в рамках реализации научно-исследовательских работ:

1. Грант РФФИ № 18-19-00574 «Моделирование и экспериментальное исследование контактного и фрикционного взаимодействия деформируемых тел с наноразмерными поверхностными слоями».
2. Грант РФФИ № 23-19-00484 «Теоретико-экспериментальное исследование механических и трибологических свойств новых слоистых материалов на основе морозостойких резин».

**Степень разработанности темы.** Трибология полимеров является междисциплинарной областью науки, и вклад в ее развитие вносят исследователи из различных областей, в числе которых материаловедение, химия и механика.

Изучению трибологии полимеров посвящено значительное количество работ с множеством направлений исследований: трение, износ, смазка, покрытия и композиты. Современное представление взаимодействий между полимером и жестким контртелом сформировалось благодаря фундаментальной основе, которая была заложена такими исследователями, как Крагельский И. В., Добычин М. Н., Горячева И. Г., Белый В. А., Бартенев Г. М., Гаркунов Д. Н., Bowden F. P., Tabor D., Shallamach, A., Briscoe B. J., Lancaster J. K. и многие другие.

В настоящее время многие российские научные коллективы сосредоточены на исследованиях в области трения и износа полимеров, а также на разработке новых материалов с улучшенными трибологическими характеристиками: РГУПС (Ростов-на-Дону) – Колесников В. И. и др.; ЦНИИ КМ «Прометей» (Санкт-Петербург) – Бахарева В. Е., Николаев Г. И., Анисимов А. В. и др.; ИФПМ СО РАН – Панин С. В. и др., ИНЭОС РАН (Москва) – школа Краснова А. П.; ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН» (Якутск) – Петрова П. Н., Маркова М. А. и др.; ИПМаш РАН (Санкт-Петербург) – Седакова Е. Б., Козырев Ю. П. и др. Также можно отметить научные организации, которые занимаются исследованиями в области трибологии и материаловедения, включая полимерные материалы: ИМАШ РАН (Москва), ИВС РАН (Санкт-Петербург), МГУ (Москва), СПбПУ (Санкт-Петербург), КНИТУ (Казань) и ЮУрГУ (Челябинск).

Множество зарубежных университетов, научно-исследовательских институтов и производственных организаций специализируются на исследованиях трения и износа полимеров в целом или фокусируются на конкретных типах или ограничиваются отдельной областью применения: ИММС НАН Беларуси, Штутгартский университет (Германия), Технический университет Эйндховена (Нидерланды), Университет штата Пенсильвания (США), Empa (Швейцария), State Key Laboratory of Tribology (Китай), Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology (Индия), DuPont (США), BASF (Германия), SKF (Швеция) и прочие.

Многие организации в России проводят исследования в области создания новых износостойких материалов на основе сверхвысокомолекулярного

полиэтилена и исследования физико-химических аспектов модификации для улучшения его свойств: СВФУ имени М. К. Аммосова, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, Институт химии и химической технологии СО РАН, Институт высокомолекулярных соединений РАН, НИТУ «МИСиС», Национальный исследовательский Томский политехнический университет. Основными зарубежными организациями, которые занимаются разработкой и исследованием полимерных материалов, включая СВМПЭ, являются Lulea University of Technology (Швеция), University of Leeds (Великобритания), DSM (Нидерланды), Tsinghua University, Beijing (Китай), University of Delaware (США).

Тенденции в исследованиях ионно-плазменной обработки полиуретана заключаются в улучшении адгезии к другим материалам, улучшении свойств поверхности (гидрофобность, биосовместимость), увеличение износостойкости, снижение проницаемости для газов и жидкостей, а также придания новых свойств (электропроводности, фотокаталитической активности). Исследования такого рода проводятся в ИМСС УрО РАН (Пермь), ИФПМ СО РАН (Томск), ИХХТ СО РАН (Красноярск), НИТУ «МИСиС» (Москва), МГУ (Москва) и ряде других. В последнее время существуют перспективные наработки на некоторых производствах в Ангиолайн, КОНМЕТ, МАТИ-Медтех. Исследования в области плазменной обработки и модификации поверхности полимеров за рубежом проводятся в University of Strathclyde (Великобритания), University of Minnesota (США), Tokyo Institute of Technology (Япония), Fraunhofer Institutes (Германия).

Триботехнические свойства усовершенствованных материалов, исследуемых в диссертации, ранее не рассматривались, поэтому необходимо изучить эти свойства в условиях сухого трения скольжения при изменении нагрузочно-скоростных параметров и температуры.

**Целью исследования** является изучение механизмов фрикционного взаимодействия перспективных поверхностно-модифицированных высокоэластичных полимерных материалов для выявления оптимальных

модификаций, способствующих улучшению трибологических свойств сопряжений.

Для выполнения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Разработать метод для установления влияния толщины СВМПЭ слоя двухслойного композиционного полимера резина – СВМПЭ на характеристики трения с учетом фрикционного нагрева.
2. Провести испытания двухслойного композита резина – СВМПЭ в условиях конформного контакта, характерного для уплотнений, и определить влияние термического старения на характеристики трения при варьировании нагрузки, скорости скольжения и внешней температуры.
3. Разработать теоретико-экспериментальный подход для определения механических свойств вязкоупругого материала в условиях сложного напряженного состояния и установить влияние наполнителей и температуры на жесткость и реологические свойства растворного полиуретана.
4. Определить влияние поверхностной ионно-плазменной обработки литевых полиуретанов на характеристики трения и выявить модификации, обеспечивающие наиболее стабильные фрикционные характеристики в рассматриваемом диапазоне нагрузок и скоростей.

**Объектом исследований** являются композиционные полимерные материалы: резина – сверхвысокомолекулярный полиэтилен как перспективный материал для уплотнений, работающих в условиях климата Севера, а также полиуретаны с поверхностной и объемной модификациями, направленными на обеспечение повышенных фрикционных характеристик.

**Научная новизна работы** представлена впервые полученными и значимыми результатами:

1. Показано, что сочетание резины и СВМПЭ позволяет получить демпфирующий материал с поверхностным слоем, обеспечивающим антифрикционные свойства. Варьируя толщину покрытия и условия



скольжения, для конкретных узлов трения можно обеспечить необходимое сочетание демпфирующих и антифрикционных свойств.

2. Установлено, что термическое старение не приводит к потере антифрикционных свойств композита резина – СВМПЭ, при этом демпфирующие свойства также остаются высокими (жесткость резины увеличивается не более, чем на 10 %).
3. Предложена методика определения зависимости механических и реологических свойств вязкоупругих материалов от температуры по данным инструментального индентирования.
4. Установлено, что модификация полиуретана фуллеренами и углеродными нанотрубками приводит не только к изменению механических и реологических свойств материала, но и к появлению зависимости этих свойств от температуры в узком диапазоне, от комнатной до повышенной температуры 45 °С (чего не наблюдается для немодифицированного растворного полиуретана).
5. Обнаружено оптимальное сочетание типа литьевого полиуретана и режима поверхностной ионно-плазменной обработки, обеспечивающее стабильно высокое значение коэффициента трения в широком диапазоне нагрузок и скоростей.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Теоретико-экспериментальный метод установления оптимальной толщины СВМПЭ покрытия двухслойного полимерного композита резина – СВМПЭ с учетом фрикционного нагрева для выбранного типа нагружения.
2. Экспериментально установленные зависимости коэффициента трения резина – СВМПЭ в паре со стальным диском от нагрузки и скорости в условиях конформного контакта кольцо – диск, моделирующих схему уплотнительного узла трения, с учетом термического старения полимеров и внешней температуры, характерной для климатических условий северных регионов РФ.

3. Установленные зависимости модуля упругости, времен релаксации и ползучести полиуретана от используемых углеродных нанонаполнителей при изменении температурного режима в узком диапазоне 24 – 45 °С по разработанной теоретико-экспериментальной методике, основанной на неразрушающем инструментальном индентировании сферическим наконечником.
4. Экспериментально установленные зависимости коэффициента трения керамической гладкой сферы и полиуретана от его жесткости и поверхностной ионно-плазменной обработки при изменении нагрузки и скорости с обоснованием механизмов их контактного взаимодействия на основе молекулярно-механической природы трения в условиях сухого трения скольжения.

**Теоретическая значимость работы** заключается в корректном научном обосновании, в том числе с привлечением результатов физико-математического моделирования, установленных экспериментально данных по коэффициенту трения вязкоупругих полимерных материалов при скольжении без смазки и особенностей их изменений в зависимости от нагрузки, скорости и температуры.

**Практическая значимость работы:**

1. Показано, что двухслойный композит резина – СВМПЭ обладает одновременно демпфирующими и антифрикционными свойствами. При его использовании в уплотнительном узле вместо резины коэффициент трения в среднем в 2 раза ниже, что делает его перспективным материалом для уплотнений. Разработана экспериментально-теоретическая методика определения толщины слоя СВМПЭ, оптимальной для выбранного типа фрикционного нагружения.
2. Показано что, в отличие от климатического старения, термическое старение (100 °С, 72 часа) двухслойного композита резина – СВМПЭ не приводит к потере демпфирующих и антифрикционных свойств. Максимальный коэффициент трения состаренных образцов снижается на 15 % по сравнению с исходными, не смотря на увеличение жесткости

полимеров на 10–13 %, поэтому ресурс материала в закрытом от излучения узле трения является высоким.

3. При прогнозе функционирования полиуретановых имплантатов следует учитывать, что при использовании углеродных наполнителей и поверхностной ионной обработки изменяются не только свойства материала, но и его чувствительность к температуре. В узком диапазоне от 24 до 45 °С длительный модуль упругости полиуретана, модифицированного нанотрубками, меняется от 3,5 до 2,8 МПа, а фуллеренами – от 1,7 до 1,4 МПа.
4. Определена оптимальная комбинация жесткости (длительный приведенный модуль упругости 6,1 МПа, мгновенный – 8,8 МПа) и поверхностной ионно-плазменной обработки (флюенс  $10^{15}$  ионов/см<sup>2</sup>) полиуретана, которая обеспечивает его стабильно высокие фрикционные свойства (отношение касательной силы к нормальной варьируется от 1,82 до 2,44 при контакте с керамическим шаром) в широком диапазоне нагрузки (0,05 – 1 Н).

**Методы исследования.** В диссертации использовалась современная инструментальная база, включающая такие лабораторные установки, как трибометр UMT-2 (Cetr, США) для исследования сухого трения скольжения по схеме кольцо – диск при изменении внешней температуры, трибометр UMT-3 (Cetr, США) для испытаний в режиме поступательного движения по схеме шар – плоскость, трибометр MFT-5000 (Rtec, США) для проведения испытаний при вращательном движении по схеме шар – диск, бесконтактный оптический профилометр S neox (Sensofar-Tech, Испания) для получения топографии поверхности и измерения шероховатости поверхности, сканирующий нанотвердомер «Наноскан-4D» (ТИСНУМ, Россия) для получения диаграмм нагрузка – глубина вдавливания при индентировании. Представленные в диссертации исследования основываются на фундаментальных подходах трибологии и механики контактного взаимодействия, а также на положениях теории линейной вязкоупругости. В работе при изучении полимерных материалов

при сухом трении скольжения использован комплексный подход, включающий определение триботехнических характеристик в совокупности с механическими свойствами при учете влияния различных факторов.

**Степень достоверности** результатов подтверждается сходимостью полученных расчетных результатов с большим объемом экспериментальных данных. Достоверность полученных в диссертации результатов исследований обеспечивается корректным проведением экспериментов, повторяемостью значений, полученных на 3–5 параллельно выполненным испытаниям, применением высокоточных средств измерений и обработкой данных в соответствии с классическими положениями математической статистики.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы были представлены на научных конференциях: VI International conference on topical problems of continuum mechanics (Дилижан, Армения, 2019), 21-я Международная конференция «Авиация и космонавтика» (Москва, 2022), Объединенная конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике» (Черноголовка, 2023), VI Международная научная конференция «Новые материалы и технологии в условиях Арктики» (Якутск, 2023), Семинар по механике фрикционного взаимодействия твердых тел им. И. В. Крагельского (Москва, 2024), 2024 International Conference on Engineering Tribology and Applied Technology «ICETAT 2024» (Тайвань, 2024), XV Международная научно-техническая конференция «Трибология-машиностроению 2024» (Москва, 2024).

**Публикации.** По результатам выполненных исследований опубликовано 9 печатных работ [1–9], из которых:

- Три статьи в журналах, входящих в перечень и рекомендованных Высшей аттестационной комиссией (ВАК) Министерства образования и науки РФ.
- Две статьи в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science.
- Статьи и тезисы докладов на российских и зарубежных научно-технических конференциях.

### **Основные публикации по теме диссертации:**

1. Шкалей И.В., Торская Е.В. Влияние поверхностной ионно-плазменной обработки на триботехнические характеристики полиуретана // Трение и износ. — 2023. — Т. 44. — № 4. — С. 376-384.

2. Торская Е.В., Яковенко А.А., Шкалей И.В., Свистков А.Л. Исследование зависимости свойств модифицированных полиуретанов от температуры методом индентирования // Физическая мезомеханика. — 2023. — Т. 26. — № 3. — С. 29-38.

3. Torskaya E., Shkalei I., Stepanov F., Makhovskaya Y., Dyakonov A., Petrova N. Using Thin Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Coatings to Reduce Friction in Frost-Resistant Rubbers // Polymers. — 2024. — Vol. 16. — No. 20. — P. 2870.

4. Shkalei I., Horng J.-H., Torskaya E., Bukovsky P., Morozov A., Stepanov F., Petrova N., Dyakonov A., Mukhin V. Effect of climatic and thermal aging on friction of frost-resistant rubber with and without ultra-high molecular weight polyethylene coating // Coatings. — 2025. — Vol. 15. — No. 5. — P. 514.

5. Шкалей И.В. Влияние старения на триботехнические характеристики двухслойного композита морозостойкая резина – сверхвысокомолекулярный полиэтилен // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. — 2025. — № 3. — С. 231-238.

**Личный вклад автора.** Основные положения и результаты исследований автором получены самостоятельно. В перечисленных выше публикациях по теме диссертации личный вклад соискателя описан применительно к каждой статье и заключается в следующем: [1] – проведение индентирования и расчет модулей упругости полиуретанов, разработка методики трибологических испытаний для определения зависимости коэффициента трения полиуретана в паре с керамическим контртелом от нагрузки и скорости скольжения; [2] – разработка экспериментального метода индентирования для определения вязкоупругих свойств материалов, обработка и обобщение полученных результатов; [3–5] – разработка, подготовка и проведение трибологических испытаний нового

двухслойного полимерного композиционного материала, обработка и анализ полученных данных.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы из 216 наименований и 2 приложений. Общий объем работы составляет 131 страницу, включая 29 рисунков и 10 таблиц.

**Благодарности.** Автор выражает благодарность за предоставленные образцы материалов для исследования сотрудникам Института механики сплошных сред УрО РАН А. Л. Свисткову, Р. И. Изюмову, В. С. Чудинову, сотрудникам Северо-Восточного федерального университета Н. Н. Петровой, А. А. Дьяконову. Автор признателен за помощь в проведении исследований П. О. Буковскому, А. В. Морозову, Ф. И. Степанову, А. А. Яковенко и всему коллективу лаборатории трибологии ИПМех РАН во главе с И. Г. Горячевой.

## Глава 1. Трибология полимерных материалов. Состояние вопроса

### 1.1 Полимерные материалы

Индустрия полимерных материалов представлена многочисленной номенклатурой [10]. Простое представление о совокупности данных материалов могут дать следующие определения. Полимер – это вещество, образованное длинными молекулярными цепями (макромолекулами), состоящими из повторяющихся атомов или групп атомов, связанных обычно ковалентными связями. Процесс соединения мономерных единиц в макромолекулы происходит в результате полимеризации. Приставка «поли» в названии полимера характеризует завершенность этого процесса и указывает на мономер, который повторяется и составляет звенья в длинной цепи. Например, в процессе объединения мономера – этилена происходит образование полиэтилена, пропилен преобразуется в полипропилен, стирол – в полистирол и т.п. Такая структура полимеров, представляющая длинную цепь, обеспечивает уникальность их свойств и отличие от других материалов [11].

Полимеры различают по их молекулярной структуре: линейной, цикличной (кольцевой) и нелинейной, т.е. разветвленной или сетчатой (сшитые полимеры), и более сложной – дендримеры. По типу структуры также различают гомополимеры и сополимеры. Последние используют для описания полимеров, молекулы которых содержат два или более различных типов повторяющихся звеньев, соответственно один тип мономера – это гомополимеры.

Наиболее распространенная классификация полимеров, основанная на их базовой молекулярной структуре, включает три группы: термопласты (кристаллические и аморфные), эластомеры и термореактивные материалы [12, 13]. Термопласты представляют собой линейные или разветвленные полимеры, которые при тепловом воздействии становятся относительно жидкими и их можно формовать (возможно повторное формование) практически в любую форму. Эластомеры представляют собой сшитые резиноподобные полимеры, которые

кратно растягиваются и восстанавливают свои исходные размеры при снятии приложенной нагрузки. Термореактивные материалы (обычно жесткие материалы) представляют собой сетчатые полимеры, в которых движение цепи значительно ограничено высокой степенью сшивания.

### 1.1.1 Полиуретановые материалы

История полиуретана начинается с момента открытия процесса его синтеза Байером с коллегами в 1937 году в городе Леверкузен Германии [14]. Их работа была основана на [15], в которой Вюрц в 1849 году получил уретановую связь путем реакции изоцианатной группы со спиртом. Байер с коллегами разработали метод синтеза макромолекулярных соединений, реакцию полиприсоединения, в результате которой и получили широко известный на данный момент полиуретан. Основополагающим фактором, который привел к этому открытию, была конкуренция полимерных волокон, а именно с нейлоном. Германия с 1913 года с момента появления поливинилхлоридных волокон была лидером в части технологий синтетических волокон, пока в 1935 году Карозерс в США не открыл нейлоны [16]. Американская химическая компания DuPont представила и начала продавать нейлоновые волокна, защищенные рядом патентов. По этой причине, Байер исследовал похожие полимеры, не охваченные патентами. Результатом этих изысканий, как уже отмечалось, стало появление полиуретана. В тот момент на химическом производстве IG Farben, сотрудниками которого они являлись, посчитали его не практичным. Однако, в конце 1938 года Ринке с коллегами успешно провели реакцию, образовав расплав с низкой вязкостью, из которого вытягивались волокна и в том же году получили первый патент США [17]. Первый полиуретан в коммерческих целях IG Farben использовала для синтетических тканей и для производства искусственного шелка или щетины. Также производились пены, которые использовались для производства лопастей авиационных винтов и жестких, заполненных пеной посадочных закрылков и лыж [18]. Производитель DuPont обратил свое внимание на полиуретановые полимеры



и в 1942 году в США получил патенты, охватывающие реакции диизоцианатов с гликолем, диаминами, полиэфирами и некоторыми другими активными водородсодержащими химикатами, что расширило область полиуретановых технологий, и поспособствовало добиться ему лидерства в конкурентной борьбе за полиуретаны. В [19] Байер привел за период 1937–45 гг. краткое описание принципа построения высокомолекулярных соединений, последовавший за открытием структуры полиуретана и полимочевины. Автор отмечал, что обнаруженная ими в 1937 году реакция в так называемом полиуретане далеко превзошла их ожидания, что показывали результаты обширных работ, идущих полным ходом на момент выхода его работы. Так зарождалась промышленность полиуретанов, одних из самых универсальных полимеров в современном мире. По прошествии более 80 лет интерес к этому материалу со стороны производства остается на высоком уровне. Объем мирового рынка в 2022 году оценивался в 80 млрд. долларов США и через 10 лет прогнозируется его повышение на почти 50 % [20].

Популярность полиуретана связана с химией его производства, которая позволяет придавать полиуретановым изделиям различные формы и превосходные свойства, отвечающие тем или иным условиям эксплуатации, не усложняя при этом производство. Уретановая группа образуется в результате реакции между диизоцианатом и полиолом. Кроме того, изоцианат реагирует со всеми соединениями, которые содержат «активные» атомы водорода (ОН и NH), такими как спирты, карбоновые кислоты, амины и вода, поэтому полиуретановые материалы могут также содержать другие связи. Таким образом, структурно полиуретан представляет собой сложный полимер, который в дополнение к уретановым связям может содержать алифатические и ароматические углеводороды, сложные эфиры, простые эфиры, амиды, мочевины и т.п. [21]. Конечный полимер образуется в два отдельных этапа. Диизоцианат и полиол реагируя, образуют промежуточный полимер, называемый форполимером, который обычно представляет собой вязкую густую жидкость или легкоплавкое твердое вещество. Преполимер преобразуется в высокомолекулярное соединение

путем дальнейшей реакции с удлинителем цепи (диол или диамин). Возможен синтез полимера одновременным смешиванием полиола, диизоцианата, удлинителя цепи и катализаторов.

Наиболее часто используемыми изоцианатами для полиуретанов являются метилendifенилдиизоцианат (МДИ) и толуолдиизоцианат (ТДИ). Их реакционными партнерами являются два основных класса полиолов – это полиэферы и полиэфиролы. Катализаторы используются для ускорения реакции и контроля селективности участвующих изоцианатных реакций, например, образования уретана и мочевины. В полиуретанах полиол представляет собой гибкий сегмент, а диизоцианат – жесткий, которые химически связаны вместе. Механические свойства полиуретана во многом определяются выбором полиола. Полиолы характеризуются молекулярной массой и числом гидроксильных групп в молекуле, гидроксильной функциональностью [22], что дает возможность получать жесткие и стекловидные материалы или мягкие эластомеры. В итоге, в зависимости от полиолов, изоцианатов, удлинителей цепи, сшивающих агентов и других используемых добавок, можно получить множество полиуретанов: от термопластичных мягких до жестких эластомеров, термопластичных волокон, клеев и покрытий, а также от гибких до жестких термореактивных (сшитых) пен.

В повседневной жизни мы часто сталкиваемся с полиуретаном, поскольку он находит свое применение во многих областях: обувь [23], электроника [24], автомобильная промышленность [25], медицина [26], мебель и интерьер [27], а также строительство [28]. Столь различная эксплуатация объясняется его формой (соответственно и свойствами). Например, жесткие пены применяются для изоляции стен, гибкие пены используются в качестве амортизирующих материалов (в мебели или деталях салона автомобиля), эластичные термопластичные полиуретаны с хорошей устойчивостью к истиранию можно использовать в производстве обуви. Кроме того, покрытия, герметики, клеи и эластомеры представлены на рынке в широком ассортименте. Покрытия из полиуретана могут увеличить долговечность изделий, например, защитив от коррозии [29]. В качестве связующего полиуретаны используются для соединения различных частиц, нитей

и материалов друг с другом (древесных плит, резины, эластомерных напольных покрытий) и литься в песчаные формы для литейной промышленности [30].

Применение полиуретана в биомедицинских приложениях обусловлено его биосовместимостью и превосходными механическими свойствами. Его впервые применили при восстановлении переломов костей в 1950-х годах [31]. В 1980-х годах появились искусственные сердечные клапаны, изготовленные из полиуретановых эластомеров [32]. Полиуретаны широко разрабатываются и используются для восстановления дефектов твердых тканей [33]. Современные полиуретановые эластомеры также используются в качестве имплантатов мягких тканей [34–36]. Одной из существенных проблем всех имплантатов является иммунная реакция организма, которая заключается в отторжении инородного тела [37]. Для того, чтобы снизить эту реакцию может быть использована ионная обработка поверхности [38]. Обработка ионным пучком применялась для полимерных материалов, в частности, для полиуретана [39–41]. При плазменном воздействии наблюдаются изменения других характеристик, как химическая структура, морфология поверхности, смачиваемость и др. [42–44]. В [45] обработка ионами азота поверхности полиуретана медицинского назначения обеспечила более слабую иммунную реакцию организма благодаря образованию окисленного карбонизированного слоя, содержащего свободные радикалы на краю графитовых плоскостей, с более высокой поверхностной энергией.

Кроме поверхностной модификации распространенным способом улучшения свойств полиуретана является объемная модификация путем добавления компонентов, таких как наноматериалы с присущими им уникальными свойствами, во время синтеза [33]. Например, наночастицы серебра [46], что улучшило механические, термические и противомикробные свойства материала. Внимание исследователей также привлекают известные углеродные наноструктуры, такие как фуллерены, углеродные нанотрубки, графеновые и графеноподобные углеродные структуры, наноалмазы и другие. Добавление наноалмазов в полиуретан повышает модуль упругости и прочность [47]. Введение наполнителей приводит к уменьшению жесткости материала и в большинстве

случаев возрастает удлинение образца в момент разрыва, как было показано в [48]. Наилучший эффект был получен при использовании в качестве наполнителя малослойного графена, созданного в условиях высокотемпературного распространяющегося синтеза. Алмазная шихта и многостенные нанотрубки оказали меньшее влияние на улучшение разрывных характеристик. В [49] наиболее полно отражено изменение свойств полиуретана при добавлении различных углеродных наполнителей.

В условиях контактного взаимодействия полиуретан также широко применяется. В текстильной промышленности полиуретан используется в устройствах, которые позволяют снимать катушки с нитками. При их контакте возникает небольшое усилие трения скольжения из-за неизбежного проскальзывания. При такой эксплуатации материал должен обладать высоким коэффициентом трения и интерес представляет его поведение при низких значениях скорости скольжения. В [50] рассматривалось поведение термопластичного полиуретана (ТПУ) в условиях трения скольжения при скоростях не более 250 мкм/с и нормальной нагрузки до 5 Н в паре с шариком радиусом 2,25 мм. Коэффициент трения составил 0,5.

Термопластичный полиуретан привлекателен в качестве материала для внешней подошвы обуви благодаря своим превосходным механическим свойствам и простоте обработки. Полиуретан, изучаемый в [23], показал лучшие значения коэффициента трения (больше 1,0), чем обычные резиновые материалы, а по износостойкости лучше стирол-бутадиен-нитрильного каучука, но уступает бутадиен-нитрильному.

Полиуретановые материалы представляют интерес для использования в качестве подшипников. Результаты испытаний в [51] показывают, что подшипники из литого полиуретанового эластомера для изоляции конструкций обладают большой вертикальной несущей способностью, благоприятной горизонтальной деформацией и отличной способностью рассеивать энергию. В случае с подшипниками дейдвудной трубы, смазываемых водой, разрабатываются полимерные композиты на основе ТПУ. При добавлении графена в матрицу

полиуретана уменьшается износ и трение [52]. В [53] ТПУ был смешан с углеродным волокном, графеном и полиэтиленом сверхвысокой молекулярной массы. Были проведены испытания данных композитов на трение о медную поверхность в воде для имитации реальных условий эксплуатации подшипника. Авторы сообщают, что трибологические свойства при этом улучшаются. За счет образования графеновых переходных слоев и переходной пленки из сверхвысокомолекулярного полиэтилена снижаются трение и износ, а добавление углеродного волокна повышает износостойкость за счет улучшения механических свойств и несущей способности.

Полиуретан имеет практическое применение в носимых устройствах. В [54] эрукамид смешивали с ТПУ для снижения коэффициента трения и, соответственно, повышения комфорта при ношении смарт-устройств. Результаты показали, что при содержании эруамида в количестве 0,5 масс. % эластичность и технологичность ТПУ значительно улучшаются, при этом сохраняется высокая прочность и относительное удлинение при разрыве.

### **1.1.2 Композиционные материалы на основе резины и сверхвысокомолекулярного полиэтилена**

Для эффективного применения в технике необходимы полимерные материалы, сочетающие комплекс различных свойств (определенные прочностные характеристики, морозо-, масло-, износостойкость, высокие релаксационные свойства), которые не всегда могут быть достигнуты при использовании в качестве основы одного полимера. Химическая структура полимера, определяющая эксплуатационные свойства, ограничивает области его применения, особенно, когда для успешной эксплуатации изделия необходимо обеспечить альтернативные свойства, например, эластичность и твердость, морозо- и маслостойкость. Многопараметричность требований к изделиям приводит к развитию методов поверхностной или объемной модификации, которые широко применяются для получения композиционных материалов.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко используются в транспортных средствах, карьерной технике и технологическом оборудовании, поскольку обладают достаточно высокой механической прочностью и технологичностью, низкой плотностью, коррозионной стойкостью, а в некоторых случаях, в зависимости от химической природы выбранных полимеров, антифрикционными свойствами, устойчивостью к различным средам и морозостойкостью [55]. ПКМ можно охарактеризовать как материалы, состоящие из двух или более фаз, разделенных межфазной поверхностью. Для их получения используются полимеры с различными свойствами, в том числе принадлежащие к разным классам, таким как термопласты и эластомеры, чтобы получить новый набор свойств [56, 57]. Полимерные фазы по-разному распределяются в дисперсно-наполненных, волокнистых и слоистых ПКМ. Тонкий слой полимерного материала, нанесенный на поверхность другого материала (подложки), можно рассматривать как покрытие [58, 59]. Для защиты поверхности используют фторирование, хлорирование, озонирование, плазмохимическую обработку поверхности, наносят покрытия на основе фторполимеров, полиуретанов, хлорбутилкаучука, эпоксидов, сверхвысокомолекулярного полиэтилена и других полимеров [60–66]. Покрытия выполняют различные функции, например, повышают износостойкость и устойчивость к истиранию, обладают диэлектрическими или электропроводящими свойствами, сохраняя при этом свойства объемной матрицы. Это позволяет использовать их в датчиках, подшипниках и других резинотехнических изделиях, работающих в сложных условиях нагружения и экстремальных условиях эксплуатации [67, 68]. В [69] были изучены трибологические характеристики танталовых покрытий, нанесенных на резиновую подложку. Использование таких покрытий приводит к значительному улучшению трибологических характеристик резины (коэффициент трения снижается в среднем в 1,7 раза, а абразивный износ – в 1,8 раза). Авторы [70] повысили износостойкость эластомеров, применив композитные антифрикционные покрытия. В [71] предлагается использовать поверхностную модификацию силиконовой резины электронным пучком, а также старение для

увеличения срока службы изоляторов. В [72] методом жидкофазного осаждения на подложку из натурального каучука был успешно нанесен слой диоксида титана, который, как ожидается, будет использоваться в качестве антивозрастного слоя для натурального каучука.

Значительный интерес при создании ПКМ представляет сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), который обладает уникальным набором свойств: высокой прочностью, износостойкостью благодаря низкому коэффициенту трения, устойчивостью к истиранию и высокой ударной вязкостью, которая сохраняется при экстремально низких температурах. Сочетание его с эластомерными материалами, обладающими высокой эластичностью и демпфирующими свойствами, дает интересные результаты [73–75].

Изделия, полученные из СВМПЭ, характеризуются низким коэффициентом трения, а также высокой износостойкостью. Кроме того, они обладают высокой стойкостью к действию агрессивных сред, а также повышенной морозостойкостью. В то же время, данный полимер не лишен некоторых недостатков, которые связаны прежде всего с большим значением молекулярной массы, что является причиной ограничения в его переработке. СВМПЭ может выступать в качестве заменителя других, более дорогостоящих материалов, таких как сталь, бронза, полиамиды, фторопласты, а может являться технически необходимым, то есть единственно пригодным, для данной цели материалом. Из СВМПЭ получают различные изделия: листы и пластины (направляющие и облицовка для бункеров, кузовов, вагонов); детали и элементы конструкций, подвергающиеся ударной нагрузке и истиранию в машиностроении (зубчатые передачи, опорные втулки, направляющие); эндопротезы; фильтры для работы в агрессивных средах в пищевой и химической промышленности; тонкослойные антикоррозионные покрытия металлических емкостей и деталей; высокопрочные нити для изготовления средств бронезащиты и канатов; морозостойкие композиционные материалы для уплотнительных резинотехнических изделий [76, 77].

СВМПЭ обладает малой адгезией к полимерным материалам других классов, в том числе эластомерам, что осложняет его применение в качестве покрытий.

Значительное количество работ направлено на предварительную обработку поверхности соединяемых материалов. Так, поверхность полиэтилена обрабатывают холодной плазмой, осуществляют прививку функциональных групп, обрабатывая газообразным хлором, фтором, окислителями, кислотами и т.д. [77–90]. Существенными недостатками этих методов являются необходимость наличия дорогостоящего оборудования и сложный технологический процесс.

Синтетические эластомеры крайне разнообразны. Исследователи, используя в основе натуральный каучук, синтезируют разнообразные эластомеры, существенно отличающиеся по химическому строению, физико-механическим свойствам, особенностям поведения при низких и высоких температурах в средах различного происхождения. Каучук марки БНКС-18 относится к каучукам специального назначения и обладает удовлетворительной маслобензостойкостью. Это самый массовый каучук, из которого изготавливают изделия уплотнительного назначения для холодного климата. Эластомер представляет собой сложную гетерогенную систему, которая помимо каучука, содержит множество целевых добавок, обеспечивающих определенную функцию. В состав рецептуры традиционно входят: вулканизирующая система, диспергаторы, наполнители, пластификаторы и т.д. Свойства резин, в целом, определяются каучуком, который образует непрерывную матрицу, но изменение типа и количества диспергированных в ней ингредиентов позволяет в определенных пределах менять свойства эластомера. Особенно важен состав вулканизирующей группы, использованной при получении резин, поскольку каучуки без вулканизации не применяются. При серной вулканизации она, как правило, содержит серу, ускорители различной активности, стеариновую кислоту, активатор вулканизации – оксиды металлов (чаще всего оксид цинка). В настоящее время существует огромное количество ускорителей вулканизации, отличающихся химической структурой, скоростью вулканизации и кинетическими зависимостями сшивания, а также строением образующихся полисульфидных поперечных связей.

При создании ПКМ на основе СВМПЭ и эластомеров необходимо учитывать тот факт, что большинство исследованных полимерных пар представляют собой



термодинамически несовместимые гетерогенные системы [91–96], что на самом деле технически не исключает получения на их основе представляющих интерес материалов. Рассчитывая межфазное натяжение в многокомпонентных полимерных композициях и регулируя его путем введения специальных добавок (компатибилизаторы, нанодобавки, волокна и др.), можно создавать ПКМ с заданной фазовой морфологией, которая определяет основные эксплуатационные свойства изделий [97–100].

Для создания морозостойких композиционных материалов на основе СВМПЭ и бутадиен-нитрильного каучука уплотнительного назначения были использованы разные способы повышения адгезии на границе раздела фаз: введение ультрадисперсных добавок, специальных химических веществ, обладающих способностью сшивать полимеры разной структуры [63, 74, 101, 102]. Была разработана достаточно простая технология соединения материалов в процессе производства резинотехнических изделий. Для обеспечения высокой адгезии используются различные виды ускорителей вулканизации резин, которые в тоже время активны по отношению к полиэтилену. Химическое связывание на границе раздела фаз в двухслойном материале на основе СВМПЭ и эластомера обеспечивает их прочное соединение. При использовании серно-ускорительной системы для получения двухслойных материалов на основе СВМПЭ и эластомера происходит не только сшивание эластомерной фазы, но и протекает структурирование СВМПЭ в приграничной области [73, 74, 76, 103]. Это способствует увеличению адгезии, то есть существенный вклад в общий уровень взаимодействия вносят не только силы физической природы (силы Ван-дер-Ваальса, взаимная диффузия, механическое взаимодействие), но и химическая составляющая. Вследствие наличия градиента концентраций при повышенной температуре, соответствующей температуре вулканизации, когда вязкость системы значительно ниже, чем в твердом состоянии, сера и ускорители мигрируют на границу раздела фаз и частично в СВМПЭ, образуя химические связи. Образование химических сшивок на границе раздела фаз – это фактор, способствующий

увеличению целостности и работоспособности двухслойного материала на основе СВМПЭ и эластомера.

При использовании БНКС-18 в качестве матрицы, а СВМПЭ в качестве покрытия, полученный материал можно было бы использовать для изготовления износостойких манжет, уплотнителей с высокой нагрузочной способностью, работающих в углеводородных средах и в условиях Крайнего Севера.

## 1.2 Трение полимеров

Контактное взаимодействие двух поверхностей в процессе трения скольжения сопровождается явлениями различной природы. Амонтон, изучая сухое трение скольжения, сформулировал основные принципы, заключающиеся в пропорциональности силы трения нормальной нагрузке и ее независимости от площади контакта при постоянной нормальной силе. Кулон, впоследствии, выразил этот принцип через известную математическую формулу, а также установил, что сила трения покоя обычно больше, чем сила трения скольжения. Эти простые законы Амонтона-Кулона лежат в основе трибологии, но сам процесс трения не является простым, так как трение возникает из-за сложных молекулярно-механических взаимодействий. Вклад различных факторов зависит от материалов, топографии поверхности, окружающей среды и многих других. Выделяются три ключевых явления, влияющих на сухое трение в твердых телах: фактическая площадь контакта, прочность связи на границе раздела и способ сдвига и разрыва материала в контактирующих зонах во время скольжения [104–106]. В процессе трения происходит рассеивание энергии. Приобретенная механическая энергия при сближении тел за счет образования площади контакта преобразуется, главным образом, из-за происходящих процессов деформации, микрорезания и адгезии, и рассеивается в виде тепла (эффекты теплового рассеивания, накопления или излучения энергии) [107].

Простая модель трения состоит из двух составляющих: адгезионной и деформационной. Эта модель применима ко всем материалам, включая полимеры,

которые обладают характеристиками, зависящими от времени [108]. Деформационная составляющая трения связана с сопротивлением полимера упруго, пластически и вязкоупруго деформироваться при внедрении неровностей более твердого тела. Под адгезионной составляющей понимается межмолекулярное взаимодействие во множестве точек касания по всей номинальной площади контакта между поверхностями. Для полимеров адгезионная составляющая трения значительно превышает деформационную.

Процесс формирования адгезионного взаимодействия полимер – твердое тело проходит две стадии [106]. На первой стадии, характеризуемой как диффузионно-ориентационная, происходит подготовительный процесс путем адсорбции и упорядочиванию молекул полимера у поверхности раздела. На следующей стадии происходит формирование химических связей, то есть между полимером и твердой поверхностью возникают различные межмолекулярные силы (ковалентные, ионные, Ван-дер-Ваальсовы и др.). Формируемые соединения в точках контакта и являются основой адгезионной составляющей силы трения. Образование и разрыв этих соединений при сдвиге, соответственно, приводит к трению. Модель этого процесса предложена Боуденом и Тейбором [104]. Таким образом, адгезионная составляющая силы трения представляет собой сложный многофакторный процесс, определяемый совокупностью термодинамических, кинетических и структурных параметров контактирующих материалов.

В механике контактного взаимодействия адгезия обычно не учитывалась до тех пор, пока Джонсон, Кендалл и Робертс (ДКР) не обобщили решение Герца для упругой сферы, используя энергетический подход, который аналогичен подходу в механике линейного упругого разрушения [109, 110]. Модель ДКР широко используется и при других геометриях, например, для тела с синусоидальной поверхностью в частичном контакте с плоскостью [111] или для плоских жестких штампов различных форм [112]. ДКР решение применимо к телам, обладающим свойствами полимеров, а также взаимодействие которых характеризуется микрометровым диапазоном и более. При меньших масштабах или для более жестких материалов модель оказывается менее точной [106, 110]. В этом случае

используют метод Дерягина-Мюллера-Топорова (ДМТ), который подходит для тел нанометровых размеров, обладающих свойствами металлов [113]. В [114] показано, что точность решения различных теорий контакта упругих сфер зависит от диапазона нагрузки и параметра Тейбора (или Маугиса). Например, для больших сжимающих нагрузок теория Герца является хорошим приближением и без использования адгезионных теорий. В [110] рассмотрены сильные и слабые стороны различных методов анализа контактных задач, связанных с адгезионными силами.

При изучении адгезии в контакте уделяется большое внимание влиянию шероховатости контактирующих поверхностей, что обусловлено тем, что в действительности все поверхности являются шероховатыми. Во многих работах [115–120] показано, что шероховатость в значительной степени влияет на адгезию в контакте. Например, в [119] было установлено, что сила отрыва на шероховатых поверхностях значительно меньше, чем на плоских, что связано в основном с уменьшением площади контакта.

В обычных условиях шероховатость уменьшает или даже делает пренебрежимо малыми силы адгезии между поверхностями за счет дискретности контакта, поскольку силы адгезии зависят от площади фактического контакта. Адгезионное взаимодействие шероховатых поверхностей исследовалось в классической работе [121], где показано, что возрастание шероховатости приводит к существенному уменьшению сил адгезии. При этом каждый выступ рассматривался изолированно от остальных, и не учитывалось их взаимное влияние и возможность перехода к насыщенному контакту. Однако, эксперименты, проведенные на высокоэластичных и полимерных материалах [122], показали, что при постепенном увеличении шероховатости силы адгезии и адгезионного трения сначала возрастают по сравнению со случаем гладкой поверхности, и только потом убывают. Таким образом, максимальная величина силы адгезии достигается не для гладкой поверхности, а при некоторой, относительно небольшой, шероховатости. Это объясняется тем, что для гладкой поверхности контакт является сплошным, а при небольшом увеличении шероховатости сохраняется сплошность контакта (при

условии достаточно мягкого материала и достаточно высокой поверхностной энергии), при этом эффективная площадь контакта возрастает. При дальнейшем увеличении шероховатости контакт становится дискретным, и адгезионное притяжение уменьшается. Решение контактной задачи для индентора и полупространства с нанесенной на одну из поверхностей небольшой волнистостью, когда область контакта остается односвязной, было получено аналитически [123]. Установлено, что в условиях сплошного контакта нанесение рельефа увеличивает эффективные адгезионные свойства поверхности, а также величину адгезионного гистерезиса [124], которая коррелирует с величиной адгезионной силы трения.

В зарубежной литературе значительная и фундаментальная информация по трибологии полимеров представлена в работах [104, 107, 125–130]. Также можно выделить ряд значимых монографий, которые посвящены экспериментальному исследованию фрикционных свойств полимеров [105, 131–136]. Сила трения не является постоянной величиной с изменением нагрузки и скорости скольжения при испытаниях полимеров, например, для СВМПЭ [137, 138] или резины [139, 140]. Однако при высоких нагрузках механизм трения меняется. Для группы линейных полимеров было получено, что величина силы трения не изменялась [141]. Это объясняется тем, что при скольжении пластика по более твердому металлу между поверхностями возникает сильная адгезия, и сдвиг происходит внутри объема пластика, а не на границе раздела. Сила трения при этом по существу равна произведению площади контакта и объемной прочности пластика на сдвиг. Площадь контакта пропорциональна приложенной нагрузке, эффективное давление текучести пластика является постоянным. Таким образом, коэффициент трения определяется объемными свойствами пластика и равен отношению прочности на сдвиг к эффективному давлению текучести пластика.

Между трением полимеров и скоростью скольжения наблюдаются нелинейные зависимости, что связано с вязкоупругим поведением полимеров. При относительно низких скоростях вязкое сопротивление в зоне контакта увеличивается с ростом скорости, а в диапазоне высоких скоростей преобладает упругое поведение, что приводит к тому, что сила трения слабо зависит от скорости

или уменьшается со скоростью. Положение максимума зависит от релаксационных свойств полимера [142]. Увеличение коэффициента трения с ростом скорости характерно для материалов, обладающих релаксационными свойствами [132].

Важным механизмом фрикционного взаимодействия СВМПЭ (и не только) с большинством материалов является адгезия, которая обусловлена высокой поверхностной энергией полимера [137, 138, 143]. Поверхностная энергия, в свою очередь, существенно зависит от температуры. С повышением температуры коэффициент трения СВМПЭ увеличивается [144]. Несмотря на то, что температура плавления СВМПЭ составляет около 140 °C [143], а термостабильность сохраняется до 435 °C [145] (термогравиметрический анализ), при трении относительно небольшое повышение температуры изменяет условия фрикционного контакта материала. В [146] было показано, что при скольжении СВМПЭ по твердому телу из CoCr повышение температуры окружающей среды с 20 до 37 °C приводит к снижению коэффициента трения и износа. Напротив, в баллистических экспериментах по изучению ударопрочности повышение температуры до 80 °C не оказывает существенного влияния на деформацию и разрушение ламинатов из СВМПЭ [147]. Кроме того, не стоит забывать о нагреве при трении [148]. Температура контакта увеличивается с увеличением контактного давления и скорости скольжения, что показано в [149] для трения СВМПЭ в паре с керамикой. Также отмечается, что градиент повышения температуры в начале больше и постепенно уменьшается с течением времени. Таким образом, влияние фрикционного нагрева на трибологические свойства полимера необходимо учитывать.

### **1.3 Реология полимерных материалов**

Для деформации полимеров характерно проявление как упругости, так и вязкости. Это отражается в зависимости свойств полимеров от скорости приложенной нагрузки (времени). Простая вязкоупругая модель описывает такое поведение сочетанием пружинных (упругие свойства) и демпферных (вязкие)

элементов, которые располагаются параллельно (модель Кельвина) или последовательно (модель Максвелла) [150]. В более сложных моделях количество таких элементов и их расположение различно.

В настоящее время существует множество методов исследования механических и реологических свойств вязкоупругих полимеров при статическом, квазистатическом и динамическом типах нагружения [151–154]. К ним относятся испытания на одноосное растяжение/сжатие, изгиб, кручение, различные динамические методы, например, метод прямого удара, испытания на усталость, когда нагрузка прикладывается к образцу многократно, а также метод индентирования. Последний метод широко используется для определения свойств линейных упругих материалов, но применим также и для нелинейных материалов, и для материалов, свойства которых зависят от времени (вязкоупругие, упругопластические, вязкопластические материалы и др.). Расчет сложного напряженного состояния обычно проводится с помощью стандартных пакетов программ, реализующих метод конечных элементов. Для корректного расчета необходимо знать свойства материала. Если этот материал обладает реологическими свойствами, то более уместно определение свойств по результатам индентирования, при котором также реализуется сложное напряженное состояние.

Под инструментальным индентированием понимается процесс, управляемый специальной испытательной установкой, при котором происходит непрерывное внедрение наконечника – индентора в испытуемый образец под действием плавно возрастающей нагрузки с последующим ее снятием и регистрацией зависимости перемещения наконечника от нагрузки. Для индентирования используются различные типы наконечников: сферический, конический и пирамидальный, причем используются как пирамида Виккерса, так и пирамида Берковича. Сферический индентор обеспечивает плавный переход от упругого к упругопластическому режиму при деформировании. Это очень важно при индентировании мягких материалов и обеспечения отсутствия повреждений при испытаниях. При упругом контакте сферического индентора в пределах малой

площадки контакта соотношения между параметрами индентирования определяются теорией Герца [155].

Метод индентирования имеет несколько преимуществ по отношению к другим способам определения механических свойств материала. Во-первых, это простота проведения эксперимента и небольшие требования к размерам и геометрическим параметрам образца вследствие того, что из-за сильно локализованного поля напряжений удаленные граничные условия не оказывают существенного влияния на измерения. Во-вторых, это возможность исследования механических свойств на разных масштабных уровнях, что контролируется размерами индентора и области контакта его с материалом. И наконец, индентирование представляет собой неразрушающий метод механических испытаний.

Все упомянутые преимущества метода индентирования делают его широко распространенным способом определения механических характеристик различных материалов, обладающих реологическими свойствами. Так, индентирование используют для определения вязкоупругих параметров полимеров [156–160], биологических тканей и клеток [161–164], а также асфальтобетона [165–167]. При этом используются инденторы конической, сферической формы, а также в форме цилиндра с плоским основанием. Процесс нагружения также может быть различен: задается либо процесс изменения нагрузки, приложенной к индентору, либо процесс изменения глубины внедрения индентора в материал. Так, в работах [156, 158] испытания проводились с постоянными скоростями нагружения, а в работах [157, 164] – с постоянными скоростями погружения. Также проводят испытания «ramp loading» [168] и «ramp relaxation» [163, 166], в которых нагружение или погружение сначала производится с постоянной скоростью до некоторого значения, а затем эти значения удерживаются постоянными. Такие процессы нагружения и погружения являются альтернативами мгновенных процессов, которые не осуществимы в эксперименте. К тому же, в работах [169–171] показано, что при определенных условиях результаты измерения, полученные различными методами, коррелируют между собой.



Предполагаемое использование полимерных композитов должно учитывать температурный эффект из-за чувствительности полимеров к температуре [172–174]. Различие состава и технологии получения формально одноименных материалов делает такие испытания актуальными в каждом отдельном случае.

Для построения модели процесса индентирования следуют подходу Ли и Радока замены упругих постоянных вязкоупругими операторами [175], ядра которых представляют собой соответствующие функции релаксации и ползучести. Исходя из этого подхода, для получения аналитической зависимости контактных характеристик от времени достаточно заменить упругие постоянные в решении аналогичных упругих задач соответствующими вязкоупругими операторами. Упругое решение для сферической формы было получено Герцем [176], а для конической – Галиным [177]. Подход Ли и Радока справедлив только для случая неубывающей области контакта, однако в некоторых случаях необходимо исследовать и процессы с убывающей областью. В этом случае для построения контактной модели используют подход Тинга [178], который справедлив для процессов, когда область контакта изменяется во времени произвольно. Подход Тинга использовался в работах [161, 162], где индентор сначала погружался в материал с постоянной скоростью, а затем с этой же скоростью из материала извлекался. В случае индентора с плоским основанием [163], когда область контакта постоянна, решение контактной задачи строится исходя из принципа соответствия [179].

Функции ползучести и релаксации, входящие в модели контактного взаимодействия и определяющие вязкоупругие свойства материалов, могут иметь различный вид. Наиболее распространенными являются функции, представляющие собой сумму экспонент. Число экспонент чаще всего подбирается, исходя из наилучшего соответствия теоретической кривой экспериментальным данным. Схематически такие модели представляют различными комбинациями пружин и демпферов. Для биологических тканей также используются функции релаксации и ползучести степенного вида [161, 162]. Стоит также отметить, что обработать экспериментальные данные можно и не задавая

закон изменения во времени нагрузки, приложенной к индентору, или глубины его внедрения в материал. В этом случае процесс обработки экспериментальных данных усложняется, так как при численных расчетах берутся реальные значения нагрузок и глубин внедрения, что приводит к необходимости применения численного интегрирования. Такой подход используется, например, в работах [160, 180].

#### **1.4 Цель и задачи исследования**

Прослеженная история полиуретана показывает, что материал находит применение во многих областях от медицины до строительства благодаря широкому диапазону своих свойств и форм. Тем не менее, в настоящее время продолжаются исследования, направленные на улучшение его характеристик, в частности, путем введения наполнителей и поверхностной обработки, что говорит об актуальности подобных исследований. Объемная модификация и ионная обработка поверхности полиуретана по-разному влияет на его механические и фрикционные свойства, поэтому необходимо рассматривать изменение в каждом отдельном случае. В тех приложениях, где требуется высокий коэффициент трения, используются полиуретановые материалы, но исследования проводятся в очень ограниченном масштабе.

Не смотря на большое различие в свойствах двух материалов: бутадиен-нитрильного каучука и СВМПЭ, создание материала, сочетающего полезные свойства двух основ, реализуемо. Это позволит сохранить демпфирующие свойства эластомера, при этом приобрести за счет СВМПЭ новые полезные свойства, потенциально износостойкость и антифрикционность. Использование традиционного каучука представляется экономически целесообразным ввиду его дешевизны, а простота технологии изготовления полимерного композита не усложнит производство.

Внешнее трение по своей природе сложное явление, сочетающее множество процессов, происходящих на границе контакта двух тел и близлежащих

поверхностных слоев. В случае полимеров принято силу трения разделять на две составляющие: адгезионную и деформационную. Такие факторы, как шероховатость поверхности, скорость скольжения, нагрузка, а также свойства материала, влияют на процессы, происходящие в контакте и это в разной степени отражается на составляющих силы трения. Реология полимеров, проявляющаяся в зависимости механических свойств от времени, одна из тех характеристик, которую необходимо рассматривать при трении. Подходящим способом для того, чтобы определить зависимость модуля упругости материала от скорости приложения нормальной силы, является метод индентирования.

Целью исследования является изучение механизмов фрикционного взаимодействия перспективных поверхностно-модифицированных высокоэластичных полимерных материалов для выявления оптимальных модификаций, способствующих улучшению трибологических свойств сопряжений.

Для выполнения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Разработать метод для установления влияния толщины СВМПЭ слоя двухслойного композиционного полимера резина – СВМПЭ на характеристики трения с учетом фрикционного нагрева.
2. Провести испытания двухслойного композита резина – СВМПЭ в условиях конформного контакта, характерного для уплотнений, и определить влияние термического старения на характеристики трения при варьировании нагрузки, скорости скольжения и внешней температуры.
3. Разработать теоретико-экспериментальный подход для определения механических свойств вязкоупругого материала в условиях сложного напряженного состояния и установить влияние наполнителей и температуры на жесткость и реологические свойства растворного полиуретана.
4. Определить влияние поверхностной ионно-плазменной обработки литьевых полиуретанов на характеристики трения и выявить модификации,

обеспечивающие наиболее стабильные фрикционные характеристики в рассматриваемом диапазоне нагрузок и скоростей.

## Глава 2. Исследование особенностей трения морозостойкой резины с покрытием из сверхвысокомолекулярного полиэтилена

### 2.1 Материалы и технология изготовления

Были исследованы двухслойные композиционные материалы, представляющие собой резину с покрытием из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) толщиной 300 и 600 мкм. В качестве покрытия использовался СВМПЭ марки GUR-4022 (Celanese, Китай) с молекулярной массой 5 млн г/моль и средним размером частиц 145 мкм. Основой резины является бутадиен-нитрильный каучук марки БНКС-18 АМН (СИБУР, Россия), который хорошо зарекомендовал себя для использования в углеводородных средах и при низких температурах [101]. Рецепт резиновой смеси и последовательность введения ингредиентов приведены в таблице 2.1. Следует отметить, что выбор ускорителей обусловлен предварительными испытаниями упруго-прочностных свойств двухслойного материала и адгезионной прочности покрытие – подложка, что отражено в приложении А.

Таблица 2.1 – Рецепт резиновой смеси

№ п/п	Ингредиенты	Содержание, масс. часть	Время введения, мин
1	БНКС-18 АМН	100,0	0
2	Стеариновая кислота	1,5	0
3	Технический углерод	50,0	2
4	Оксид цинка	5,0	5
5	2-Меркаптобензотиазол (МБТ)	1,5	10
6	Дифенилгуанидин (ДФГ)	0,5	10
7	Сера	1,0	12
Примечание – Общее время смешения составляет 20 мин.			

Смешение каучука и ингредиентов производили в резиносмесителе закрытого типа Plastograph EC Plus (Brabender, Германия) при температуре 40 °С со

скоростью вращения валков 25 об/мин и усилием 25 Н в течение 20 минут. Следует отметить, что ДФГ добавляется в композицию резины для того, чтобы обеспечить улучшение адгезионного взаимодействия с СВМПЭ [73]. Это способствует образованию полисульфидных связей между макромолекулами каучука и СВМПЭ по ионному механизму [181].

Образцы в виде кольца (толщина 8 мм, внешний диаметр 54 мм, внутренний – 40 мм) были изготовлены компрессионным методом, который включает формование резиновой смеси из заранее подготовленных заготовок и их вулканизацию при повышенной температуре (150–180 °С) и давлении. При таких условиях СВМПЭ переходит в аморфное состояние (температура плавления СВМПЭ 130–135 °С) и образует адгезионное соединение с эластомером, несмотря на то, что СВМПЭ и резины на основе БНКС-18 являются термодинамически несовместимыми полимерами [182].

Таким образом, технология изготовления двухслойного материала состоит в следующем. Проводится предварительное прессование порошка СВМПЭ для придания формы, которое осуществляется в гидравлическом прессе в пресс-форме под давлением 10 МПа в течение 5 минут. Поверх формованного порошка СВМПЭ укладывается резиновая смесь, пресс-форма закрывается, и проводится дальнейшее совместное горячее прессование пресс-формы в термогидравлическом прессе (Импульс, Россия) при температуре 155 °С в течение 20 минут под давлением 10 МПа. По завершению этапа пресс-форма остывает под давлением до 80 °С. Охлаждение производится во избежание возможной деформации термопласта при температуре выше 100 °С.

## **2.2 Методы исследования**

### **2.2.1 Метод термического старения**

Испытания на ускоренное старение и теплостойкость, моделирующие критические условия эксплуатации и интенсифицируя термо-окислительную

деструкцию, предназначены для прогнозирования деструкционных изменений в полимерах и срока их службы. Определение стойкости материала к термическому старению проводили в соответствии с ГОСТ ISO 188-2013. Образцы помещали в термостат при температуре 100 °С и выдерживали в течение 72 часов. Подобные сроки экспозиции эквиваленты нескольким годам эксплуатации. После старения образцы вынимали из термостата и оставляли кондиционировать не менее 16 часов. Воздушно-тепловое старение не может в полной мере использоваться для имитации естественного старения вследствие невозможности обеспечения воздействия на полимер других климатических факторов, но данный вид ускоренных испытаний широко используется для изучения термических свойств резин.

Химические изменения поверхности в результате старения полимера были получены методом спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в инфракрасной области с преобразованием Фурье (ИКФС) на спектрометре i-Red 7800u-L (SILab, Китай).

### **2.2.2 Метод индентирования и определения упругих свойств покрытия**

Методом инструментального индентирования на сканирующем нанотвердомере «Наноскан-4D» (ТИСНУМ, Россия) были получены зависимости нагрузки от глубины вдавливания в процессе разгрузки. В локальную область на образце вдавливался шарик-индентор диаметром 3,1 мм из алюминиевой керамики с линейной скоростью 100 мН/с до значения нагрузки 1 Н. Для расчета модуля упругости покрытия использовалась программа определения упругих свойств материалов с покрытиями по результатам индентирования на основе модели [183], изложенной ниже.

Рассмотрим контактную задачу о нагружении упругим штампом двуслойного основания, состоящего из упругого полупространства, жестко сцепленного с упругим слоем постоянной толщины. Декартову систему координат

$(x, y, z)$  расположим таким образом, чтобы плоскость  $XY$  совпадала с недеформированной верхней поверхностью слоя, а ось  $Z$  являлась нормалью к поверхности слоя. В таком случае, условие контакта будет иметь следующий вид:

$$w_1(x, y) = f(x, y) - (D - w_0^*(x, y)) \text{ при } x, y \in \Omega, \quad (2.1)$$

где  $w_1(x, y)$  – вертикальные перемещения верхней поверхности слоя,  $f(x, y)$  – функция, описывающая форму штампа,  $D$  – внедрение штампа в полупространство,  $w_0^*(x, y)$  – вертикальные перемещения нижней границы штампа относительно его некоторой удаленной точки,  $\Omega$  – область контакта. Свойства материала штампа и двуслойного основания определяются модулем Юнга  $E_i$  и коэффициентом Пуассона  $\nu_i$ , где значения индекса  $i = 0, 1, 2$  обозначают индентор, слой и полупространство соответственно.

Граничные условия для напряжений и перемещений:

$$\begin{aligned} z = 0 : \tau_{xz} = 0, \tau_{yx} = 0, \sigma_z = 0 \text{ при } x, y \notin \Omega \\ \tau_{xz} = 0, \tau_{yx} = 0, \sigma_z = -p(x, y), \text{ при } x, y \in \Omega \\ z = H : w^{(1)} = w^{(2)}, u_x^{(1)} = u_x^{(2)}, u_y^{(1)} = u_y^{(2)}, \\ \sigma_z^{(1)} = \sigma_z^{(2)}, \tau_{xz}^{(1)} = \tau_{xz}^{(2)}, \tau_{yz}^{(1)} = \tau_{yz}^{(2)}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Здесь  $\sigma_z, \tau_{xz}, \tau_{yx}$  – нормальные и касательные напряжения;  $w^{(i)}, u_x^{(i)}, u_y^{(i)}$  – нормальные и касательные перемещения, где  $i = 1$  – нижняя граница слоя,  $i = 2$  – граница полупространства;  $p(x, y)$  – контактное давление,  $H$  – толщина слоя.

Также имеет место уравнение равновесия:

$$Q = \iint_{\Omega} p(x, y) dx dy. \quad (2.3)$$

Требуется определить область контакта, распределение контактного давления и внедрение штампа.

Метод решения подобной задачи описан в [184], поэтому приведем его кратко. Выбирается прямоугольная область  $\Omega^* \supset \Omega$ , на которой строится сетка из  $n$  одинаковых квадратных элементов размером  $2a \times 2a$ . Зная зависимости вертикальных перемещений границ индентора и двуслойного основания от



равномерно распределенного давления внутри квадратного элемента поверхности, можно преобразовать уравнения (2.1), (2.3) в СЛАУ:

$$\begin{bmatrix} \begin{pmatrix} A_{1,1} + A_{1,1}^* & \cdots & A_{n,1} + A_{n,1}^* \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{1,n} + A_{1,n}^* & \cdots & A_{n,n} + A_{n,n}^* \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} \\ (s \quad \cdots \quad s) & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} p_1 \\ \vdots \\ p_n \\ D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_1 \\ \vdots \\ f_n \\ Q \end{bmatrix}. \quad (2.4)$$

Матрицы  $A$  и  $A^*$  являются матрицами коэффициентов влияния основания и штампа соответственно.

Коэффициенты матрицы  $A^*$  вычисляются с помощью известной формулы для перемещений границы упругого полупространства [155]:

$$A_{i,j}^* = -\frac{(1-\nu_0^2)}{\pi E_0} \iint_{\Omega_i} \frac{1}{\sqrt{(x_j - \xi)^2 + (y_j - \eta)^2}} d\xi d\eta. \quad (2.5)$$

Коэффициенты матрицы  $A$  получены с помощью метода, основанного на двойных интегральных преобразованиях Фурье:

$$A_{i,j} = -\frac{a(1+\nu_1)}{\pi E_1} \int_0^{\pi/2} \int_0^\infty \Delta(\gamma, \varphi, \lambda, \chi) \cos(x\gamma \cos(\varphi)/a) \cos(y\gamma \sin(\varphi)/a) d\gamma d\varphi, \quad (2.6)$$

где  $\gamma, \varphi$  – координаты в пространстве двойных преобразований Фурье;  $\lambda = H/a$ ,  $\Delta(\gamma, \varphi, \lambda, \chi)$  – громоздкая функция, определяемая аналитически.

С помощью итерационной процедуры, на каждом шаге которой решается система (2.4) и удовлетворяются условия контакта, находится неизвестная область контакта, распределение давления и внедрение.

При малых предельных нагрузках значительное влияние на результаты моделирования оказывает несовершенство формы штампа. Учет формы штампа осуществлялся на основании измерений, выполненных на оптическом профилометре.

Помимо учета формы штампа, также требуется специальным образом обрабатывать данные, получаемые с датчиков прибора. В начале процесса индентирования относительная погрешность значений, получаемых с датчиков

нагрузки и перемещения достаточно высока, поэтому не представляется возможным корректно определить момент начала контакта, что выражается в смещении графика вдоль оси внедрения на некоторую величину  $\Delta_D$ , которую необходимо найти. Кроме того, при индентировании образцов с большим модулем упругости, необходимо учитывать линейную податливость подвижных частей прибора  $C$ . Для определения линейной податливости системы проводились опыты на образце из кварцевого стекла с известным модулем упругости (72 ГПа) и коэффициентом Пуассона (0,17) в том же диапазоне нагрузок, что и исследуемый образец. Затем вычислялась теоретическая зависимость нагрузки от внедрения  $D_T(Q)$  с учетом реальной формы и упругих свойств индентора, а также известных параметров материала калибровочного образца. Далее с помощью метода наименьших квадратов определялись параметры  $C$  и  $\Delta_D$  при которых набор экспериментальных данных наилучшим образом приближается к теоретической кривой путем следующего преобразования:  $D^*(Q) = D(Q) + \Delta_D + Q \cdot C$ .

После определения линейной податливости  $C$ , осуществляется обработка данных, полученных на исследуемом образце. Сначала экспериментальная зависимость преобразуется с учетом линейной податливости:  $D^*(Q) = D(Q) + Q \cdot C$ . Затем, с помощью метода наименьших квадратов определяется параметр  $\Delta_D$ .

Для определения модуля упругости покрытия рассматривались данные из верхней половины диапазона нагрузки, где зависимость внедрения от нагрузки близка к линейной. Тангенс угла наклона  $K_T$  линейного участка теоретической кривой зависит от входных параметров задачи, среди которых только модуль упругости покрытия является неизвестной. Для его определения необходимо решить нелинейное уравнение:

$$K_T(f, E_0^*, E_1^*, E_2^*, H) = K_E, \quad (2.7)$$

где  $K_E$  – тангенс угла наклона линейного участка экспериментальной кривой. Данное уравнение можно разрешить относительно переменной  $E_1$  любым

численным методом решения нелинейных уравнений, выбрав в качестве начального приближения модуль упругости подложки  $E_2$ .

### 2.2.3 Методика конфокальной микроскопии

Для получения трехмерного изображения поверхности образцов использовался бесконтактный оптический профилометр S neox (Sensofar-Tech, Испания), представленный на рисунке 2.1, с моторизированным предметным столиком, который позволяет получать изображение поверхности больших площадей сшивкой нескольких кадров. Съемка осуществлялась в конфокальном режиме при помощи объектива с увеличением  $10\times$ . Оценка шероховатости поверхности проводилась в соответствии с ГОСТ Р ИСО 25178-2-2014 и ограничивалась рассмотрением трех параметров, в число которых вошли: среднеквадратичное значение высоты поверхности  $S_q$ , максимальная высота поверхности  $S_z$  и арифметическое среднее значение высоты поверхности  $S_a$ .



Рисунок 2.1 – Общий вид оптического профилометра

### 2.2.4 Методы трибологических испытаний

Трибологические испытания образцов двухслойных материалов проводились по двум методикам для установления влияния различных факторов на их характеристики трения. Первый метод предназначался для изучения влияния толщины покрытия с учетом фрикционного разогрева при различных скоростях скольжения. Особенностью второго является рассмотрение влияния старения в условиях конформного контакта при различных нагрузочно-скоростных

параметрах и внешней температуре.

**Испытания на трение по схеме шар – диск.** В первом случае на машине трения MFT-5000 (Rtec, США) был реализован режим однонаправленного скольжения шарика по поверхности кольцевых образцов. Стальной шарик (ШХ15, диаметр 10 мм) нагружался в зависимости от материала: 10 Н для объемного сверхвысокомолекулярного полиэтилена и 20 Н для относительно тонких и толстых покрытий. Меньшая нагрузка для объемного материала была выбрана для минимизации пластических деформаций при трении [185]. Радиус дорожки составлял 23 мм. В течение часа линейная скорость скольжения изменялась (все остальные параметры были одинаковыми) от 0,01 м/с до 1 м/с. Этот метод был основан на предыдущих экспериментах с вязкоупругими материалами: воспроизводимость результатов лучше, когда контактная пара не размыкается во время испытания [186, 187]. При каждой скорости продолжительность составляла 10 минут. В процессе тестов фиксировалась зависимость коэффициента трения от времени, а также температура, которая измерялась с помощью термопары (тип К, класс допуска  $\pm 1,5$  °С) от зоны контакта на расстоянии радиуса шарика и толщины стенки его держателя. Полученные значения коэффициента трения и температуры в зависимости от линейной скорости скольжения были получены путем усреднения результатов нескольких испытаний (не менее трех). Следует отметить, что метод испытаний основан на стандарте ASTM G99-23, который был разработан для испытаний покрытий. Износ не оценивался; проверялась только способность композита выдерживать нагрузку без пластических деформаций на макроуровне и без трещин. Отсутствие трещин и выступов по краям дорожки, характерных для пластического оттеснения материала, проверялось с помощью методов оптической микроскопии.

**Испытания на трение по схеме кольцо – диск.** Во втором случае трибологические испытания были проведены на лабораторном трибометре UMT-2 (Cetr, США) по кинематической схеме однонаправленного скольжения кольца по неподвижному диску вокруг их общей оси вращения [188]. Контактное взаимодействие осуществлялось торцевой поверхностью кольца по плоскости

диска диаметром 65 мм и толщиной 2 мм. В паре трения кольцом является исследуемый материал, стальной полированный диск ( $R_a \leq 0,04$  мкм, сталь 08X18H10) – контртелом. В процессе единичного теста с постоянными нагрузкой и скоростью образец вращался на установленные 10 оборотов, что соответствует пути трения 1,5 м. Для серии тестов задавалась нормальная нагрузка и варьировалась скорость скольжения: 0,1, 0,2, 0,4 и 0,6 м/с. Эксперимент состоял из серии тестов при значениях нормальной нагрузки: 50, 100, 200, 400 и 700 Н, что соответствует диапазону давлений от 0,05 до 0,7 МПа. Эксперименты проведены с трехкратным повторением при каждой заданной температуре в испытательной камере:  $-20$ , 24 (комнатная) и  $+60$  °С. В результате проведенных трибологических испытаний для образцов до и после климатического старения были получены зависимости коэффициента трения от времени теста при различных нагрузочно-скоростных параметрах в условиях отрицательной, комнатной и повышенной температурах.

### **2.2.5 Моделирование скольжения шара по двухслойному композиционному материалу с учетом фрикционного разогрева**

Для лучшего понимания результатов эксперимента была разработана численная модель контакта при скольжении [3]. Моделирование состоит из двух независимых задач. Первая из них – это контактная задача для упругой сферы, скользящей по вязкоупругому полупространству, покрытому относительно жестким покрытием. Вторая задача рассматривает установившийся процесс нагрева, происходящий из-за трения между двумя телами.

**Контактная задача.** Рассмотрим упругую сферу (индентор) радиусом  $R$ , скользящую с постоянной скоростью  $V$  по вязкоупругому полупространству, покрытому относительно твердым покрытием толщиной  $H$ . Сфера нагружена вертикальной силой  $Q$  и неизвестной тангенциальной силой  $Q_t$ . Модуль упругости и коэффициент Пуассона рассматриваемых материалов равны  $E_{(i)}$  и  $\nu_{(i)}$  соответственно, где индекс  $i = 0$  указан для индентора,  $i = 1$  – для покрытия и  $i = 2$

– для полупространства. Предполагается, что  $E_1 \gg E_2$ .

Вязкоупругие свойства материала полупространства можно выразить, заменив модуль упругости в законе Гука интегральным оператором Вольтерра  $\hat{A}$ :

$$\hat{A}(\sigma(t)) = \frac{1}{E_2} \left[ \sigma(t) + \int_{-\infty}^t \sigma(\tau) K(t-\tau) d\tau \right], \quad K(t) = \sum_{i=1}^N k_i e^{-\frac{t}{\mu_i}}, \quad (2.8)$$

где  $\sigma(t)$  – функция, зависящая от времени,  $1/k_i$  и  $\mu_i$  – временные спектры релаксации и замедления соответственно.

В решении используется движущаяся Декартова система координат. Его плоскость  $XU$  соответствует недеформированной верхней поверхности слоя, ось  $OZ$  является осью симметрии индентора, а ось  $OX$  направлена в одну сторону с вектором скольжения.

Граничные условия на верхней поверхности слоя ( $z = 0$ ):

$$\begin{aligned} w(x, y) &= f(x, y) + D, \quad (x, y) \in \Omega \\ \sigma_z &= 0, \quad (x, y) \notin \Omega \\ \tau_{xz} &= 0, \quad \tau_{yz} = 0. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Здесь  $w$  – нормальное смещение верхней поверхности слоя;  $f$  – функция, определяющая форму индентора;  $\sigma_z$  и  $\tau_{xz}$ ,  $\tau_{yz}$  – нормальные и касательные напряжения;  $\Omega$  – площадь контакта;  $D$  – глубина вдавливания. Для упрощения мы не учитываем касательные напряжения в контакте, считая, что они незначительно изменяют нормальное распределение давления.

Условия на границе раздела слой-подложка ( $z = H$ ) следующие:

$$w^{(1)} = w^{(2)}, \quad u_x^{(1)} = u_x^{(2)}, \quad u_y^{(1)} = u_y^{(2)}. \quad (2.10)$$

Здесь  $u_x$  и  $u_y$  – тангенциальные перемещения.

Условие равновесия в направлении  $OZ$  рассматривается в следующем виде:

$$Q = \iint_{\Omega} P(x, y) dx dy. \quad (2.11)$$

Контактная задача решается методом граничных элементов. На площади, превышающей зону контакта, строится прямоугольная сетка. Используя кусочно-постоянную аппроксимацию, строится линейная система уравнений, основанная на

граничных условиях (2.9) и условии равновесия (2.11). Коэффициенты влияния, связанные с нормальным смещением полупространства с покрытием, получены с использованием двойного интегрального преобразования Фурье (FT):

$$\kappa_i^j = -\frac{1}{G^{(1)}} \int_0^{\pi/2} \int_0^\infty \Delta(\lambda, \varphi, \gamma, \chi) \cdot \cos(y_{ij} \gamma \sin(\varphi)) \cdot \left[ \cos(x_{ij} \gamma \cos(\varphi)) + \sum_l^N k_l \omega_l \frac{\omega_l V \gamma \cos(\varphi) \sin(x_{ij} \gamma \cos(\varphi)) + \cos(x_{ij} \gamma \cos(\varphi))}{1 + (V \omega_l \gamma \cos(\varphi))^2} \right] d\varphi d\gamma, \quad (2.12)$$

где  $\varphi, \gamma$  – координаты в пространстве FT;  $\chi = E_1(1 + \nu_2)/E_2(1 + \nu_1)$ ;  $\Delta$  – очень громоздкое выражение, полученное в [189] и линейно зависящее от давления в FT измерении. Вывод коэффициентов влияния и решение упомянутой линейной системы уравнений подробно рассмотрены в [190]. В результате вычисляются распределение контактного давления  $P_i$  и глубина вдавливания  $D$ .

**Тепловая задача.** Когда задача о контакте решена, можно рассчитать нагрев, происходящий из-за трения как в шарике, так и в образце полимера. Процесс нагрева считается стационарным. Это приводит нас к следующим уравнениям для покрытия ( $i = 1$ ) и полупространства ( $i = 2$ ):

$$\Delta T^{(i)} = 0, \quad i = 1, 2. \quad (2.13)$$

Мы применим алгоритм DC-FFT [191], используя ту же сетку, что и в контактной задаче выше, для расчета температуры. Сначала необходимо получить функцию частотной характеристики в пространстве двух FT.

Каждый  $i$  элемент сетки в зоне контакта  $\Omega$  подвергается постоянному воздействию силы трения, движущейся со скоростью  $V$  и, следовательно, генерирующей удельную мощность тепловыделения при трении:

$$q_i = \mu V P_i. \quad (2.14)$$

Будем считать, что  $\alpha < 1$  – это та часть теплового потока, которая поглощается образцом, а  $(1 - \alpha)$  – шариком. На данный момент  $\alpha$  неизвестно и будет найдено позже.

Для прямоугольного элемента на поверхности со сторонами  $2a$  и  $2b$  тепловой поток выражается в следующем виде ( $z = 0$ ):

$$\left. \frac{\partial T^{(1)}}{\partial z} \right|_{z=0} = \begin{cases} -q(x, y) / \lambda^{(1)} & |x| < a \wedge |y| < b \\ 0 & |x| > a \vee |y| > b \end{cases}. \quad (2.15)$$

На интерфейсе ( $z = H$ ):

$$\lambda^{(1)} \left. \frac{\partial T^{(1)}}{\partial z} \right|_{z=H} = \lambda^{(2)} \left. \frac{\partial T^{(2)}}{\partial z} \right|_{z=H}, \quad T^{(1)}(x, y, H) = T^{(2)}(x, y, H), \quad (2.16)$$

где  $\lambda_i$ ,  $i = 1, 2$  – коэффициент теплопроводности.

Применяя двойное интегральное преобразование Фурье к температуре  $T$ , уравнение (2.13) можно свести к следующему виду:

$$\frac{\partial^2 \tilde{T}^{(i)}}{\partial z^2} - \gamma^2 \tilde{T}^{(i)} = 0 \quad (\gamma^2 = \varphi^2 + \beta^2), \quad (2.17)$$

где  $\tilde{T}^{(i)}(\varphi, \beta, z)$  – преобразованная температура;  $\varphi, \beta$  – координаты в ФТ. Граничные условия (2.15, 2.16) после преобразования являются следующими:

$$\left. \frac{\partial \tilde{T}^{(1)}}{\partial z} \right|_{z=0} = -\frac{\tilde{q}}{\lambda^{(1)}}, \quad \left. \frac{\partial \tilde{T}^{(1)}}{\partial z} \right|_{z=H} = \left. \frac{\partial \tilde{T}^{(2)}}{\partial z} \right|_{z=H}, \quad (2.18)$$

$$\tilde{T}^{(1)}(\varphi, \beta, H) = \tilde{T}^{(2)}(\varphi, \beta, H), \quad \tilde{q} = \frac{q}{\pi^2} \frac{\sin(a\varphi) \sin(b\beta)}{\varphi\beta}.$$

Общее решение уравнения (2.17) представлено в виде [192]:

$$\tilde{T}^{(i)}(\gamma, z) = A^{(i)}(\gamma) e^{-\gamma z} + B^{(i)}(\gamma) e^{\gamma z} \quad (2.19)$$

Используя граничные условия (2.15, 2.16), мы имеем  $A^{(i)}$  и  $B^{(i)}$ :

$$A^{(1)} = \tilde{q} \frac{1}{\gamma(1 + \omega e^{-2\gamma H})}, \quad B^{(1)} = \tilde{q} \frac{-\omega e^{-2\gamma H}}{\beta(1 + \omega e^{-2\gamma H})}, \quad (2.20)$$

$$A^{(2)} = \tilde{q} \frac{1 + \omega}{\beta(1 + \omega e^{-2\gamma H})}, \quad B^{(2)} = 0, \quad \omega = \frac{\lambda^{(2)} - \lambda^{(1)}}{\lambda^{(2)} + \lambda^{(1)}}.$$

Используя выражение (2.19) вместе с (2.20), мы получаем функцию частотной характеристики и затем используем ее в алгоритме DC-FFT [191] для расчета распределения температуры на любой глубине  $z$  в зависимости от применяемого  $\alpha q_i$ . Чтобы найти неизвестный коэффициент  $\alpha$ , мы рассматриваем только один загруженный элемент сетки. Зная коэффициенты теплопроводности



контактирующих тел, можно рассчитать температуру поверхности элемента для индентора  $T_I$  и образца  $T_S$  в зависимости от  $\alpha$ , которая затем вычисляется численно из следующего нелинейного уравнения:

$$T_I(\alpha) - T_S(\alpha) = 0, \quad |\alpha| < 1. \quad (2.21)$$

Входные и выходные параметры модели сведены в таблицу 2.2.

Таблица 2.2 – Параметры, используемые в модели

Параметр	Обозначение	Определение	Значение
Входной	$Q$ , Н	Нормальная нагрузка	10; 20
	$R$ , м	Радиус индентора	0,005
	$E^{(0)}$ , МПа	Модуль Юнга индентора	210 000
	$\nu^{(0)}$	Коэффициент Пуассона индентора	0,3
	$E^{(1)}$ , МПа	Модуль Юнга покрытия	1000
	$\nu^{(1)}$	Коэффициент Пуассона покрытия	0,35
	$E^{(2)}$ , МПа	Модуль Юнга подложки	13,8
	$\nu^{(2)}$	Коэффициент Пуассона подложки	0,45
	$\mu_i$ , с	Спектр времени замедления	0,13
	$1/k_i$ , с	Спектр времени релаксации	1/40,14
	$H$ , м	Толщина покрытия	0,0003; 0,0006
	$\lambda^{(0)}$ , Вт/(м·К)	Коэффициент теплопроводности индентора	50
	$\lambda^{(1)}$ , Вт/(м·К)	Коэффициент теплопроводности покрытия	0,4
	$\lambda^{(2)}$ , Вт/(м·К)	Коэффициент теплопроводности подложки	0,15
	$\mu$	Коэффициент трения	из эксперимента
	$V$ , м/с	Скорость скольжения	из эксперимента
Выходной	$P(x,y)$ , Па	Распределение контактного давления	
	$D$ , м	Глубина вдавливания индентора	
	$\mu^{(d)}$	Деформационная составляющая коэффициента трения	
	$\mu^{(a)}$	Адгезионная составляющая коэффициента трения	
	$T(x,y,z)$ , °С	Температура	

Теплопроводность СВМПЭ взята из [185, 193], а упругие свойства были получены в результате индентирования по методике из главы 2.2.2. Определение характеристик резины проводилось с помощью нанодинамического механического анализа [3].

## 2.3 Результаты исследования

### 2.3.1 Влияние скорости скольжения и фрикционного разогрева на трение двухслойного материала в зависимости от толщины покрытия

Фактическая толщина покрытий была определена по оптическим изображениям поперечных сечений образцов, представленных на рисунке 2.2.

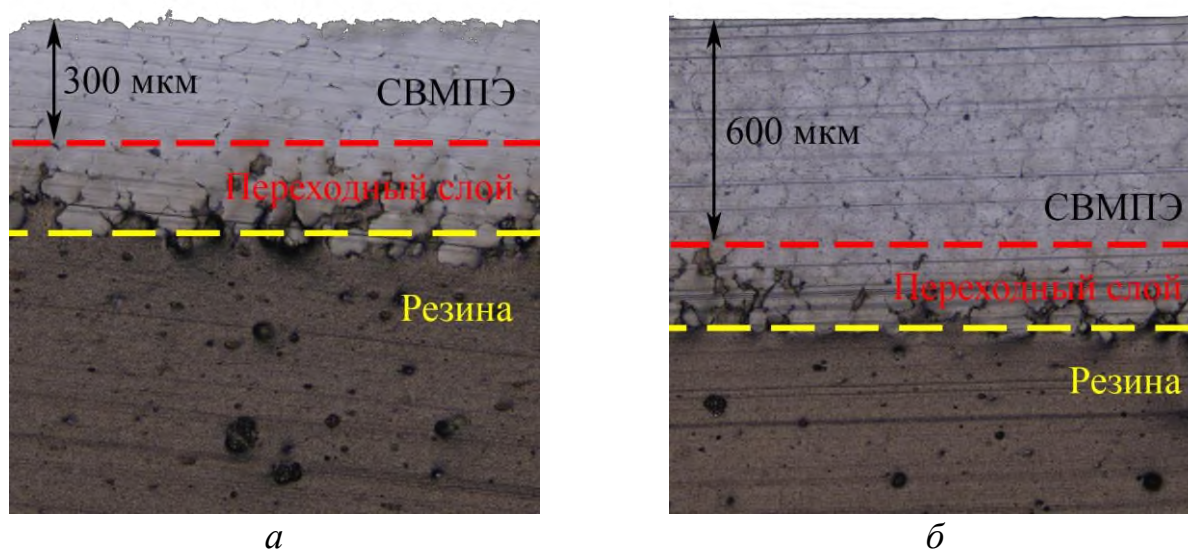


Рисунок 2.2 – Оптические изображения поперечного сечения образцов двухслойных материалов с толщиной покрытия 300 (а) и 600 мкм (б)

Дорожки трения, образовавшиеся в ходе полного цикла испытаний на трение, показаны на рисунке 2.3. Эксперимент проведен по схеме трения стального шарика по поверхности кольцевых образцов в соответствии с методикой из главы 2.2.4.

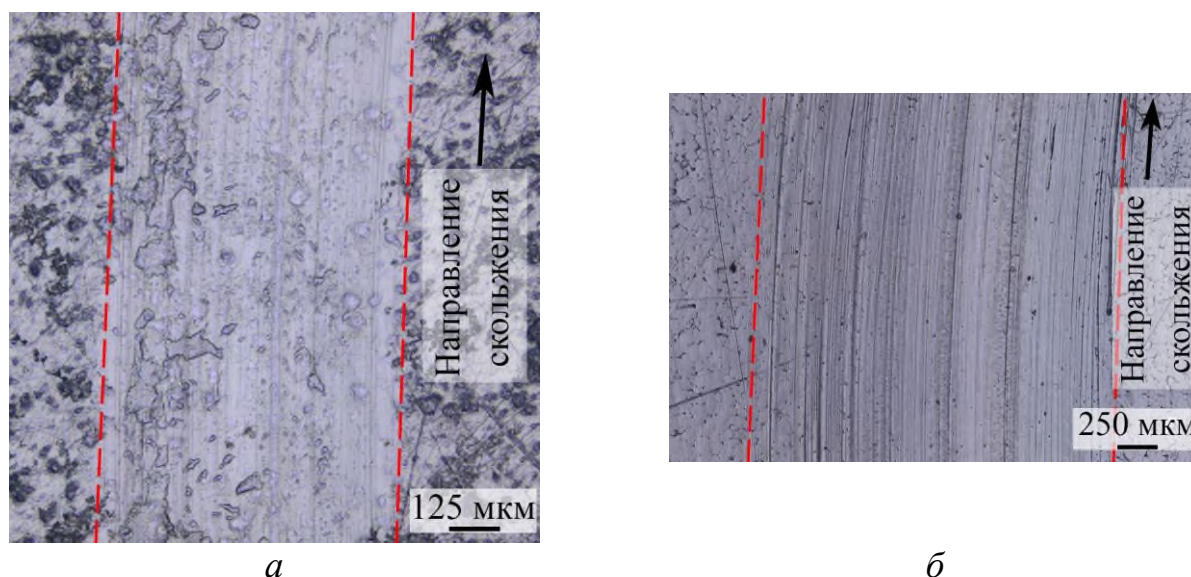


Рисунок 2.3 – Оптические изображения дорожек трения для объемного СВМПЭ (а) и композита с толщиной покрытия 600 мкм (б)

Дорожка трения на поверхности покрытия шире, чем на объемном СВМПЭ, что объясняется значительно более высокой интегральной податливостью композита. Структура поверхности СВМПЭ и покрытия отличается из-за различий в технологии формирования. За исключением следов абразивного воздействия вдоль направления трения, изменения на поверхности более заметны на образце объемного СВМПЭ. Это связано с более высоким контактным давлением.

Температура и коэффициент трения зависят от скорости скольжения, что показано на рисунке 2.4. Следует отметить, что сила трения в случае объемного СВМПЭ не включает в себя деформационную составляющую.

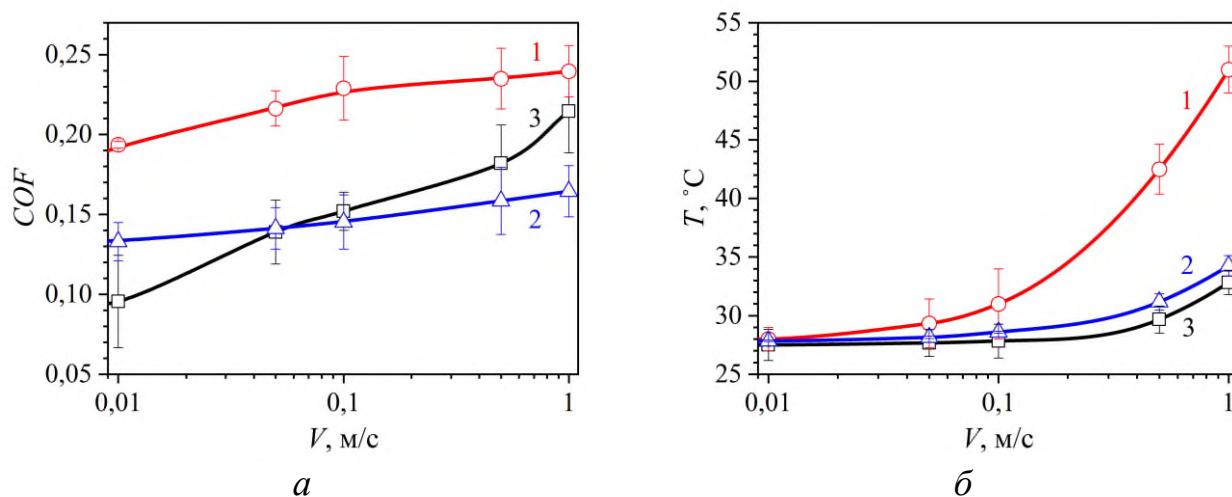


Рисунок 2.4 – Зависимость коэффициента трения  $COF$  (а) и температуры  $T$  (б) от скорости скольжения  $V$  для  $H = 300$  мкм (1),  $H = 600$  мкм (2) и объемного СВМПЭ (3)

Ранее было изучено трение в аналогичной резине без покрытия [187], где коэффициент трения находился в диапазоне 0,4–1,1 в зависимости от параметров нагрузки и скорости. Так как температура измерялась на некотором расстоянии от пятна контакта, то она позволяет только качественно оценить влияние скорости на тепловой поток, поступающий в шар и вызываемый нагревом от трения. Для анализа механизмов трения необходимо рассмотреть результаты моделирования контакта при скольжении. На рисунке 2.5 показаны зависимости площади контакта и максимального контактного давления от скорости для двух значений толщины покрытия.

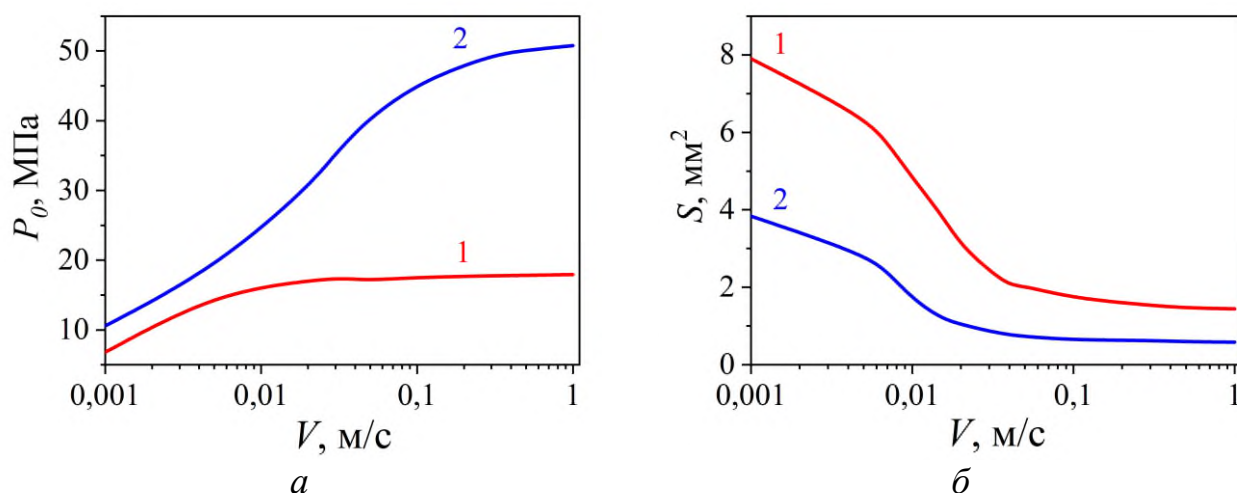


Рисунок 2.5 – Максимальное контактное давление  $P_0$  (а) и площадь контакта  $S$  (б) в зависимости от скорости скольжения  $V$  для  $H = 300 \mu\text{м}$  (1) и  $H = 600 \mu\text{м}$  (2)

Эффект всплывтия, характерный для скольжения по поверхности вязкоупругих тел, выражается в уменьшении площади контакта и увеличении контактного давления. С увеличением скорости эти параметры стремятся к постоянному значению из-за мгновенного модуля упругости вязкоупругого материала. Чем толще покрытие, тем ниже интегральная податливость системы «покрытие–основание» и выше максимальное давление. Эти параметры напрямую связаны с адгезионной составляющей силы трения. Чем больше площадь контакта, тем выше адгезия [194], поэтому при более тонком покрытии адгезионное трение должно быть более заметным.

Коэффициент трения, обусловленный потерями на гистерезис в резине, также зависит от скорости и толщины покрытия (рисунок 2.6).

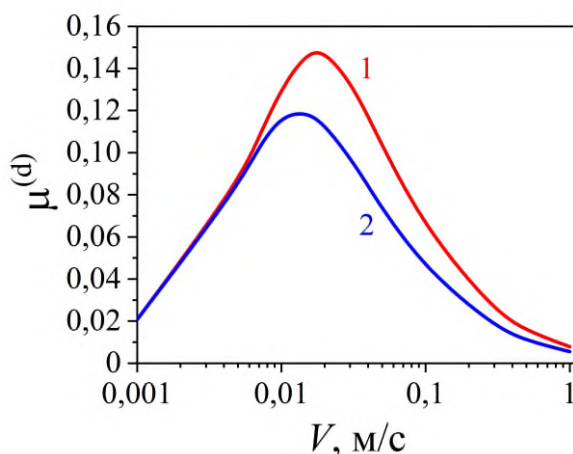


Рисунок 2.6 – Деформационная составляющая силы трения  $\mu^{(d)}$  в зависимости от скорости скольжения  $V$  для  $H = 300$  мкм (1) и  $H = 600$  мкм (2)

Как было показано ранее [195, 196], для слабо сжимаемых материалов влияние адгезионного трения на деформационное трение незначительно. Как и ожидалось, потери на гистерезис больше для более тонкого покрытия, особенно при скоростях, при которых вязкоупругие свойства подложки максимальны. Вычитание деформационной составляющей силы трения из общей силы трения, зафиксированной в ходе эксперимента, позволяет проанализировать адгезионную составляющую (рисунок 2.7).

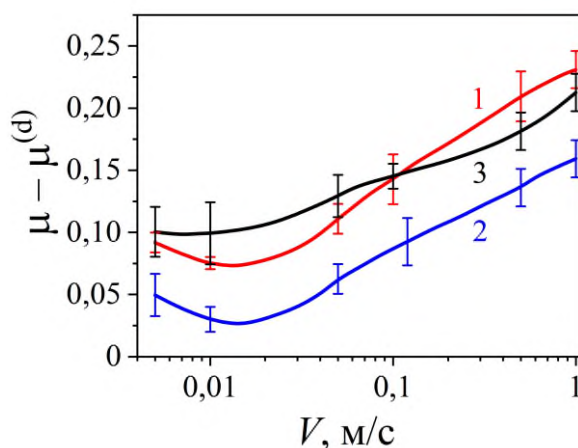


Рисунок 2.7 – Разница между коэффициентом трения  $\mu$ , полученным в ходе эксперимента, и деформационной составляющей коэффициента трения  $\mu^{(d)}$ , полученной в результате моделирования в зависимости от скорости скольжения  $V$  для  $H = 300$  мкм (1),  $H = 600$  мкм (2) и объемного СВМПЭ (3)



Для образцов с покрытиями при низких скоростях влияние нагрева трением незначительно, в то время как влияние всплывтия (уменьшение площади контакта и адгезии) вполне очевидно. При увеличении скорости нагрев приводит к увеличению поверхностной энергии полимера и, следовательно, к увеличению адгезии.

Результаты решения тепловой задачи показаны на рисунке 2.8.

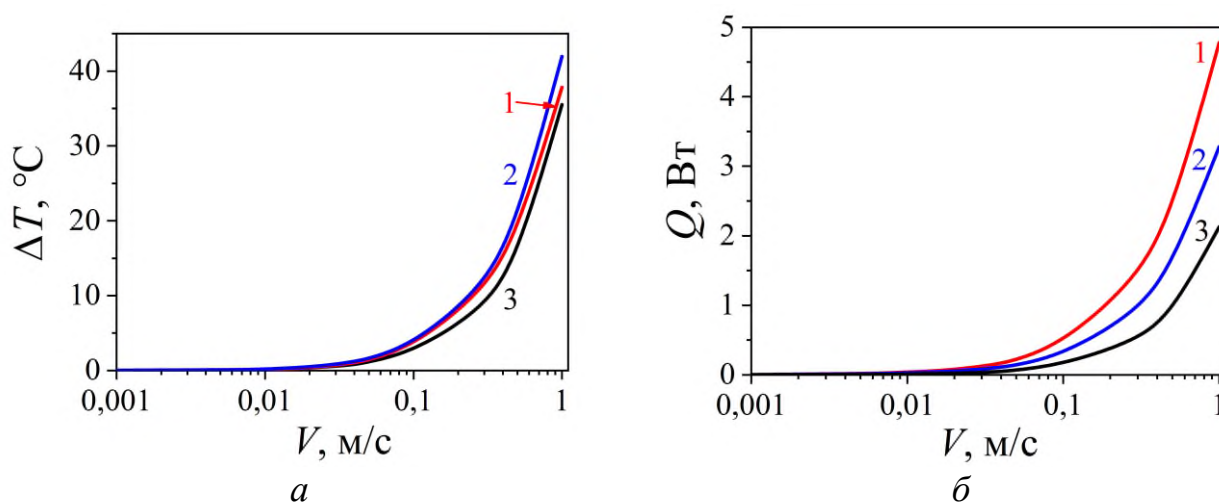


Рисунок 2.8 – (а) Среднее повышение температуры в зоне контакта  $\Delta T$  и (б) тепловой поток  $Q$  в зависимости от скорости скольжения  $V$  для  $H = 300$  мкм (1),  $H = 600$  мкм (2) и объемного СВМПЭ (3)

Средняя температура в зоне контакта примерно одинакова для всех трех рассматриваемых типов образцов (рисунок 2.8, а). Из-за меньшей площади контакта температура объемного СВМПЭ немного выше, но в целом это объясняет примерно одинаковое поведение кривых на рисунке 2.7. Разница в кривых, полученных для образцов с покрытиями, объясняется разницей в площади контакта. Пластическая деформация на микроуровне также влияет на общую силу трения, и чем выше давление контакта, тем она больше. Разница в топографии поверхности покрытия и чистого СВМПЭ также влияет на адгезию полимера. Кривые теплового потока в шар в зависимости от скорости показаны на рисунке 2.8, б. Относительное положение кривых совпадает с результатами на рисунке 2.4,

б, хотя эксперименты с толстым покрытием и объемным СВМПЭ показывают схожие результаты. Наименьший поток при контакте с объемным СВМПЭ объясняется вдвое меньшей нагрузкой.

### **2.3.2 Влияние старения на характеристики трения двухслойного материала в зависимости от скорости, нагрузки и температуры**

В [4] было исследовано влияние климатического старения на свойства резины и СВМПЭ. Старение в климатических условиях, происходящее с учетом воздействия солнечной радиации, температуры окружающей среды, влажности воздуха и других факторов, показало, что СВМПЭ после 6 месяцев экспозиции хрупко разрушается в связи с переходом процессов старения в стадию фотоллиза. Демпфирующие и прочностные свойства поверхностных слоев резины также существенно снижаются. Без противостарителей ни резина, ни СВМПЭ не пригодны для длительной эксплуатации в узлах, подверженных прямому воздействию ультрафиолета. Однако в узлах трения, защищенных от солнечной радиации, эти материалы могут быть использованы. Для подтверждения этому был проведен анализ влияния термического старения на свойства двухслойного материала для покрытия толщиной 600 мкм.

На ИК-спектрах слоя СВМПЭ новых полос поглощения не зафиксировано (рисунок 2.9). Спектры до и после старения практически идентичны, т.е. продукты старения (альдегиды, кетоны) в большом количестве на поверхности материала еще не накоплены.



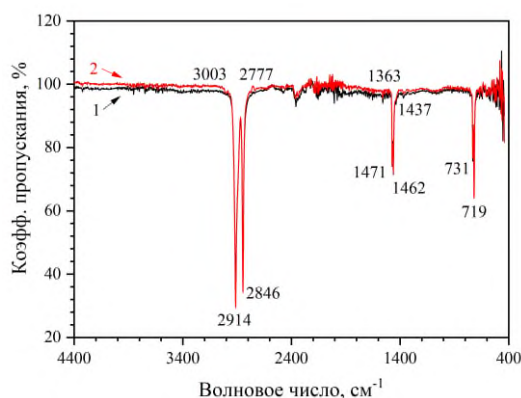
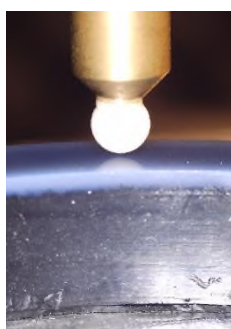
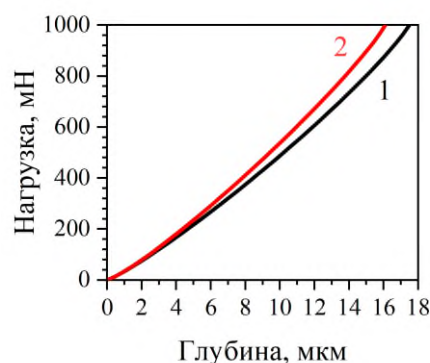


Рисунок 2.9 – ИК-спектры поверхности двухслойных образцов (со стороны слоя СВМПЭ) до (1) и после (2) термического старения

В то же время результаты исследования свойств резиновой подложки методом наноДМА [3] показали, что длительный модуль упругости после старения несколько выше (15,2 МПа по сравнению с начальным значением 13,8 МПа). Времена релаксации и последействия для резины практически не меняются. Индентирование двухслойных образцов с целью определения модуля Юнга слоя СВМПЭ проводилось при комнатной температуре с учетом изменения свойств подложки (рисунок 2.10). Получено, что исходный образец имеет слой с жесткостью 1,09 ГПа, что хорошо коррелирует с результатами индентирования торцевых срезов в [3]. Состаренный СВМПЭ характеризуется жесткостью, увеличившейся до 1,23 ГПа.



*a*



*б*

Рисунок 2.10 – (а) Фото индентор – образец и (б) экспериментальные зависимости нагрузки от глубины вдавливания в процессе разгрузки для образца до (1) и после (2) термического старения

Зависимости коэффициента трения от нагрузки и скорости скольжения представлены на рисунке 2.11 для трех различных температур.

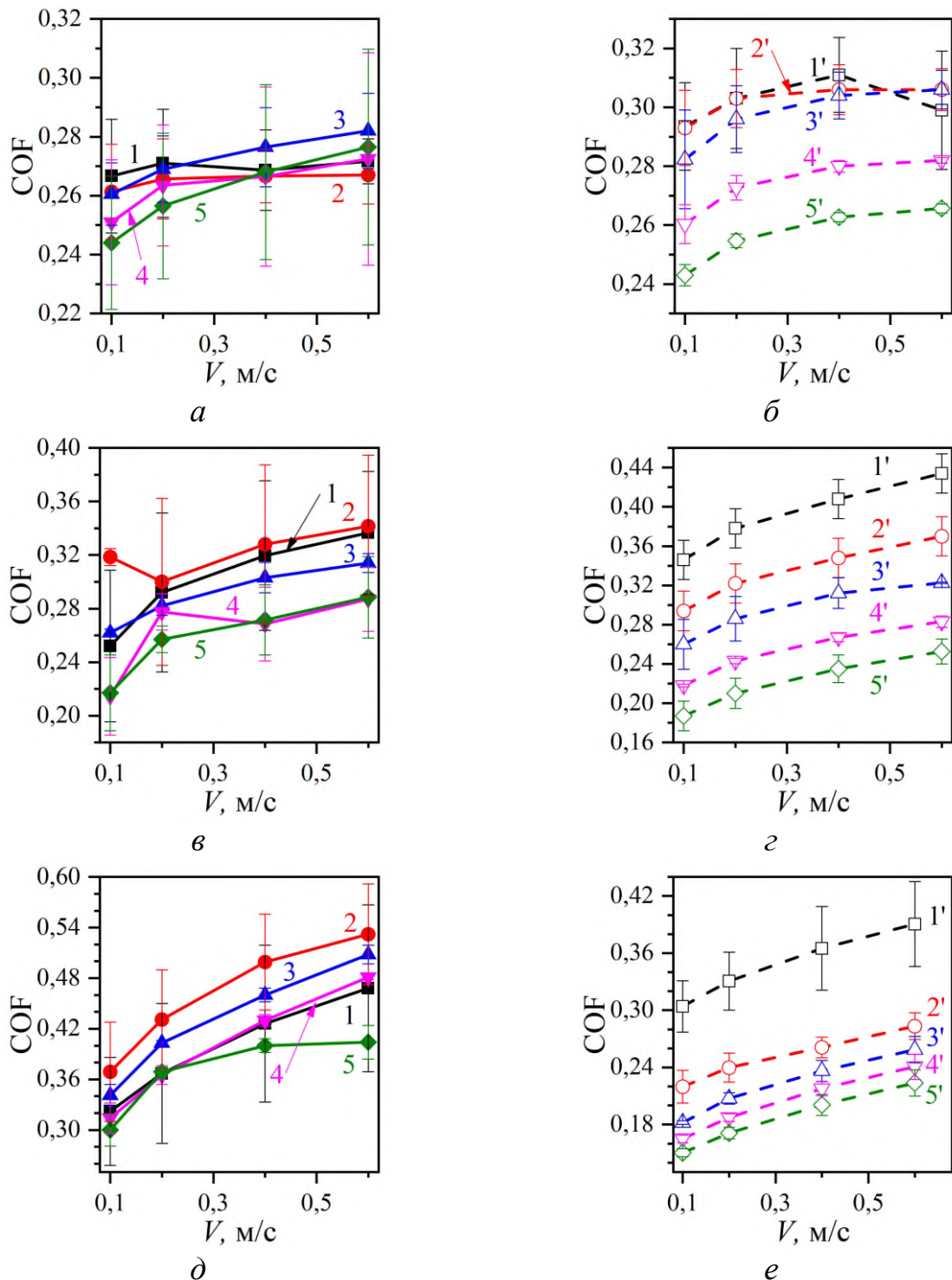


Рисунок 2.11 – Зависимость коэффициента трения COF от скорости скольжения  $V$  для образцов до термического старения ( $a, в, д$ ) и после ( $б, г, е$ ) при температуре испытания  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $a, б$ ), комнатной ( $в, г$ ),  $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $д, е$ ) и нагрузке 50 Н ( $1, 1'$ ), 100 Н ( $2, 2'$ ), 200 Н ( $3, 3'$ ), 400 Н ( $4, 4'$ ) и 700 Н ( $5, 5'$ )

Первое, на что следует обратить внимание, это увеличение диапазона изменения коэффициента трения с ростом температуры. При температуре  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  он варьируется в пределах 0,1 (рисунок 2.11, *а, б*), а при повышенной температуре ( $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) – в пределах 0,4 (рисунок 2.11, *д, е*). Повышение температуры приводит к комплексному изменению свойств материала. Уменьшается жесткость полимеров, растет поверхностная энергия. Поверхность не является идеально ровной (рисунок 2.12), поэтому фактор несплошности контакта также влияет на фрикционное взаимодействие.

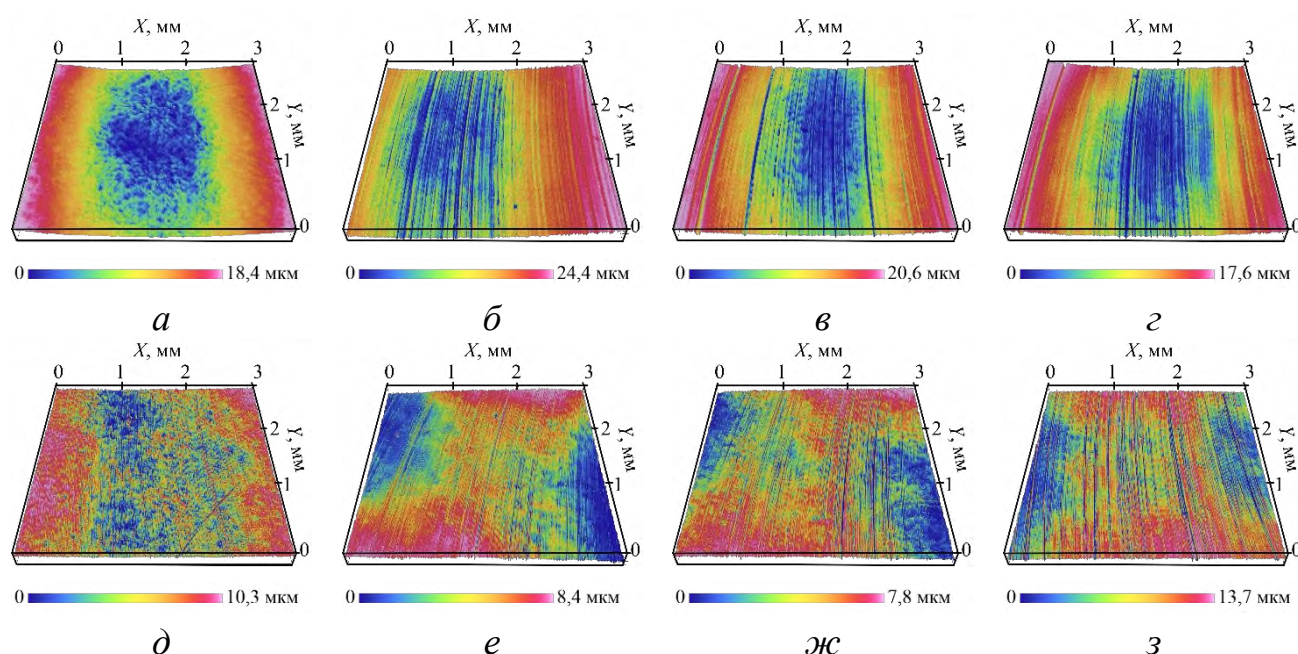


Рисунок 2.12 – Топография поверхности образцов до (*а–г*) и после (*д–з*) термического старения до испытаний (*а, д*) и после испытаний при температуре  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (*б, е*), комнатной (*в, ж*) и  $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$  (*г, з*)

В условиях номинально конформного контакта дискретность тем больше, чем меньше нагрузка и температура. Таким образом, наиболее насыщенный контакт реализуется для кривых 3 и 5 на рисунке 2.11, *д*. В этом случае сила трения определяется, в основном, адгезионной составляющей. Можно отметить, что коэффициент трения состаренных образцов значительно меньше, из чего можно сделать вывод об уменьшении поверхностной энергии СВМПЭ при термическом

старении. В обычных условиях упругого контакта шероховатость уменьшает силы адгезии между поверхностями за счет дискретности контакта, поскольку силы адгезии зависят от площади фактического контакта [121]. Это справедливо в том случае, если контакт далек от насыщенного, то есть пятна контакта под неровностями не сливаются. Эксперименты, проведенные на полимерных материалах [122, 197], показали, что при постепенном увеличении шероховатости силы адгезии и адгезионного трения сначала возрастают по сравнению со случаем гладкой поверхности, и только потом убывают. Решение контактной задачи для индентора и полупространства с нанесенной на одну из поверхностей небольшой волнистостью, когда область контакта остается односвязной, было получено аналитически [123]. Установлено, что в условиях сплошного контакта нанесение рельефа увеличивает эффективные адгезионные свойства поверхности, а также величину адгезионного гистерезиса [124], которая коррелирует с величиной адгезионной силы трения. Этими соображениями можно объяснить то обстоятельство, что кривые 3 и 3' (при нагрузке 200 Н) лежат выше кривых 5 и 5' (700 Н) при температуре испытаний +60 °С (рисунок 2.11, д, е).

Сочетание факторов дискретности контакта, обеспечивающей деформационную составляющую силы трения за счет реологических свойств резиновой подложки, и адгезии можно проанализировать исходя из результатов, приведенных на рисунке 2.11, в, г. Разницу между кривыми 1 и 1', полученными для нагрузки 50 Н, можно объяснить тем обстоятельством, что дискретность контакта и, следовательно, деформационная составляющая силы трения, выше для более жесткого полимерного композита. Кривые 3 и 3' практически совпадают, вероятно, из-за того, что уменьшение поверхностной энергии материала покрытия (и адгезионной составляющей силы трения) компенсирует увеличение деформационной составляющей. Разница между кривыми 5 и 5', полученными для максимальной нагрузки, демонстрирует преобладание адгезионной составляющей.

Полномасштабных экспериментов по оценке влияния термического старения на износостойкость не проводилось. Тем не менее, косвенную оценку можно сделать, проанализировав изменение параметров шероховатости исходного и

состаренного образцов в процессе трения при различной температуре (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Параметры шероховатости материалов до и после термического старения

Температура испытания, °С	Параметры шероховатости, мкм					
	$S_a$		$S_q$		$S_z$	
	Исходный	После старения	Исходный	После старения	Исходный	После старения
до теста	0,26	0,29	0,34	0,38	5,4	7,2
24 (комнатная)	0,61	0,29	0,9	0,39	10,4	5,2
–20	0,73	0,26	0,96	0,35	12,2	5,1
+60	0,54	0,41	0,77	0,58	10,9	9,6

Поверхность исходного образца до и после фрикционных испытаний заметно различается по основным параметрам шероховатости для всех температурных режимов. Состаренный образец характеризуется стабильными показателями при минусовой и комнатной температурах. Параметры шероховатости существенно увеличиваются только в результате фрикционного взаимодействия при повышенной температуре.

## 2.4 Выводы по главе 2

Сочетание двух полимеров разных типов позволяет получить демпфирующий материал с поверхностной модификацией, обеспечивающей антифрикционные свойства.

Коэффициент трения для композитного полимера изменяется от 0,1 до 0,22, что существенно меньше, чем у резины (0,4–1,1). Недостатком сверхвысокомолекулярного полиэтилена является низкая точка текучести, которая в сочетании с высоким (для полимеров) модулем Юнга приводит к развитию пластической деформации. Сочетание тонких слоев сверхвысокомолекулярного полиэтилена с резиной приводит к снижению контактных и внутренних

напряжений, что позволяет избежать проявления пластичности.

Результаты экспериментов (сухое трение) и моделирования показывают, что коэффициент трения зависит от толщины покрытия и скорости скольжения. В то же время, чем толще покрытие, тем ниже демпфирующая способность материала. Это означает, что для конкретных узлов трения и условий нагрузки существует оптимальная толщина покрытия, обеспечивающая сочетание демпфирующих и антифрикционных свойств.

Испытания на ускоренное старение и теплостойкость, проведенные для полимерного композита резина БНКС – СВМПЭ, показали, что в отсутствии солнечного излучения и озона композит сохраняет свои основные свойства и структуру.

В результате термического старения происходит увеличение жесткости как резины, так и СВМПЭ (при сохранении реологических свойств резины), и незначительное снижение относительного удлинения материалов. Максимальный коэффициент трения, зафиксированный для состаренных образцов, на 15 % ниже, чем для исходных.

Таким образом, в узлах трения, защищенных от излучения, данный композит может быть использован в условиях значительного перепада температур.

### Глава 3. Исследование вязкоупругих свойств модифицированных полиуретанов в зависимости от температуры на основе метода индентирования

#### 3.1 Материалы и технология изготовления

В рамках этой главы работы были исследованы образцы полиуретана с наполнителями и карбонизированным слоем. В таблице 3.1 перечислены изучаемые материалы, обозначенные в зависимости от их объемной и поверхностной модификаций. Как видно, для первой группы образцов поверхностная обработка не проводилась. Особенности рецептуры, технологии получения и ионно-плазменной обработки поверхности приводятся ниже.

Таблица 3.1 – Исследуемые материалы

Обозначение	Наполнитель / Массовая доля, %	Параметры модификации поверхности
1-И	без наполнителя	без обработки
1-Н	углеродные нанотрубки, 5 %	
1-Ф	фуллерены C <sub>60</sub> , 2 %	
2-И	без наполнителя	энергия ионов 20 кэВ, флюенс* 10 <sup>16</sup> ион/см <sup>2</sup>
2-Н	углеродные нанотрубки, 5 %	
2-Ф	фуллерены C <sub>60</sub> , 2 %	
* количество ионов на единицу поверхности за все время обработки материала.		

Полиуретан синтезировался по рецептуре, в которую входят следующие компоненты:

1. Преполимер – форполимер уретановый ЭП СКУ ПТ-74 (ООО «Производство «Эластопласт») на основе простого полиэфира (Mitsubishi Chemical Co.) и толуилендиизоцианата (Bayer International C.A.);
2. Отвердитель МОКА (3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан) – торговая марка аминного отвердителя, представляющего собой продукт конденсации ортохлоранилина с формальдегидом;

3. Полифурит – простой полиэфир на основе тетрагидрофурана с молекулярной массой равной 1000 г/моль;
4. Воранол RA 640 – высокофункциональный полиэфир со средней молекулярной массой 350 г/моль.

Готовая смесь отвердителя (далее отвердитель) состоит из 13,2 % отвердителя МОКА, 84,7 % полифурита и 2,1 % Воранола RA 640.

Полиуретан был изготовлен по растворной технологии, которая позволяет получать тонкостенные изделия сложной формы [198]. Аналогичный материал, изготовленный по распространенной литьевой технологии, получается менее эластичным и немного более жестким. Растворная технология синтеза полиуретана включает несколько стадий. На первом этапе форполимер и отвердитель нагреваются до 80 °С. Первый компонент вакуумируется до исчезновения пузырьков, второй – перемешивается. Далее отвердитель добавляется в форполимер в пропорции по массе 100:47,7 (форполимер – отвердитель), смесь перемешивается и вакуумируется при 80 °С в течении 3–5 минут. После смешения полученный раствор охлаждается до температуры кипения растворителя и выдерживается до гель-состояния, после чего в него добавляется растворитель и тщательно перемешивается. На следующем этапе реакционная смесь выдерживается на воздухе при комнатной температуре в течение 2–3 часов до испарения растворителя. Окончательное отверждение изделия происходит при 110 °С в течении 12–18 часов. Для достижения оптимального комплекса свойств изделие дополнительно в течение недели выдерживается при комнатной температуре в месте без доступа света.

На определенной стадии изготовления по растворной технологии возможно добавить нанонаполнитель в объем. В качестве первого варианта нанонаполнителя использована смесь одностенных и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ-1, Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН). Углеродные нанотрубки представляют собой свернутые в цилиндры листы графена, которые могут быть однослойными или многослойными, если входит несколько свернутых в трубку графеновых плоскостей. Вторым вариантом модификатора являются фуллерены



(C<sub>60</sub>, ООО «Научно-производственная компания «НеоТекПродакт»). Молекулы фуллеренов представляют собой пустые замкнутые многогранники, оболочка которых образована пяти- и шестиугольниками, состоящими из атомов углерода. Модификация C<sub>60</sub> является наиболее стабильной и доступной, является продуктом конденсации паров графита, образующихся под действием лазерного импульса в атмосфере гелия. Выбор в качестве углеродных наполнителей нанотрубок и фуллеренов обусловлен их потенциальной возможностью улучшить эксплуатационные свойства (как минимум прочность и термическую стабильность) при малой концентрации, а также проявлением реакционной способности с полиуретаном при его изготовлении [49]. Кроме того, исследования модификации углеродными нанотрубками подобных эластомерных материалов, резин, показали повышение их характеристик [199, 200]. Результаты модификации фуллереном различных полимеров показано в [201].

Углеродные наполнители вводились на различных стадиях изготовления: в расплавленную смесь форполимера с отвердителем или с применением растворителя (этилацетат, толуол) в случае невозможности перемешать компоненты из-за высокой вязкости или для получения более эластичного конечного продукта. Растворители использовались также для предварительной ультразвуковой гомогенизации нанонаполнителей перед введением их в расплавленный полиуретан. Для гомогенизации и удаления воздуха из готовой смеси перед отверждением проводилось дополнительное вакуумирование, позволяющее получить материал без пор.

Для создания карбонизированного слоя на полимерных материалах использовалась установка ионно-плазменной имплантации «ВСИО-20КВ-100НС», представленная на рисунке 3.1 [202].



Рисунок 3.1 – Фото установки ионно-плазменной имплантации [202]

Образец полимера помещается на держатель в вакуумный реактор установки. В камере создается вакуум до давления  $10^{-3}$  Па с помощью форвакуумного и турбомолекулярного насосов. Далее через игольчатый напекатель происходит напуск газа азота в вакуумную камеру до давления 0,5 Па. В среде азота под действием электрического поля происходило создание плазмы и потока ионов, бомбардирующих поверхность полимера, путем подачи высоковольтного отрицательного импульсного напряжения 20 кВ с шириной импульса 20 мкс и частотой 100 Гц на металлический электрод (держатель). Контроль параметров осуществлялся по данным осциллографа. Для поддержания среднего и пикового токов ионного луча, характеризующего поток ионов, регулировался поток газа в камеру. Образцы обрабатывались 2000 секунд, что соответствует флюенсу  $10^{16}$  ионов/см<sup>2</sup> при указанных параметрах высоковольтного импульса.

В первую очередь такая обработка поверхности предназначена для обеспечения улучшенной биосовместимости имплантатов. Однако в главе 4 будет показано, что в зависимости от свойств подложки и параметров обработки могут быть получены полиуретаны с уникальными свойствами, обусловленными изменением рельефа поверхности. Кроме того, доза облучения (флюенс) позволяет

также управлять и жесткостью поверхности. Таким образом, перспективы использования этой технологии не ограничиваются обеспечением биосовместимости полиуретана.

### **3.2 Методы исследования**

#### **3.2.1 Метод инструментального индентирования**

Экспериментальные данные были получены на сканирующем нанотвердомере «Наноскан-4D» (ТИСНУМ, Россия) методом инструментального индентирования, заключающимся во вдавливании жесткого индентора в объем материала. В процессе теста производится запись зависимости нагрузки от глубины вдавливания с высокой степенью точности на протяжении всего теста в микрометровом диапазоне. Анализ полученных кривых позволяет охарактеризовать механическое поведение изучаемых материалов.

В этой работе локальное нагружение образцов растворного полиуретана проводилось сфероконическим алмазным индентором с радиусом закругления 1,7 мм с линейно увеличивающейся нагрузкой до максимального значения 50 мН за определенное количество времени. Значения линейной скорости нагружения при этом составили: 0,5, 1,25 и 5 мН/с. При каждой из них было получено по 3 диаграммы «нагрузка – глубина вдавливания» при последовательном нагружении в одну и ту же область.

Как известно, вязкоупругие материалы чувствительны к температуре. Поскольку исследуемые полиуретаны предполагается использовать в качестве биосовместимых материалов (имплантатов), то представляет интерес изменение их свойств в зависимости от температуры, а именно в диапазоне, который включает в себя температуры тел млекопитающих. Для подобных случаев в комплекте прибора предусмотрена термокамера с возможностью нагрева образцов до 450 °С (рисунок 3.2).

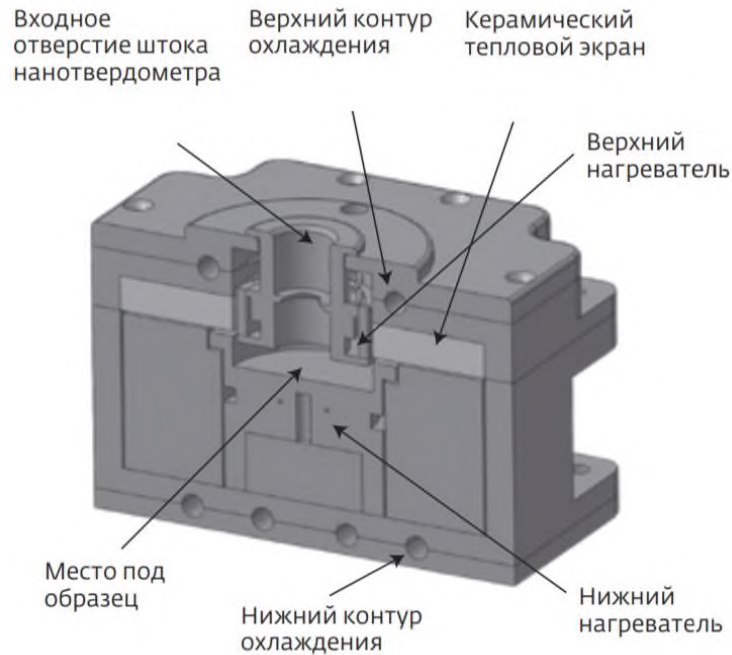


Рисунок 3.2 – Конструкция высокотемпературного предметного столика сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-4D» [203]

Перепад температур между образцом и измерительным модулем отсутствует, так как в качестве барьера используется кварцевый удлинитель штока, а зона изменения температуры в области образца и индентирующего наконечника локализована. Образцы, помещенные в термокамеру и закрепленные специальными зажимами, испытывались при температуре в диапазоне от комнатной (24–25 °C) до 45 °C. Температурные изменения в термической камере прибора контролировались с точностью  $\pm 0.5$  °C. Нагрев каждого в отдельности образца полиуретана вместе с наконечником осуществлялся с повышением температуры ступенчато, то есть измерение проводилось после каждого увеличения температуры на 10 °C в пределах рассматриваемого диапазона. За медленным нагреванием в течение одного часа следовала выдержка при установлении нужного значения в течение 15–20 минут для минимизации теплового градиента по объему образца и температурного дрейфа. При каждой заданной температуре и скорости нагружения, указанных выше, тест повторяли не менее 3 раз для получения среднего значения при заданных параметрах испытания.

Результаты индентирования были получены для трех материалов одной композиции: базовый растворный полиуретан, модифицированный нанотрубками и модифицированный фуллеренами. Для интерпретации результатов использовалась модель, изложенная в следующем разделе 3.2.2. Эти же материалы с карбонизированным поверхностным слоем были исследованы только экспериментально.

### 3.2.2 Моделирование процесса индентирования и метод определения свойств материала

Процесс индентирования моделируется следующим образом [2].

Процесс вдавливания индентора в материал осуществляется при линейном нагружении, то есть для нагрузки  $P(t)$  можно записать

$$P(t) = P_0 t, \quad (3.1)$$

где  $P_0$  – это скорость нагружения. Область контакта в этом случае со временем будет только возрастать, и для решения задачи применим подход Ли и Радока [175].

При малых глубинах вдавливания можно принять, что материал представляет собой полупространство, а индентор имеет сферическую форму с радиусом закругления  $R$ , в пределах области контакта описываемую функцией  $f(r) = r^2 / (2R)$ . Тогда решение упругой задачи, на основе которой строится вязкоупругое решение, будет определяться теорией Герца [176]. Зависимость глубины вдавливания  $d$  индентора в полупространство от приложенной к нему нагрузки  $P$  в упругом случае имеет вид:

$$d^{3/2} = \frac{3(1-\nu^2)P}{4\sqrt{RE}},$$

где  $E$  – модуль Юнга, а  $\nu$  – коэффициент Пуассона. Для упрощения расчетов примем, что коэффициент Пуассона материала не зависит от времени. Тогда, исходя из подхода Ли и Радока, для зависимости глубины вдавливания от времени получим:

$$d^{3/2}(t) = \frac{3(1-\nu^2)}{4\sqrt{R}} \int_0^t J(t-\tau) \frac{dP(\tau)}{d\tau} d\tau, \quad (3.2)$$

где  $J(t)$  – это функция ползучести материала, соответствующая одноосному растяжению/сжатию [204]. Подставляя (3.1) в (3.2), окончательно получим для  $d(t)$ :

$$d^{3/2}(t) = \frac{3(1-\nu^2)P_0}{4\sqrt{R}} \int_0^t J(t-\tau) d\tau. \quad (3.3)$$

В стадии нагружения индентора область контакта его с материалом все время возрастает. При этом зависимость глубины внедрения от времени имеет довольно простой вид (3.3). В стадии разгрузки область контакта индентора с материалом начинает уменьшаться. Тогда вид зависимости  $d$  от  $t$  изменится, и ее будет сложно использовать для обработки экспериментальных данных [178]. Именно поэтому в данной работе в рассмотрение берется только стадия нагружки, экспериментальных данных которой достаточно для определения вязкоупругих свойств материала.

В модели стандартного вязкоупругого тела функция ползучести будет иметь следующий вид [205]:

$$J(t) = \frac{1}{E_\infty} \left( 1 - \left( 1 - \frac{T_\sigma}{T_\varepsilon} \right) e^{-\frac{t}{T_\varepsilon}} \right), \quad (3.4)$$

где  $E_\infty$  – длительный модуль упругости,  $T_\sigma$  – время релаксации,  $T_\varepsilon$  – время ползучести. Мгновенный модуль упругости определяется как  $E_0 = E_\infty T_\varepsilon / T_\sigma$ .

Подставляя (3.4) в (3.3), получим

$$d^{3/2}(t) = \frac{3(1-\nu^2)P_0}{4\sqrt{R}E_\infty} \left( t - (T_\varepsilon - T_\sigma) \left( 1 - e^{-\frac{t}{T_\varepsilon}} \right) \right). \quad (3.5)$$

Так как нагружение происходит с постоянной скоростью  $P_0$ , то из (3.1) и (3.5) можно получить зависимость  $d(P)$ , а именно

$$d^{3/2}(P) = \frac{3(1-\nu^2)}{4\sqrt{RE_\infty}} \left( P - (T_\varepsilon - T_\sigma)P_0 \left( 1 - e^{-\frac{P}{T_\varepsilon P_0}} \right) \right). \quad (3.6)$$

Для удобства обработки экспериментальных данных введем следующие обозначения:

$$u = \frac{4}{3}\sqrt{Rd^3}, \quad A = \frac{1-\nu^2}{E_\infty}, \quad B = \frac{(1-\nu^2)(T_\varepsilon - T_\sigma)P_0}{E_\infty}, \quad C = \frac{1}{T_\varepsilon P_0}. \quad (3.7)$$

Тогда формула (3.6) примет вид

$$u(P) = AP - B(1 - e^{-CP}). \quad (3.8)$$

Для определения параметров  $A$ ,  $B$  и  $C$  модели стандартного вязкоупругого тела из экспериментальных данных воспользуемся методом наименьших квадратов. Пусть  $P_k$  – набор  $N$  значений нагрузок  $P$ , при которых было произведено измерение  $u_k = u(P_k)$ . Тогда можно записать  $u_k = AP_k - B(1 - e^{-CP_k})$ .

Для нахождения неизвестных параметров нужно минимизировать следующую функцию

$$f = \sum_{k=1}^N \left( u_k - AP_k + B(1 - e^{-CP_k}) \right)^2. \quad (3.9)$$

Нахождение неизвестных параметров аппроксимирующей функции (3.8) проводилось путем минимизации функции (3.9) с использованием нелинейного метода наименьших квадратов. Для его осуществления можно воспользоваться численным методом Гаусса-Ньютона [206]. При этом необходимо выбрать некоторое начальное приближение.

Чтобы определить начальные значения параметров  $A$ ,  $B$  и  $C$  можно воспользоваться тем фактом, что в начале процесса касательная к графику зависимости глубины внедрения  $d$  от нагрузки  $P$  описывается прямой

$$d^{3/2}(P) = \frac{3(1-\nu^2)P_0 T_\sigma}{4\sqrt{RE_\infty} T_\varepsilon},$$

а затем стремится к прямой, описываемой следующей функцией

$$d^{3/2}(P) = \frac{3(1-\nu^2)}{4\sqrt{RE_\infty}}(P - (T_\varepsilon - T_\sigma)P_0).$$

Тогда, используя обозначения (3.7), получим, что в начале процесса экспериментальные данные можно аппроксимировать прямой  $u(P) = (A - BC)P$ , а ближе к концу процесса – прямой  $u(P) = AP - B$ . Исходя из этих приближений, можно найти начальные значения параметров  $A$ ,  $B$  и  $C$  для каждого набора данных.

Найденные таким образом значения параметров  $A$ ,  $B$  и  $C$  затем используются для нахождения параметров модели стандартного вязкоупругого тела, то есть вязкоупругих свойств материала: модуля упругости и времен релаксации и ползучести. Для этого, исходя из введенных обозначений, имеем следующие выражения:

$$E'_\infty = \frac{1}{A}, \quad T_\sigma = \frac{A - BC}{ACP_0}, \quad T_\varepsilon = \frac{1}{CP_0},$$

где  $E'_\infty = E_\infty / (1 - \nu^2)$  – приведенный длительный модуль упругости. Штрих далее опускается. Следует отметить, что материал является слабосжимаемым, то есть коэффициент Пуассона близок к 0,5. Таким образом, из приведенных выше соотношений можно получить и модуль Юнга.

Следует обратить внимание на то, что в отличие от методики в главе 2, здесь при расчетах модуля упругости не учитывается податливость системы. Это объясняется тем, что в эксперименте глубина вдавливания составляет десятки микрометров и влияние податливости системы на результаты пренебрежимо мало, поскольку в среднем ее значение составляет 0,5 нм/мН и в целом входит в ошибку экспериментальных данных.

### 3.3 Результаты исследования

#### 3.3.1 Вязкоупругие свойства материалов без поверхностной обработки в зависимости от температуры



Результаты индентирования были получены для трех различных скоростей вдавливания (0,5, 1,25 и 5 мН/с) и трех температур (24, 35, 45 °С). Температуры были выбраны исходя из соображений о возможном биомедицинском применении материала. На рисунке 3.3 в качестве примера приведены кривые нагружения и разгрузки для полиуретана без наполнителя и без карбонизированного слоя (образец 1-И). Следует отметить, что гистерезис обусловлен реологическими свойствами материала, поскольку форма индентора и диапазон нагрузок выбраны так, чтобы исключить разрушение материала образца. Отсутствие разрушения косвенно подтверждается почти идентичными (расхождение менее 4 %) кривыми, приведенными на рисунке 3.3 и полученными в одной и той же точке поверхности материала.

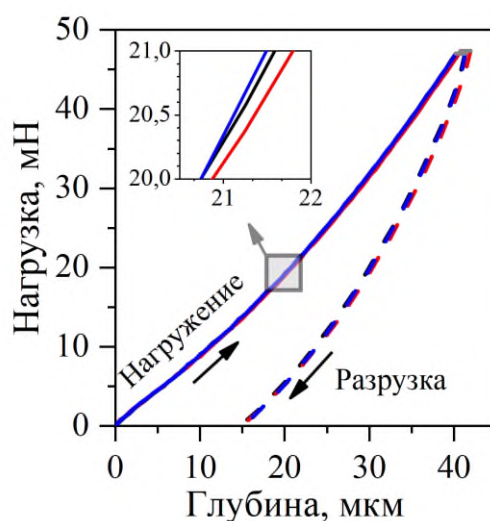


Рисунок 3.3 – Кривые нагружения и разгрузки для полиуретана без наполнителя и карбонизированного слоя (образец 1-И) при скорости нагружения 5 мН/с и температуре 35 °С

Для решения обратной задачи по методике, изложенной в главе 3.2.2, использовались кривые нагружения. На рисунке 3.4 приведены средние кривые нагружения, полученные экспериментально для полиуретана без наполнителя (образец 1-И) при разных скоростях нагружения и фиксированной температуре.

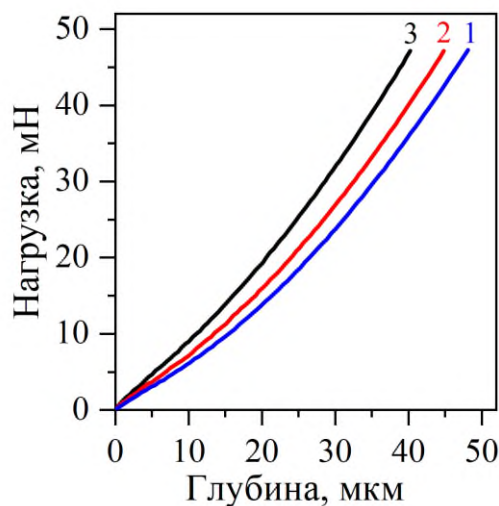


Рисунок 3.4 – График зависимости нагрузки от глубины при нагружении для полиуретана без наполнителя и карбонизированного слоя при скорости нагружения 0,5 (1), 1,25 (2) и 5 мН/с (3) и фиксированной температуре 35 °С

На первом этапе обрабатывались результаты, полученные при самой малой скорости. По найденным трем параметрам  $A$ ,  $B$  и  $C$  находились значения приведенного длительного модуля упругости  $E_{\infty}$ , и двух времен  $T_{\sigma}$  и  $T_{\varepsilon}$ . Затем принимался в расчет только длительный модуль упругости  $E_{\infty}$ , а именно его среднее значение для каждой температуры  $\bar{E}_{\infty}$ . Далее эти значения длительного модуля упругости использовались при обработке результатов, полученных при самой высокой скорости нагружения. Считалось, что  $A = 1/\bar{E}_{\infty}$ , где  $\bar{E}_{\infty}$  равен среднему значению, полученному при малых скоростях. Методом наименьших квадратов определялись два других параметра ( $B$  и  $C$ ). Найденные параметры позволяют определить времена релаксации  $T_{\sigma}$  и ползучести  $T_{\varepsilon}$ . Для каждой температуры использовались средние значения  $\bar{T}_{\sigma}$  и  $\bar{T}_{\varepsilon}$ . Наконец, найденные средние значения параметров использовались для построения расчетных кривых при средней скорости, которые сравнивались с экспериментальными результатами.

В таблице 3.2 приведены полученные средние значения длительного модуля упругости, времен релаксации и ползучести, характеризующие механические свойства полиуретанов с различными наполнителями.

Таблица 3.2 – Средние значения параметров, характеризующие механические свойства материалов

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	$\bar{E}_\infty, \text{МПа}$	$\bar{T}_\sigma, \text{с}$	$\bar{T}_\varepsilon, \text{с}$
1-И	24	2,68	1,93	5,03
	35	2,65	1,99	4,55
	45	2,59	1,8	4,18
1-Н	24	3,52	0,95	4,44
	35	2,89	1,18	4,71
	45	2,80	0,98	3,98
1-Ф	24	1,69	1,11	7,13
	35	1,49	1,01	6,35
	45	1,38	1,18	6,33

На рисунке 3.5 представлены средние кривые нагружения, полученные экспериментально и в результате расчетов для образца 1-И при трех различных температурах. Следует отметить, что имеет место хорошее совпадение (наибольшее расхождение зафиксировано для кривых на рисунке 3.5, б, и оно не превышает 6 %). В данном случае влияние температуры на упругие свойства материала незначительно, хотя реологические свойства более чувствительны к изменению температуры (см. таблицу 3.2). Как будет показано ниже, введение наполнителей сказывается как на свойствах материала в целом, так и на отклик на изменение температуры.

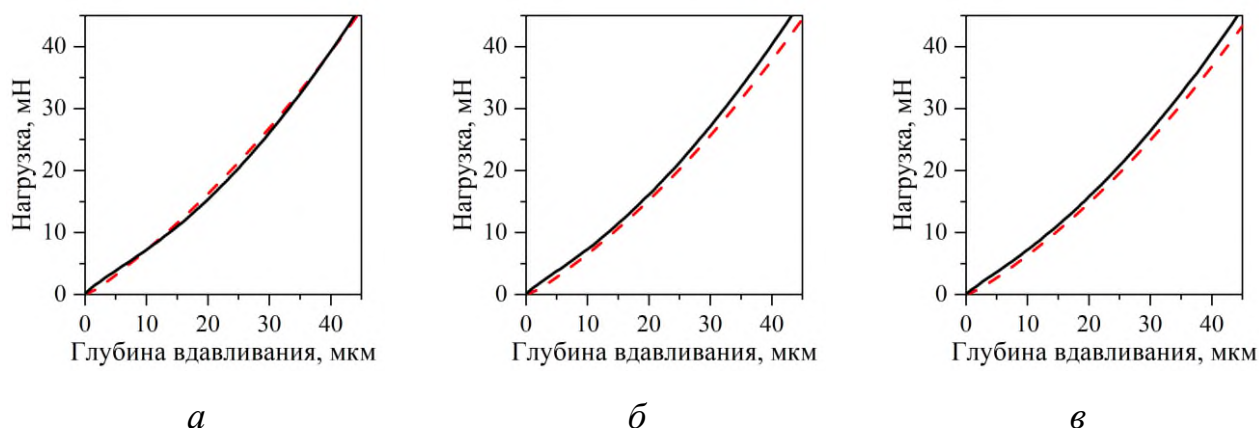


Рисунок 3.5 – Сравнение расчетной зависимости глубины от приложенной нагрузки с экспериментальными результатами (сплошные кривые), полученными при скорости нагружения 1,25 мН/с и температуре 24 (*а*), 35 (*б*) и 45 °С (*в*) для образца 1-И

Аналогичные результаты для образца 1-Н (полиуретан, наполненный нанотрубками) приведены на рисунке 3.6. Также, как и для образца 1-И, максимальное расхождение кривых зафиксировано при 35 °С, и оно не превышает 8 %. Для этого материала заметна разница в максимальных внедрениях при разных температурах, то есть жесткость материала падает при нагреве. При этом введение нанотрубок увеличивает длительный модуль упругости (см. таблицу 3.2).

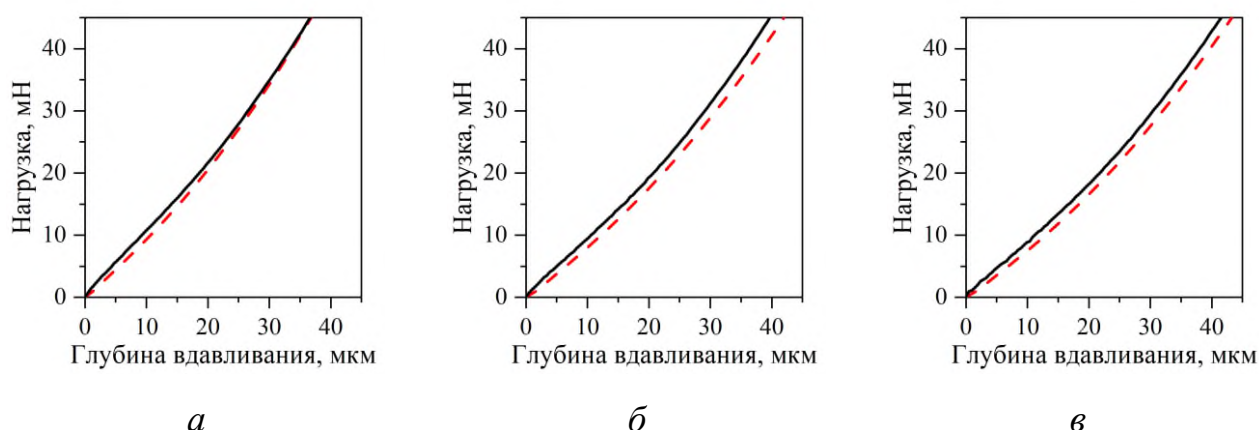


Рисунок 3.6 – Сравнение теоретической зависимости глубины от приложенной нагрузки с экспериментальными результатами (сплошные кривые), полученными при скорости нагружения 1,25 мН/с и температуре 24 (*а*), 35 (*б*) и 45 °С (*в*) для образца 1-Н

Во всех случаях жесткость материала уменьшается с ростом температуры, но для образца 1-И разница в 4 %, в целом, попадает в погрешность эксперимента. Температурный отклик модифицированных материалов доходит до 20 %, при этом модификаторы действуют на материал различным образом: нанотрубки – в сторону увеличения модуля, а фуллерены – в сторону уменьшения. Резкого изменения времен релаксации и последствий при нагреве не происходит, но следует отметить, что введение фуллеренов существенно увеличивает значения  $T_g$ .

### 3.3.2 Карбонизированный слой

В рамках данного исследования методом индентирования определялись интегральные свойства полиуретанов с карбонизированным слоем, но для анализа результатов важно понимание структуры и свойств самого нанослоя. Такие исследования были проведены в ИМСС УрО РАН в рамках совместных исследований.

В [45] Чудиновым В.С. с соавторами методом инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием с нарушенным полным внутренним отражением было показано, что при увеличении флюенса обработки в поверхностном слое полиуретана повышается интенсивность поглощения ИК-спектров молекулярной углеродной группой C=C (волновое число  $1643 \text{ см}^{-1}$ ), что служит мерой карбонизации. Насыщение этих изменений достигается после флюенса  $5 \times 10^{15}$  ионов/ $\text{см}^2$ , что соответствует полностью карбонизированному поверхностному слою, наблюдавшемуся ранее на других полимерах [207]. По этой причине для наших исследований была выбрана поверхностная обработка с флюенсом  $10^{16}$  ионов/ $\text{см}^2$ , топография которой показана на рисунке 3.7. Следует отметить, что после плазменной обработки полимерного материала на его поверхности могут образовываться различные функциональные группы, такие как графеновые и графитоподобные нанокластеры [208, 209], поэтому целенаправленно проанализирована интенсивность поглощения ИК-спектров для указанного волнового числа.

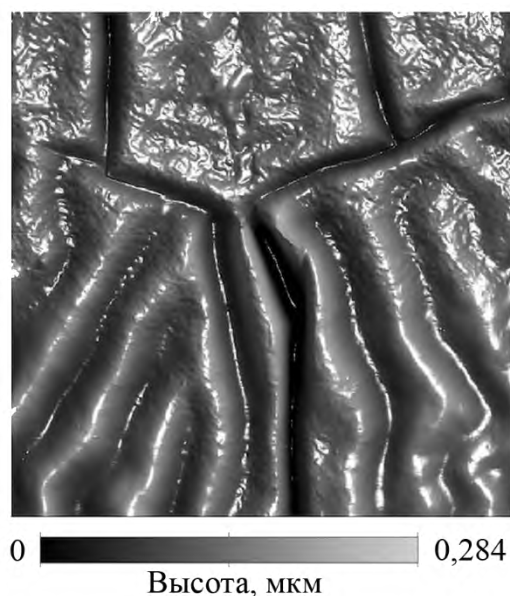


Рисунок 3.7 – АСМ-изображение поверхности площадью  $400 \text{ мкм}^2$ , обработанной ионами азота с энергией 20 кэВ с флюенсом  $10^{16}$  ионов/ $\text{см}^2$  [45]

Модуль упругости карбонизированного слоя толщиной 80 нм, сформированного на материале той же рецептуры, при различных параметрах поверхностной обработки определялся Чудиновым В.С. с соавторами [210]. Для этого авторы использовали различные подходы, среди которых использование результатов одноосного растяжения плоских образцов в рамках упругой модели составной балки; метод конечных элементов (МКЭ) на основе данных атомно-силовой микроскопии (АСМ); и метод неустойчивости упругого изгиба, вызванной деформацией (предполагается, что волны поверхности после обработки являются результатом упругой неустойчивости образовавшегося карбонизированного слоя под действием сжимающих остаточных напряжений). Полученные результаты расчета модуля упругости карбонизированного слоя, взятые из этой работы, представлены на рисунке 3.8.

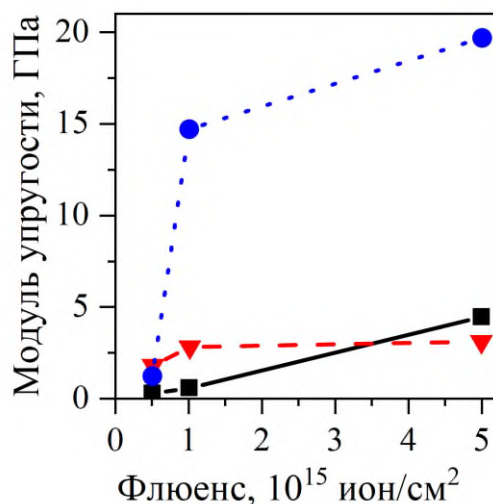


Рисунок 3.8 – Модули упругости карбонизированного слоя, полученные методом неустойчивости упругого изгиба, вызванной деформацией (квадрат), МКЭ на основе данных АСМ (треугольник) и методом одноосного растяжения (круг), в зависимости от флюенса ионной обработки [210]

По мнению авторов, модули упругости карбонизированного слоя, полученные одноосным растяжением образца, лучше всего коррелируют с результатами ИК-спектроскопии и эллипсометрии по сравнению с другими методами.

Было установлено, что при механическом воздействии (вдавливание макроиндентора при нагрузке 10 Н) на полиуретан с карбонизированным слоем появляются трещиноподобные дефекты [211]. После снятия нагрузки края трещины располагаются внахлест без сколов (рисунок 3.9).

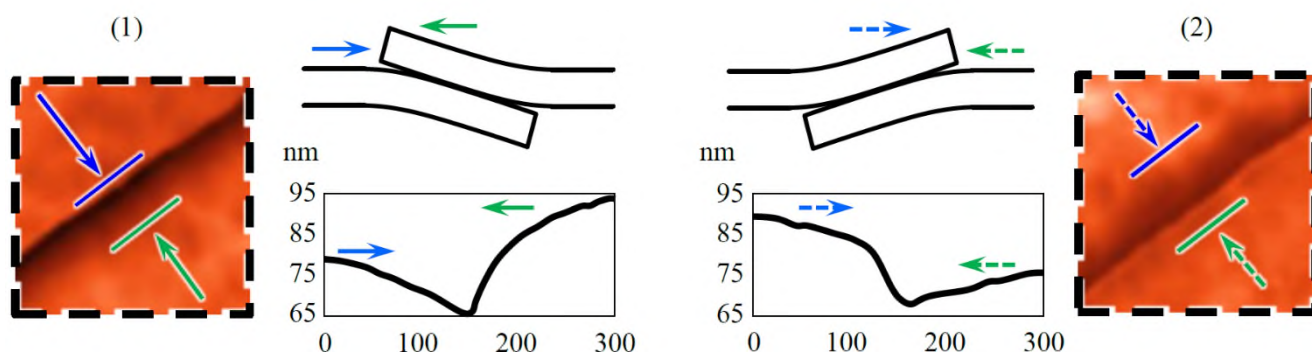


Рисунок 3.9 – АСМ-изображение и схематическое представление пересекающихся сторон трещины с соответствующим ей профилем в области (1) и (2) [211]

### 3.3.3 Интегральные характеристики модифицированных материалов с карбонизированным слоем в зависимости от температуры

При исследовании образцов с карбонизированным нанослоем предполагалось, что свойства полиуретана с одинаковым наполнителем (-И, -Н, -Ф) группы 1 и 2 идентичны, а различие экспериментальных данных обусловлено только наличием карбонизированного нанослоя (см. таблицу 3.1).

Результаты, представленные на рисунке 3.10 для фиксированной температуры, показывают, что карбонизированный слой (толщина 80 нм) придает материалу больше жесткости, причем на его свойства существенно влияют углеродные добавки. Если в случае материала без добавок и с фуллеренами общая жесткость основания меняется незначительно (рисунок 3.10, а, в), то наличие нанотрубок в полиуретане приводит к существенно более жесткому поверхностному слою (рисунок 3.10, б), причем уменьшается влияние скорости вдавливания на результаты индентирования.



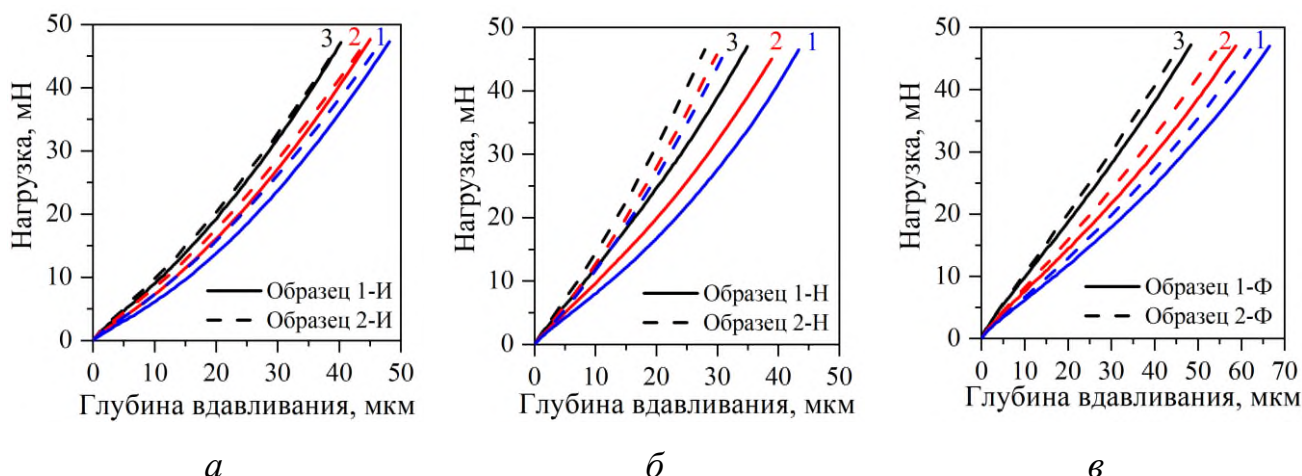


Рисунок 3.10 – Влияние карбонизированного слоя (штрих) на жесткость растворного полиуретана без наполнителя (*а*), с нанотрубками (*б*), с фуллеренами (*в*) при температуре 35 °С и скорости нагружения 0,5 (*1, синие*), 1,25 (*2, красные*) и 5 мН/с (*3, черные*)

Анализ влияния карбонизированного слоя на чувствительность материала к изменению температуры можно провести на основании результатов, представленных на рисунке 3.11 для фиксированной (средней) скорости вдавливания. Для материалов с наполнителями поверхностная обработка приводит к уменьшению зависимости интегральных свойств образца от температуры, незначительному в случае фуллеренов и существенному для нанотрубок. Для исходного полиуретана наблюдается противоположный эффект.

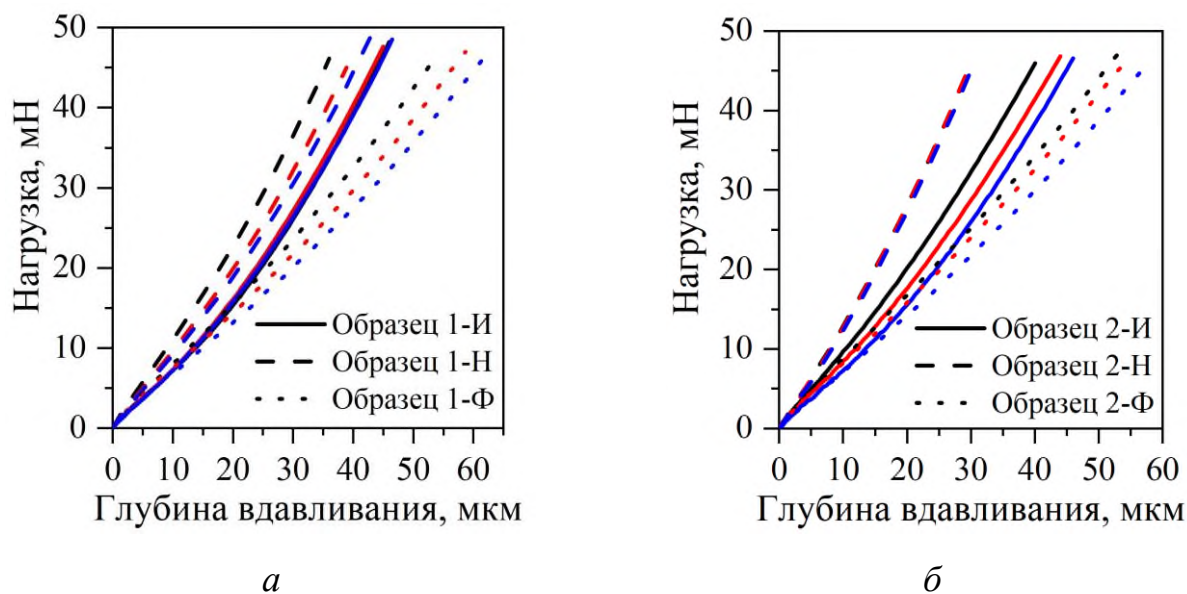


Рисунок 3.11 – Сравнение зависимости нагрузки от глубины растворного полиуретана с наполнителями без карбонизированного слоя (*а*) и со слоем (*б*) при температуре 24 (черные), 35 (красные), 45 °С (синие) и фиксированной скорости нагружения 1,25 мН/с

### 3.4 Выводы по главе 3

В рамках данного исследования разработан новый комплексный экспериментально-теоретический метод определения свойств вязкоупругих материалов, полученных при реализации сложного напряженного состояния.

Проведен анализ влияния температуры на свойства растворного полиуретана с углеродными модификаторами (фуллеренами и углеродными нанотрубками).

Было получено, что в относительно узком температурном диапазоне (24–45 °С) при повышении температуры материал становится более податливым, особенно при наличии в составе модификаторов. Длительный модуль упругости материала, модифицированного нанотрубками, меняется от 3,5 (при 24 °С) до 2,8 МПа (при 45 °С), а материала, модифицированного фуллеренами, от 1,7 (при 24 °С) до 1,4 МПа (при 45 °С). Модификаторы, таким образом, действуют различно – нанотрубки увеличивают его жесткость, а фуллерены уменьшают.

Наличие поверхностной обработки, приводящей к возникновению жесткого карбонизированного нанослоя, влияет на интегральную податливость, причем наибольший эффект зафиксирован для материала с нанотрубками. В этом случае влияние температуры на интегральные механические и реологические свойства становится пренебрежимо малым.

## Глава 4. Исследование влияния поверхностной обработки на фрикционные характеристики литевых полиуретанов

### 4.1 Материалы и технология изготовления

В рамках этой главы работы были исследованы образцы литевых полиуретанов, отличающиеся рецептурой и поверхностной модификацией с энергией ионов 20 кэВ (таблица 4.1). Особенности рецептур, технологии изготовления и ионно-плазменной обработки поверхности приводятся ниже.

Таблица 4.1 – Исследуемые материалы

Обозначение	Номер композиции	Флюенс* ионной обработки поверхности, ион/см <sup>2</sup>
1-0	1	без обработки
1-А		10 <sup>15</sup>
1-Б		10 <sup>16</sup>
2-0	2	без обработки
2-А		10 <sup>15</sup>
2-Б		10 <sup>15</sup>

\* количество ионов на единицу поверхности за все время обработки материала.

Для синтеза полиуретанов использовались такие же компоненты, как и в предыдущей главе работы: преполимер, отвердитель МОКА, полифурит и Ворапол RA 640. Краткое описание составляющих дано в главе 3.1. Различия двух здесь представленных композиций заключаются в пропорции компонентов смеси отвердителя и соотношении форполимера к смеси отвердителя при изготовлении. Композиция № 1 аналогична композиции растворного полиуретана, соответственно, готовая смесь отвердителя – это 13,2 % МОКА, 84,7 % полифурита и 2,1 % Ворапола RA 640, и пропорция по массе форполимера к отвердителю составляет 100:47,7. В композиции № 2 соотношение компонентов отвердителя составляет 38,4 % МОКА и 61,6 % полифурита, и на 100 частей по массе форполимера приходится 34,4 части отвердителя [198].

Изготовление полиуретанов по литьевой технологии практически аналогично растворной за исключением тех этапов, где использовался растворитель. Для различных рецептур полиуретанов не совпадает температурный режим, поэтому для композиции № 2 он будет указан в скобках рядом с соответствующим первой композиции. Процесс получения заключается в следующем. Форполимер нагревается до 80 °С и вакуумируется до исчезновения пузырьков. Отвердитель нагревается до 80 °С (105 °С) и перемешивается. Далее отвердитель добавляется в форполимер, и полученная смесь перемешивается и вакуумируется при 80 °С в течение 3–5 минут (2 минуты). На следующем этапе реакционная смесь, разогретая до 100–110 °С, выливается в форму той же температуры и отверждается при 110 °С в течение 180–240 минут (50–60 минут). Изделие вынимается и окончательно отверждается при 110 °С в течение 12–18 часов. Для достижения оптимального комплекса свойств изделие дополнительно в течение недели выдерживается при комнатной температуре в месте без доступа света.

Для создания карбонизированного слоя на полимерных материалах использовалась установка ионно-плазменной имплантации «ВСИО-20КВ-100НС». Образец полимера устанавливается на держателе в вакуумной камере установки при давлении  $10^{-3}$  Па. Далее в камеру подается азот до давления 0,5 Па и в среде азота под действием электрического поля создается поток ионов, по направлению к поверхности полимера подачей высоковольтного отрицательного импульса на держатель. Образцы обрабатывались 200 и 2000 секунд, что соответствует флюенсу  $10^{15}$  и  $10^{16}$  ионов/см<sup>2</sup>. Процесс обработки более подробно описан в главе 3.1.

## **4.2 Методы исследования**

### **4.2.1 Метод инструментального индентирования**

Экспериментальные данные для расчета модулей упругости материалов получены методом инструментального индентирования на сканирующем

нанотвердомере «НаноСкан-4D» (ТИСНУМ, Россия). Были получены зависимости нагрузки от глубины вдавливания жесткого наконечника в исследуемый материал в процессе нагружения и разгрузки. В качестве индентора использовался керамический ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) шарик диаметром 2,1 мм, который вдавливался в локальную область образцов с заданной линейной скоростью. Модуль упругости для вязкоупругого материала не является константой, поэтому использовались различные скорости вдавливания: 1000 мН/с и 4 мН/с. Для разных композиций полиуретанов для сохранения линейной скорости при индентировании варьировались нагрузка и время нагружения. Для материала № 1-0 нагрузка до 1000 мН осуществлялась за 1 секунду, а для материала № 2-0 – до 200 мН за 0,2 секунды; в другом случае – до 1000 мН за 250 секунд и до 200 мН за 50 секунд, соответственно. При этом выдержка под максимальной нагрузкой (перед процессом разгрузки) не изменялась и составляла 2 секунды. Для каждого различающегося параметра, будь то скорость или материал, было выполнено по 3 повтора.

Кривые индентирования при малой и большой скоростях вдавливания были использованы для расчета длительного и мгновенного приведенного модуля упругости на основе соотношения [155]:

$$d^{3/2} = \frac{3P}{4\sqrt{RE^*}}, \quad E^* = \frac{E}{1-\nu^2}, \quad (4.1)$$

где  $d$  – сближение поверхностей,  $P$  – нагрузка,  $R$  – радиус индентора,  $E^*$  – приведенный модуль упругости материала,  $E$  – модуль Юнга материала,  $\nu$  – коэффициент Пуассона материала.

Для сравнительного анализа упругих и вязких характеристик материалов при скоростях нагружения, отличающихся на несколько порядков, является достаточным использование соотношения Герца.

#### 4.2.2 Методика трибологических испытаний

Для трибологических испытаний образцы прямоугольной формы размером 20 на 25 мм и толщиной более 3 мм приклеивались на предметный столик прибора с помощью двухсторонней ленты. Испытания проводились на машине трения UMT-3 (Cetr, США) в режиме поступательного движения жесткого ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) гладкого шарика диаметром 1,5 мм по поверхности исследуемых материалов при постоянных нагрузке и скорости в ходе единичного теста. Путь трения при этом составлял 15 мм. Нагрузка варьировалась от 5 до 100 г, а скорость скольжения – от 0,1 до 1 мм/с. Такие диапазоны выбраны исходя из предполагаемого применения материала в качестве спец. обуви или устройства для снятия/установки катушек в текстильной промышленности [23, 50]. Номинальное контактное давление подошвы обуви с плоскостью варьируется в диапазоне 0,3–1,3 МПа [212]. При этом взаимодействие может осуществляться с различными материалами (керамическая плитка, асфальт, дерево, каучуковая крошка и др.), поэтому выбран нейтральный материал шарика в качестве референсного значения. Низкие значения скорости обусловлены тем, что интерес представляет усилие трения скольжения в момент проскальзывания.

Эксперимент выполнен в соответствии с теорией планирования эксперимента [213]. Известно, что для вязкоупругих материалов искомая зависимость коэффициента трения от скорости и нагрузки в общем виде описывается нелинейной функцией, поэтому использовался метод ортогонального центрального композиционного планирования (ОЦКП). В этом случае уравнение регрессии ищется в следующем виде:

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2, \quad (4.2)$$

где  $b_0, b_1, b_2, b_{12}, b_{11}, b_{22}$  – коэффициенты уравнения регрессии.

Число опытов при ОЦКП вычисляется по формуле  $N = 2^n + 2n + 1$ , где  $n$  – число факторов,  $2^n$  – количество опытов, образующих полный факторный эксперимент;  $2n$  – число «звездных» точек в факторном пространстве, 1 – опыт в центре планирования, то есть в точке факторного пространства с координатами

(0, 0). Для нашего случая число факторов равно двум, то есть нагрузка  $P$  и скорость  $V$ , соответственно, число опытов составит  $N = 9$  с трехкратным повторением.

Для построения стандартной матрицы планирования эксперимента необходимо провести кодирование факторов. Связь между кодированными переменными  $X_1, X_2$  и  $P, V$  запишется в виде:

$$X_1 = \frac{P - \chi_{1,0}}{\Delta\chi_1}, X_2 = \frac{V - \chi_{2,0}}{\Delta\chi_2}, \quad (4.3)$$

где  $\chi_{1,0}, \chi_{2,0}$  – основной уровень и  $\Delta\chi_1, \Delta\chi_2$  – полуинтервал варьирований первого и второго параметра, которые вычисляются следующим образом:

$$\Delta\chi_1 = \frac{\chi_{1,\max} - \chi_{1,\min}}{2}, \Delta\chi_2 = \frac{\chi_{2,\max} - \chi_{2,\min}}{2}, \quad (4.4)$$

где  $\chi_{i,\max}, \chi_{i,\min}$  – максимальный и минимальный уровень варьирования для  $i$ -го параметра ( $i = 1, 2$ ). Результат кодирования двух факторов представлен в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Результат кодирования факторов

№ п/п	Уровень варьирования	Кодовое обозначение	$P, \text{ г}$		$V, \text{ мм/с}$	
			$\chi_1$	$X_1$	$\chi_2$	$X_2$
1	Нижний	–1	5	–1	0,1	–1
2	Верхний	+1	100	+1	1	+1
3	Основной	0	52,5	0	0,55	0
4	Полуинтервал	$\Delta\chi_i$	47,5	1	0,45	1

После кодирования факторов составляют матрицу ОЦКП. Для обеспечения ортогонального свойства матрицы в уравнение регрессии включается некоторая постоянная  $Z$ , которая для случая двух факторов и девяти опытов равна 0,67. Для удобства при расчетах коэффициентов модели в матрицу планирования вводят фиктивную независимую переменную  $X_0$ , которая во всех опытах принимает только одно значение «+1». В таблице 4.3 представлена матрица планирования эксперимента.



Таблица 4.3 – Матрица планирования эксперимента

Система опытов	Номер опыта	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_1X_2$	$X_1^2 - Z$	$X_2^2 - Z$
Полный факторный эксперимент	1	+1	-1	-1	+1	+0,33	+0,33
	2	+1	+1	-1	-1	+0,33	+0,33
	3	+1	-1	+1	-1	+0,33	+0,33
	4	+1	+1	+1	+1	+0,33	+0,33
Опыты в звездных точках	5	+1	+1	0	0	+0,33	-0,67
	6	+1	-1	0	0	+0,33	-0,67
	7	+1	0	+1	0	-0,67	+0,33
	8	+1	0	-1	0	-0,67	+0,33
Опыт в центре плана	9	+1	0	0	0	-0,67	-0,67

Коэффициенты регрессии рассчитывают по следующим формулам:

$$b_i = \frac{\sum_{j=1}^N X_{ji} y_j}{\sum_{j=1}^N (X_{ji})^2}; b_{ik} = \frac{\sum_{j=1}^N X_{ji} X_{jk} y_j}{\sum_{j=1}^N (X_{ji} X_{jk})^2}, (i \neq k); b_{ii} = \frac{\sum_{j=1}^N X_{ji}^2 y_j}{\sum_{j=1}^N (X_{ji}^2)^2}. \quad (4.5)$$

Для расчета оценок дисперсий в определении коэффициентов регрессии используют следующие выражения:

$$S_{b_i}^2 = \frac{S_y^2}{\sum_{j=1}^N (X_{ji})^2}; S_{b_{ik}}^2 = \frac{S_y^2}{\sum_{j=1}^N (X_{ji} X_{jk})^2}, (i \neq k); S_{b_{ii}}^2 = \frac{S_y^2}{\sum_{j=1}^N (X_{ji}^2)^2}. \quad (4.6)$$

Коэффициент  $b_i$ , считается значимым, если  $|b_i| \geq S_{b_i} \cdot t_T$ , где  $t_T$  – табличное значение критерия Стьюдента. Проверка адекватности уравнения регрессии осуществляется с помощью критерия Фишера:

$$F_p = \frac{S_{ad}^2}{S^2(y)}, \quad (4.7)$$

где  $S^2(y) = \frac{1}{N} \sum S_j^2$ ,  $S_{ad}^2$  – оценка дисперсии адекватности.

$$S_{ad}^2 = \frac{r}{N - (n + 1)} \sum_{j=1}^N (\bar{y}_j - y_j)^2, \quad (4.8)$$

где  $r$  – число параллельных опытов;  $\bar{y}$ ,  $y$  – экспериментальные и расчетные значения функции отклика.

Уравнение регрессии считается адекватным, если выполняется условие  $F_p \leq F_T$ , где  $F_T$  – табличное значения критерия Фишера. Табличные значения критериев Стьюдента и Фишера выбраны с уровнем значимости равным 0,05.

Аналогично методике из главы 2 были получены снимки поверхности с параметрами шероховатости (ГОСТ Р ИСО 25178-2-2014) образцов на оптическом профилометре S Neox 3D (Sensofar, Испания) с использованием объектива 150× в конфокальном режиме и автоматической сшивки единичных кадров в область установленного размера. Автосканирование по вертикальной оси регулировалось пьезосканером и составляло не менее 10 мкм для компенсации макроотклонений.

### 4.3 Результаты исследования

На рисунке 4.1 представлены экспериментальные диаграммы «нагрузка–глубина вдавливания», где продемонстрирована хорошая повторяемость и сходимость результатов и показано влияние скорости индентирования на кривые нагружения и разгрузки на примере материала № 2-0. Для материала № 1-0 наблюдается аналогичное поведение, но с более существенным расхождением кривых при разных скоростях, что свидетельствует о том, что реологические свойства этого материала проявляются ярче.

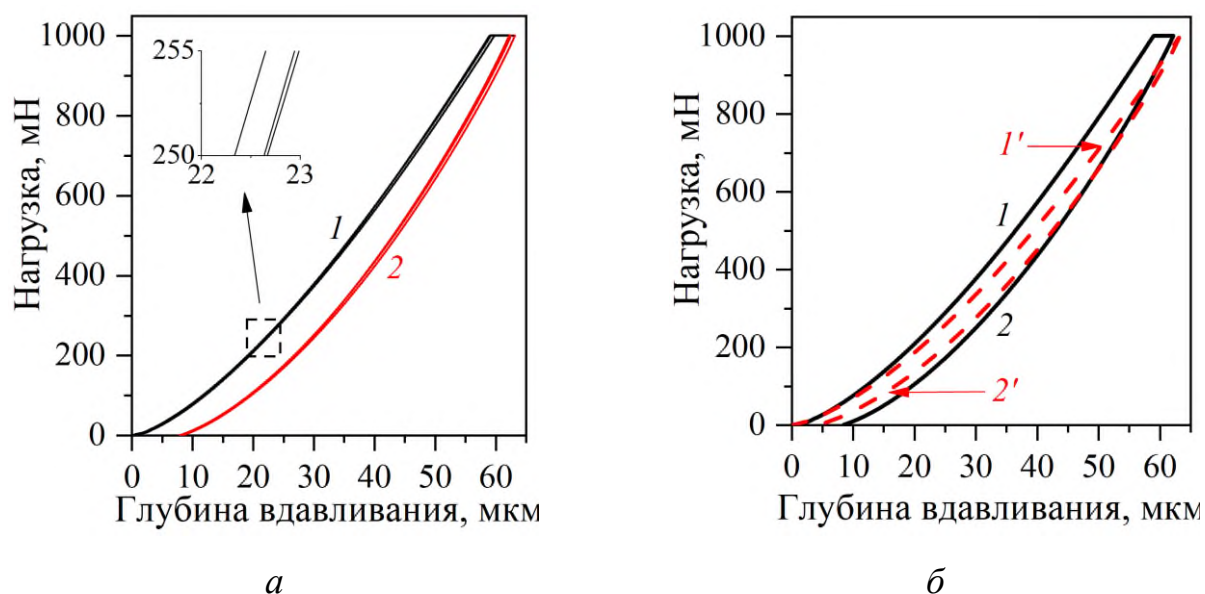


Рисунок 4.1 – Сравнение зависимостей нагрузки от глубины вдавливания при нагружении ( $1, 1'$ ) и разгрузке ( $2, 2'$ ) для материала № 2-0 при (а) скорости индентирования 1000 мН/с для трех тестов, (б) скоростях индентирования 1000 мН/с (сплошные линии) и 4 мН/с (штриховые линии)

Мгновенный и длительный приведенные модули упругости  $E^*$ , рассчитанные по формуле (4.1) для материала № 1-0 составили 8,8 МПа и 6,1 МПа, для материала № 2-0 – 52,5 МПа и 45,9 МПа, соответственно. Таким образом, первый материал является вязкоупругим и существенно более податливым, а второй – практически упругим.

В разделе 3.3.2 было показано, что карбонизированные слои, образующиеся в результате поверхностной обработки, являются относительно жесткими. Было установлено, что чем больше флюенс, тем больше жесткость наноразмерных поверхностных слоев.

На рисунке 4.2 представлены изображения исходной поверхности для всех образцов, а в таблице 4.4 даны соответствующие им параметры шероховатости. Шероховатость поверхности дорожек трения приведена только для качественного сравнения с исходной поверхностью, так как значения получены с ограниченной площади, не соответствующей базовой по стандарту. Исследовались дорожки

трения после тестов с максимальным значением нагрузки и минимальной скоростью.

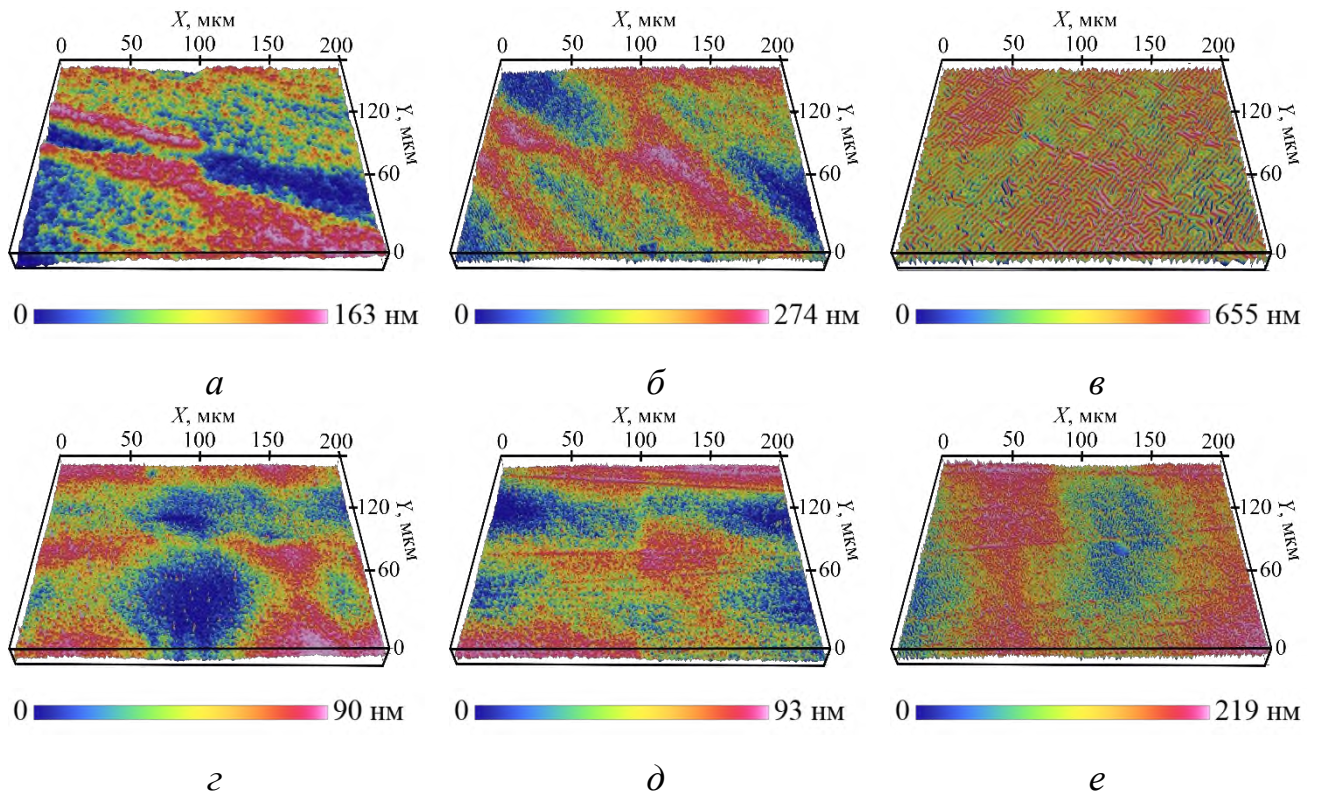


Рисунок 4.2 – Изображения исходной поверхности образцов: № 1-0 (а), № 1-А (б), № 1-Б (в), № 2-0 (г), № 2-А (д), № 2-Б (е)

Таблица 4.4 – Параметры шероховатости поверхности образцов

Образец	Параметр шероховатости, нм			
	$S_a$	$S_q$	$S_z$	$S_a$ дорожек трения
№ 1-0	4,4	5,6	101,7	18,9
№ 1-А	12,7	16,6	191,1	38,5
№ 1-Б	22,1	28,9	319,0	68,0
№ 2-0	2,7	3,5	58,4	4,4
№ 2-А	2,5	3,1	55,9	6,2
№ 2-Б	9,0	11,4	150,4	21,3

Показано, что влияние поверхностной обработки зависит от жесткости подложки. Для более жесткого материала заметные изменения топографии поверхности проявляются только для образца № 2-Б с большим флюенсом. Для

более податливого материала изменения поверхности происходят уже при обработке с меньшим флюенсом. Среди всех образцов выделяется образец № 1-Б, где произошли самые яркие изменения поверхности. Такая волнистая поверхность предположительно образуется в результате остаточных сжимающих напряжений, возникающих в результате обработки. Шероховатость дорожек трения во всех случаях больше шероховатости начальной поверхности, ее изменение более существенно для материалов № 1-0, № 1-А и № 1-Б, показывающих большие значения коэффициента трения. Тем не менее шероховатость остается на наноуровне.

На рисунке 4.3 показаны типичные зависимости коэффициента трения от времени испытания на примере одного из образцов.

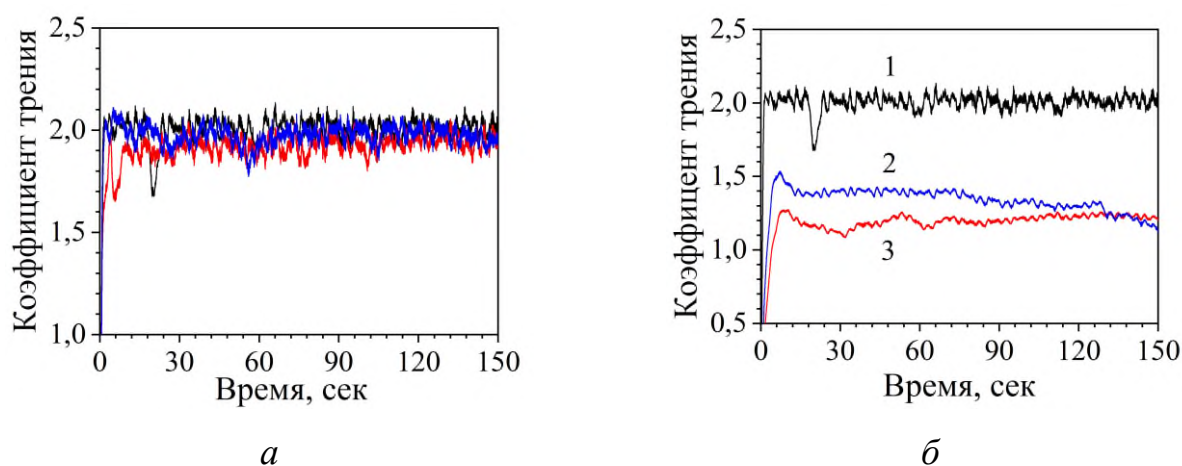


Рисунок 4.3 – Типичные зависимости коэффициента трения от времени испытания образца № 1-0: (а) сравнение трех тестов при минимальных нагрузке и скорости скольжения, (б) сравнение тестов при нагрузке 5 г (1), 52,5 г (2), 100 г (3) и постоянной скорости 0,1 мм/с

На основе проведенных трибологических испытаний по методике планирования эксперимента были рассчитаны уравнения регрессии, приведенные с учетом значимости коэффициентов, проверки на адекватность и к натуральному виду, используя формулу (4.3), которая определяет связь между переменными  $X_1$ ,  $X_2$  и нагрузкой  $P$  и скоростью  $V$  в эксперименте:

$$\text{№ 1-0: } \mu = 1,98 - 0,02P + 1,61V - 0,003PV + 10^{-5}P^2 - 1,07V^2,$$

$$\text{№ 1-A: } \mu = 2,51 - 0,007P - 0,4V + 0,008PV,$$

$$\text{№ 1-Б: } \mu = 1,29 + 0,004P - 10^{-5}P^2,$$

$$\text{№ 2-0: } \mu = 1,04 - 0,01P + 10^{-5}P^2,$$

$$\text{№ 2-A: } \mu = 0,7 - 0,005P + 10^{-5}P^2,$$

$$\text{№ 2-Б: } \mu = 0,41 + 0,004P - 10^{-6}P^2.$$

По установленным регрессионным уравнениям была построена зависимость коэффициента трения от нагрузки и скорости скольжения. На рисунке 4.4 представлены изолинии коэффициента трения для всех шести исследуемых материалов.



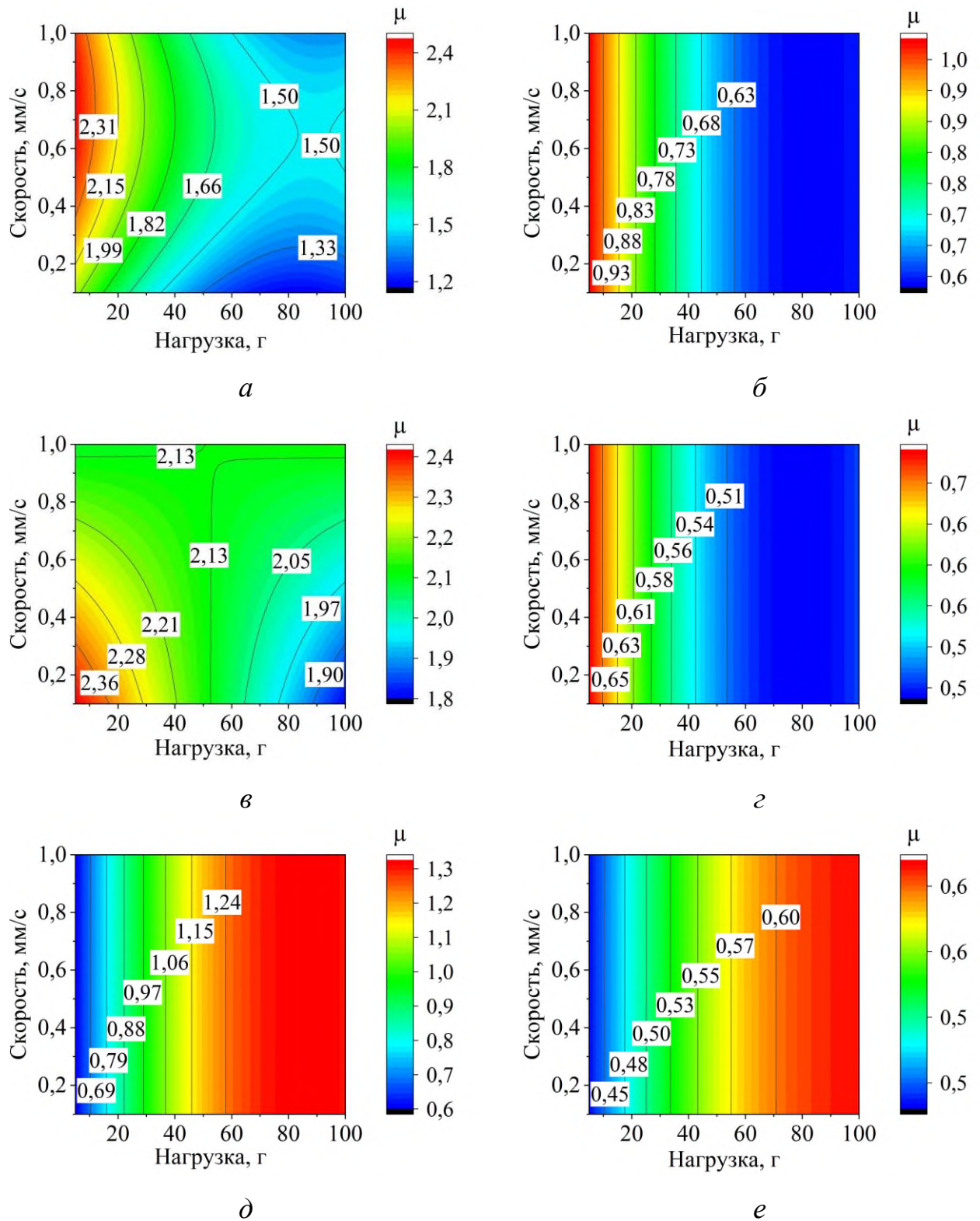


Рисунок 4.4 – Изолинии коэффициента трения  $\mu$  для материала: № 1-0 (*a*), № 2-0 (*б*), № 1-A (*в*), № 2-A (*г*), № 1-B (*д*), № 2-B (*е*)

Данные по вязкоупругим свойствам материалов в сочетании с информацией о наногеометрии поверхности и режиме поверхностной обработки дают

достаточную информацию для анализа и объяснения результатов, представленных на рисунке 4.4.

Материал № 2-0 является практически упругим, деформационная составляющая силы трения в этом случае может не приниматься во внимание. Поэтому представление результатов лучше начать с него. Все три образца материала, независимо от поверхностной обработки, демонстрируют независимость коэффициента трения от скорости в исследуемом диапазоне нагрузок и скоростей (рисунок 4.4). Поскольку полиуретановые материалы обладают значительной поверхностной энергией, следует предположить, что адгезия является основной причиной возникновения фрикционных сил. Если шероховатость поверхности относительно невелика (что имеет место для образцов № 2-0 и № 2-А, без поверхностной обработки и с обработкой с малым флюенсом), контакт остается сплошным, и сила трения, обусловленная адгезионным взаимодействием, не зависит от нагрузки – это было показано для случая регулярной синусоидальной шероховатости в [214]. В этом случае коэффициент трения, представляющий собой отношение силы трения к нагрузке, будет обратно пропорционален нагрузке (рисунок 4.4). Разница в абсолютных значениях коэффициента трения для образцов № 2-0 и № 2-А, вероятно, обусловлена изменением поверхностной энергии за счет образования наноразмерных карбонизированных слоев, частично экранирующих адгезию. С увеличением шероховатости контакт становится дискретным, в этом случае фактическая площадь контакта и оба компонента силы трения быстро возрастают с увеличением нагрузки [214], в результате зависимость коэффициента трения от нагрузки становится возрастающей, как это происходит в случае материала № 2-Б, где поверхностная обработка с флюенсом  $10^{16}$  ионов/см<sup>2</sup> приводит к существенному, более чем в три раза, увеличению шероховатости. Можно предположить, что при некоторых промежуточных величинах шероховатости эта зависимость будет близкой к константе в исследуемом диапазоне.

В случае вязкоупругого материала первой композиции на силу трения существенно влияет ее деформационная составляющая, что проявляется в



зависимости силы трения от скорости. Экспериментальному изучению и моделированию деформационной составляющей силы трения для резины при использовании методики, нивелирующей силы адгезии, посвящена работа [215], где показано, что существует скорость скольжения индентора, при которой деформационная составляющая силы трения достигает максимума; значение скорости зависит от нагрузки. Изолинии на рисунке 4.4 (материал № 1-0 без поверхностной обработки и с малой шероховатостью) соответствуют сочетанию адгезионной, убывающей с увеличением нагрузки, силы трения и деформационной составляющей, демонстрирующей немонотонную зависимость от скорости. Скорость, обеспечивающая максимальное значение деформационной составляющей при фиксированном значении нагрузки, незначительно падает с увеличением нагрузки. Наличие жесткого поверхностного слоя уменьшает деформационную составляющую силы трения [190]. Экспериментально этот эффект продемонстрирован в [216], где для материала композиции № 1 для экранирования адгезии между поверхностью и сферическим индентором был нанесен мелкодисперсный тетрасиликат магния. В таблице 4.5 приведены результаты при нагрузке 5 г и скорости скольжения 0,1 мм/с. Видно, что коэффициент трения снижается при увеличении жесткости поверхностного слоя.

Таблица 4.5 – Влияние флюенса обработки на коэффициент трения скольжения

Флюенс поверхностной обработки, $\text{ион}\cdot\text{см}^{-2}$	Коэффициент трения
без обработки	0,24
$5\cdot 10^{15}$	0,16
$1\cdot 10^{16}$	0,14

В нашем случае этот эффект прослеживается для материала № 1-Б, обработанного с большим флюенсом, для которого нет зависимости коэффициента трения от скорости, а эффект нагрузки соответствует варианту относительно большой шероховатости аналогично эффекту, полученному для материала № 2-Б, обработанного с таким же флюенсом. Для материала № 1-А, поверхность которого

обработана с малым флюенсом, получено существенное, почти в три раза, увеличение шероховатости. Можно предположить, что в этом случае карбонизированный слой является не сплошным и слабо влияет на адгезионные силы, а также не уменьшает деформационную составляющую силы трения. В результате, зависимость коэффициента трения от нагрузки при низкой скорости является характерной для сплошного контакта (т.е. уменьшение коэффициента трения при росте нагрузки), а при высокой скорости эта зависимость сглаживается за счет эффекта всплывания для вязкоупругого материала при высокой скорости скольжения [124], приводящего к дискретности контакта.

На рисунках 4.5 и 4.6 представлены зависимости коэффициента трения от нагрузки при фиксированной скорости для материалов второй (рисунок 4.5) и первой (рисунок 4.6) группы. Материалы, для которых зависимость от скорости отсутствует, представлены одной линией, в противном случае скорость зафиксирована при трех значениях.

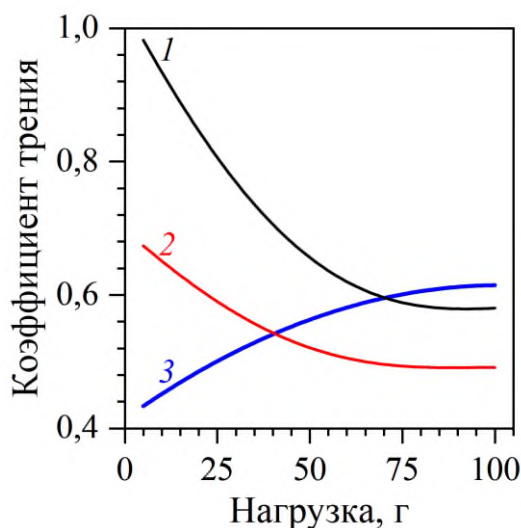


Рисунок 4.5 – Зависимость коэффициента трения от нагрузки для образца № 2-0 без поверхностной обработки (1), образца № 2-А со слоем флюенсом  $10^{15}$  (2), образца № 2-Б со слоем флюенсом  $10^{16}$  (3)

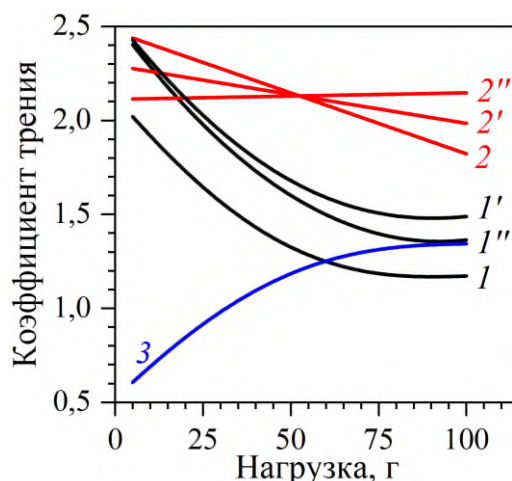


Рисунок 4.6 – Зависимость коэффициента трения от нагрузки при фиксированной скорости 0,1 мм/с (1, 2), 0,55 мм/с (1', 2') и 1 мм/с (1'', 2'') для образца № 1-0 без поверхностной обработки (1, 1', 1''), образца № 1-А со слоем флюенса  $10^{15}$  (2, 2', 2''), образца № 1-Б со слоем флюенса  $10^{16}$  (3)

Эти результаты позволяют провести анализ влияния поверхностной обработки на значения коэффициента трения. Для второй группы материалов поверхностная обработка, в целом, приводит к уменьшению поверхностной энергии и сил адгезии за счет появления карбонизированных слоев. Исключение – материал № 2-Б при больших значениях нагрузки, когда коэффициент трения чуть выше зафиксированного для необработанного материала при тех же значениях параметров. Наиболее интересный результат, представленный на рисунке 4.6 – это стабильно высокое значение коэффициента трения, полученное для материала № 1-А, слабо меняющееся в исследованных диапазонах нагрузок и скоростей (от 1,82 до 2,44).

#### 4.4 Выводы по главе 4

В работе исследовано влияние модификации поверхности (обработка ионами азота с энергией 20 кэВ при различном флюенсе, отличающемся в десять раз) на изменение микрогеометрии поверхности и фрикционные свойства двух полиуретановых материалов, полученных по литьевой технологии.

Результаты индентирования показали, что материалы существенно различаются по жесткости и по реологическим свойствам.

Показано, что силы трения, возникающие при скольжении по поверхности полиуретана керамического шарика, имеют адгезионную природу, а также, в случае материала с выраженными вязкоупругими свойствами, добавляется деформационная составляющая силы трения. Поверхностная обработка приводит к появлению относительно жестких наноразмерных карбонизированных поверхностных слоев, которые, в случае большого флюенса уменьшают поверхностную энергию, отвечающую за силы адгезии, а также полностью нивелируют деформационную составляющую силы трения. Обработка с относительно малым флюенсом дает принципиально разные эффекты для двух изучаемых материалов: слабое изменение шероховатости и падение коэффициента трения для более жесткого полиуретана; существенный рост шероховатости и стабильно высокий коэффициент трения, слабо меняющийся в рассмотренных диапазонах нагрузок и скоростей.

Поверхностная обработка может быть использована как средство управления коэффициентом трения полиуретана и обеспечения его стабильно высоких фрикционных свойств.

## Заключение

### Основные выводы:

1. Сочетание двух полимеров, резины и сверхвысокомолекулярного полиэтилена, позволяет получить демпфирующий материал с износостойким и антифрикционным слоем:

- Коэффициент трения для композитного полимера в паре со стальным шаром изменяется от 0,1 до 0,22, что существенно меньше, чем у резины (0,4–1,1).

- Результаты экспериментов (сухое трение) и моделирования показывают, что коэффициент трения увеличивается с уменьшением толщины покрытия и ростом скорости скольжения.

2. Трибологические испытания полимерного композита резина БНКС – СВМПЭ показывают, что максимальный коэффициент трения, зафиксированный для состаренных образцов, на 15 % ниже, чем для исходных, что связано с уменьшением поверхностной энергии СВМПЭ при термическом старении. С повышением температуры испытаний уменьшается жесткость полимеров и растет поверхностная энергия, соответственно, растет коэффициент трения.

3. Разработан новый комплексный метод определения свойств вязкоупругих материалов на основе данных индентирования.

4. Установлено влияние температуры в относительно узком диапазоне (24–45 °C), углеродных модификаторов и поверхностной обработки на свойства растворного полиуретана:

- Нанотрубки увеличивают его жесткость, а фуллерены уменьшают.
- Повышение температуры приводит к увеличению податливости материала.
- Длительный модуль упругости полиуретана, наполненного нанотрубками, меняется от 3,5 до 2,8 МПа, а материала, модифицированного фуллеренами, от 1,7 до 1,4 МПа.

- Влияние температуры на интегральные механические и реологические свойства становится пренебрежимо малым при поверхностной обработке материала с нанотрубками.

5. Показано, что силы трения, возникающие при скольжении по поверхности литевых полиуретанов керамического шарика, имеют адгезионную природу, а также, в случае материала с выраженными вязкоупругими свойствами, добавляется деформационная составляющая силы трения. Модификация поверхности (обработка ионами азота) оказывает влияние на фрикционные свойства литевых полиуретанов в зависимости от их жесткости и реологических свойств:

- Модификация поверхности с большим временем обработки уменьшает поверхностную энергию, отвечающую за силы адгезии, а также полностью нивелируют деформационную составляющую силы трения.

- Обработка с меньшим временем снижает коэффициент трения для более жесткого полиуретана, и дает стабильно высокий коэффициент трения, слабо меняющийся в рассмотренных диапазонах нагрузок и скоростей, для более податливого.

### **Практические результаты работы.**

Экспериментально-теоретический метод для установления влияния толщины покрытия композиционного полимера на характеристики трения с учетом фрикционного нагрева может быть использован для определения оптимальной толщины подобных материалов для необходимого сочетания демпфирующих и антифрикционных свойств (приложение Б).

В узлах трения, защищенных от излучения, двухслойный композиционный материал резина – СВМПЭ может быть использован в условиях значительного перепада температур (приложение Б).

Экспериментально-теоретический метод определения свойств вязкоупругих материалов на основе данных индентирования может быть использован для других подобных материалов.

Полиуретаны используются в качестве имплантатов, поэтому при расчете напряженно-деформированного состояния медицинского изделия из модифицированного полиуретана важно учитывать влияние температуры на его механические свойства.

Поверхностная ионная обработка может быть использована как средство управления коэффициентом трения полиуретана и обеспечения его стабильно высоких фрикционных свойств.

**Рекомендации и перспективы дальнейших исследований по теме работы.**

Недостатком сверхвысокомолекулярного полиэтилена является низкая точка текучести, которая в сочетании с высоким (для полимеров) модулем Юнга приводит к развитию пластической деформации. Сочетание тонких слоев сверхвысокомолекулярного полиэтилена с резиной приводит к снижению контактных и внутренних напряжений, что позволяет избежать проявления пластичности. Таким образом, перспективным направлением остается отработка технологии получения материала с покрытием толщиной меньше 100 мкм и его исследованием. В то же время, чем толще покрытие, тем ниже демпфирующая способность материала. Это означает, что для конкретных узлов трения и условий нагрузки существует оптимальная толщина покрытия, обеспечивающая сочетание демпфирующих и антифрикционных свойств композита резина – СВМПЭ.

### Список литературы

1. Шкалей И.В., Торская Е.В. Влияние поверхностной ионно-плазменной обработки на триботехнические характеристики полиуретана // Трение и износ. — 2023. — Т. 44. — № 4. — С. 376-384.
2. Торская Е.В., Яковенко А.А., Шкалей И.В., Свистков А.Л. Исследование зависимости свойств модифицированных полиуретанов от температуры методом индентирования // Физическая мезомеханика. — 2023. — Т. 26. — № 3. — С. 29-38.
3. Torskaya E., Shkalei I., Stepanov F., Makhovskaya Y., Dyakonov A., Petrova N. Using Thin Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Coatings to Reduce Friction in Frost-Resistant Rubbers // Polymers. — 2024. — Vol. 16. — No. 20. — P. 2870.
4. Shkalei I., Horng J.-H., Torskaya E., Bukovsky P., Morozov A., Stepanov F., Petrova N., Dyakonov A., Mukhin V. Effect of climatic and thermal aging on friction of frost-resistant rubber with and without ultra-high molecular weight polyethylene coating // Coatings. — 2025. — Vol. 15. — No. 5. — P. 514.
5. Шкалей И.В. Влияние старения на триботехнические характеристики двухслойного композита морозостойкая резина – сверхвысокомолекулярный полиэтилен // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. — 2025. — № 3. — С. 231-238.
6. Торская Е.В., Степанов Ф.И., Цуканов И.Ю., Шкалей И.В. Скольжение индентора по вязкоупругому телу с покрытием: Моделирование и экспериментальное исследование // Актуальные проблемы механики сплошной среды: Материалы VI международной конференции. — Ереван: НУАСА, 2019. — С. 326-330.
7. Шкалей И.В., Торская Е.В., Дьяконов А.А. Трибологические свойства покрытий СВМПЭ на подложке из морозостойкой резины // Новые материалы и технологии в условиях Арктики [Электронный ресурс]: материалы VI Международной конференции с элементами научной школы для молодежи,



посвященной 30-летию высшего химического образования в Республике Саха (Якутия). — Якутск: СВФУ им. М.К. Аммосова, 2023. — С. 99-100.

8. Шкалей И.В., Щербакова О.О., Муравьева Т.И. Исследование морозостойких резин с антифрикционным покрытием // Тезисы докладов объединенной конференции «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике». — 2023. — С. 77.

9. Шкалей И.В., Торская Е.В. Исследование трения скольжения полиуретана с карбонизированным нанослоем // Трибология – машиностроению: Труды XV Международной научно-технической конференции. — М.: ИМАШ РАН, 2024. — С. 235-237.

10. Carraher Jr. C.E. Introduction to Polymer Chemistry. — Boca Raton: CRC Press, 2017. — 588 p.

11. Sperling L.H. Introduction to Physical Polymer Science. — New York: Wiley, 2015. — 880 p.

12. Young R.J., Lovell P.A. Introduction to Polymers. — Boca Raton: CRC Press, 2011. — 688 p.

13. Bower D.I. An Introduction to Polymer Physics. — New York: Cambridge University Press, 2002. — 465 p.

14. Патент № 728981 Germany, C08G18/32. A process for the production of polyurethanes and polyureas: № DE159592D : заявл. 13.11.1937 : опубл. 07.12.1942 / O. Bayer, W. Siefken, H. Rinke, L. Orthner, H. Schild ; заявитель и правообладатель I.G. Farbenindustrie AG.

15. Von Wurtz A. Ueber die Verbindungen der Cyanursäure und Cyansäure mit Aethyloxyd, Methyloxyd, Amyloxyd und die daraus entstehenden Producte; Acetyl- und Metacetylharnstoff, Methylamin, Aethylamin, Valeramin // Justus Liebigs Annalen der Chemie. — 1849. — Vol. 71. — No. 3. — P. 326-342.

16. Hermes M.E. Enough for one lifetime: Wallace Carothers, inventor of nylon : History of modern chemical sciences. — Washington, D.C.: American Chemical Society and the Chemical Heritage Foundation, 1996. — 345 p.

17. Патент № 2511544 USA, C08G18/3206. Diol-diliscyanate high molecular polymerization products: № US239456A : заявл. 08.11.1938 : опубл. 13.06.1950 / H. Rinke, H. Schild, W. Siefken.
18. Szycher M. Szycher's handbook of polyurethanes. — Boca Raton: CRC Press, 1999. — 1144 p.
19. Bayer O. Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane) // *Angewandte Chemie*. — 1947. — Vol. 59. — No. 9. — P. 257-272.
20. Polyurethane Market Size, Share, and Trends 2024 to 2034. — URL: <https://precedenceresearch.com/polyurethanemarket> (дата обращения: 15.10.2024).
21. Delebecq E., Pascault J.-P., Boutevin B., Ganachaud F. On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane // *Chemical Reviews*. — 2013. — Vol. 113. — No. 1. — P. 80-118.
22. Eling B., Tomović Ž., Schädler V. Current and Future Trends in Polyurethanes: An Industrial Perspective // *Macromolecular Chemistry and Physics*. — 2020. — Vol. 221. — No. 14. — P. 2000114.
23. Sato S., Yamaguchi T., Shibata K., Nishi T., Moriyasu K., Harano K., Hokkirigawa K. Dry sliding friction and Wear behavior of thermoplastic polyurethane against abrasive paper // *Biotribology*. — 2020. — Vol. 23. — P. 100130.
24. Xia P., Liu P., Wu S., Zhang Q., Wang P., Hu R., Xing K., Liu C., Song A., Yang X., Huang Y. Highly stretchable and sensitive flexible resistive strain sensor based on waterborne polyurethane polymer for wearable electronics // *Composites Science and Technology*. — 2022. — Vol. 221. — P. 109355.
25. Deng R., Davies P., Bajaj A.K. Flexible polyurethane foam modelling and identification of viscoelastic parameters for automotive seating applications // *Journal of Sound and Vibration*. — 2003. — Vol. 262. — No. 3. — P. 391-417.
26. Padsalgikar A.D. Medical Applications of Polyurethanes // *Applications of Polyurethanes in Medical Devices*. — Elsevier, 2022. — P. 159-208.
27. Shen C., Shao R., Wang W., Wu X., Zhou B., Zhao L., Siddique A., Xu Z. Progress of flame retardant research on flexible polyurethane foam // *European Polymer Journal*. — 2024. — Vol. 220. — P. 113478.

28. Somarathna H.M.C.C., Raman S.N., Mohotti D., Mutalib A.A., Badri K.H. The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review // *Construction and Building Materials*. — 2018. — Vol. 190. — P. 995-1014.
29. Zafar S., Kahraman R., Shakoor R.A. Recent developments and future prospective of polyurethane coatings for corrosion protection – a focused review // *European Polymer Journal*. — 2024. — Vol. 220. — P. 113421.
30. Ahirwar D., Telang A., Purohit R., Namdev A. A short review on polyurethane polymer composite // *Materials Today: Proceedings*. — 2022. — Vol. 62. — P. 3804-3810.
31. Mandarino M.P., Salvatore J.E. Polyurethane polymer—Its use in fractured and diseased bones // *The American Journal of Surgery*. — 1959. — Vol. 97. — No. 4. — P. 442-446.
32. Yu L.S., Yuan B.I., Bishop D., Topaz S., Griensven J.V., Hofma S., Swier P., Klinkmann J., Kolff J., Kolff W.J. New Polyurethane Valves in New Soft Artificial Hearts: // *ASAIO Transactions*. — 1989. — Vol. 35. — No. 3. — P. 301-303.
33. Dang G., Gu J., Song J., Li Z., Hao J., Wang Y., Wang C., Ye T., Zhao F., Zhang Y.-F., Tay F.R., Niu L., Xia L. Multifunctional polyurethane materials in regenerative medicine and tissue engineering // *Cell Reports Physical Science*. — 2024. — Vol. 5. — No. 7. — P. 102053.
34. Teo A.J.T., Mishra A., Park I., Kim Y.-J., Park W.-T., Yoon Y.-J. Polymeric Biomaterials for Medical Implants and Devices // *ACS Biomaterials Science & Engineering*. — 2016. — Vol. 2. — No. 4. — P. 454-472.
35. Ward R.S., Jones R.L. Polyurethanes and Silicone Polyurethane Copolymers // *Comprehensive Biomaterials*. — Elsevier, 2011. — P. 431-477.
36. Klement P., Du Y.J., Berry L.R., Tressel P., Chan A.K.C. Chronic performance of polyurethane catheters covalently coated with ATH complex: A rabbit jugular vein model // *Biomaterials*. — 2006. — Vol. 27. — No. 29. — P. 5107-5117.
37. Ward W.K. A Review of the Foreign-body Response to Subcutaneously-implanted Devices: The Role of Macrophages and Cytokines in Biofouling and Fibrosis

// Journal of Diabetes Science and Technology. — 2008. — Vol. 2. — No. 5. — P. 768-777.

38. Anders A. Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition. — Weinheim: Wiley-VCH, 2004. — 736 p.

39. Suzuki Y., Kusakabe M., Lee J.-S., Kaibara M., Iwaki M., Sasabe H. Endothelial cell adhesion to ion implanted polymers // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 1992. — Vol. 65. — No. 1-4. — P. 142-147.

40. Melnig V., Apetroaei N., Dumitrascu N., Suzuki Y., Tura V. Improvement of polyurethane surface biocompatibility by plasma and ion beam techniques // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. — 2005. — Vol. 7. — P. 2521-2528.

41. Bacakova L., Svorcik V., Rybka V., Micek I., Hnatowicz V., Lisa V., Kocourek F. Adhesion and proliferation of cultured human aortic smooth muscle cells on polystyrene implanted with N<sup>+</sup>, F<sup>+</sup> and Ar<sup>+</sup> ions: correlation with polymer surface polarity and carbonization // Biomaterials. — 1996. — Vol. 17. — No. 11. — P. 1121-1126.

42. Marletta G. Chemical reactions and physical property modifications induced by keV ion beams in polymers // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 1990. — Vol. 46. — No. 1-4. — P. 295-305.

43. Wong K.H., Zinke-Allmang M., Wan W.K., Zhang J.Z., Hu P. Low energy oxygen ion beam modification of the surface morphology and chemical structure of polyurethane fibers // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2006. — Vol. 243. — No. 1. — P. 63-74.

44. Chen J.S., Sun Z., Guo P.S., Zhang Z.B., Zhu D.Z., Xu H.J. Effect of ion implantation on surface energy of ultrahigh molecular weight polyethylene // Journal of Applied Physics. — 2003. — Vol. 93. — No. 9. — P. 5103-5108.

45. Chudinov V., Kondyurina I., Terpugov V., Kondyurin A. Weakened foreign body response to medical polyurethane treated by plasma immersion ion implantation

// Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2019. — Vol. 440. — P. 163-174.

46. Li S., Zhang Y., Ma X., Qiu S., Chen J., Lu G., Jia Z., Zhu J., Yang Q., Chen J., Wei Y. Antimicrobial Lignin-Based Polyurethane/Ag Composite Foams for Improving Wound Healing // *Biomacromolecules*. — 2022. — Vol. 23. — No. 4. — P. 1622-1632.

47. Wang L., Cao W., Wang X., Li P., Zhou J., Zhang G., Li X., Xing X. Biodegradable silver-loaded polycation modified nanodiamonds/polyurethane scaffold with improved antibacterial and mechanical properties for cartilage tissue repairing // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. — 2019. — Vol. 30. — No. 4. — P. 41.

48. Мохирева К.А., Свистков А.Л., Шадрин В.В., Соколов А.К., Возняковский А.П., Неверовская А.Ю. Механическое поведение полиуретановых композитов с наноразмерными наполнителями // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика*. — 2023. — № 2. — С. 133-141.

49. Badamshina E., Estrin Y., Gafurova M. Nanocomposites based on polyurethanes and carbon nanoparticles: preparation, properties and application // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2013. — Vol. 1. — No. 22. — P. 6509.

50. Elleuch R., Elleuch K., Salah B., Zahouani H. Tribological behavior of thermoplastic polyurethane elastomers // *Materials & Design*. — 2007. — Vol. 28. — No. 3. — P. 824-830.

51. Wang S., Yuan Y., Tan P., Zhu H., Luo K. Experimental study on mechanical properties of casting high-capacity polyurethane elastomeric bearings // *Construction and Building Materials*. — 2020. — Vol. 265. — P. 120725.

52. Jiang S., Puhan D., Huang J., Yang Z., Zhang L., Yuan T., Bai X., Yuan C. Tribological properties of graphene-reinforced polyurethane bearing material // *Tribology International*. — 2024. — Vol. 193. — P. 109481.

53. Jiang S., Wong J.S.S., Puhan D., Yuan T., Bai X., Yuan C. Tribological evaluation of thermoplastic polyurethane-based bearing materials under water

lubrication: Effect of load, sliding speed, and temperature // *Friction*. — 2024. — Vol. 12. — No. 8. — P. 1801-1815.

54. Jia T., Tian H., Liu S., Zhang S., Ning N., Yu B., Tian M. Erucamide/thermoplastic polyurethane blend with low coefficient of friction, high elasticity and good mechanical properties for intelligent wearable devices // *Polymer International*. — 2023. — Vol. 72. — No. 9. — P. 813-821.

55. Feng W., Patel S.H., Young M., Zunino J.L., Xanthos M. Smart polymeric coatings—recent advances // *Advances in Polymer Technology*. — 2007. — Vol. 26. — No. 1. — P. 1-13.

56. Martínez-Martínez D., Tiss B., Glanzmann L.N., Wolthuizen D.J., Cunha L., Mansilla C., De Hosson J.Th.M. Protective films on complex substrates of thermoplastic and cellular elastomers: Prospective applications to rubber, nylon and cork // *Surface and Coatings Technology*. — 2022. — Vol. 442. — Protective films on complex substrates of thermoplastic and cellular elastomers. — P. 128405.

57. Zhou B., Liu Z., Xu B., Rogachev A.V., Yarmolenko M.A., Rogachev A.A. Modification of Cu-PE-PTFE composite coatings on rubber surface by low-energy electron beam dispersion with glow discharge // *Polymer Engineering & Science*. — 2018. — Vol. 58. — No. 1. — P. 103-111.

58. Liu Y., Bian D., Wang J., Zhao Y. Influence of pore-forming agent on wear resistance of composite coating // *Surface Engineering*. — 2022. — Vol. 38. — No. 2. — P. 208-215.

59. Aliyu I.K., Samad M.A., Al-Qutub A. Tribological characterization of a bearing coated with UHMWPE/GNPs nanocomposite coating // *Surface Engineering*. — 2021. — Vol. 37. — No. 1. — P. 60-69.

60. Петров С.В., Рогачев А.А., Лучников П.А. Модификация поверхности резинотехнических уплотнителей узлов трибосопряжений путем нанесения полимерных покрытий в вакууме // *Конструкции из композиционных материалов*. — 2008. — № 4. — С. 43-51.

61. Ташлыков И.С., Касперович А.В., Касперович В.И., Шадрухин М.Г. Поверхностная модификация резины осаждением покрытий // Каучук и резина. — 1999. — № 1. — С. 25-27.

62. Андриасян Ю.О., Ливанова Н.М., Сухарева К.В. Поверхностная модификация резин на основе диенового каучука хлорсодержащим эластомерным компонентом (хлорбутиловым каучуком), полученным по технологии механохимической галоидной модификации // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: Доклады XXI научно-практической конференции. — М.: ООО "Научно-исследовательский центр «НИИШП», 2016. — С. 116-118.

63. Соколова М.Д., Дьяконов А.А., Шадрин Н.В. Поверхностная модификация резин с целью повышения агрессивности и износостойкости // Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций: Сборник материалов. — Екатеринбург: ИМАШ УрО РАН, 2016. — С. 95.

64. Абдрашитов Э.Ф., Тарасенко В.А., Тихомиров Л.А., Пономарев А.Н. Трение и износ плазмохимически модифицированных эластомеров // Трение и износ. — 2001. — Т. 22. — № 2. — С. 190-196.

65. Mathew G., Huh M. -Y., Rhee J.M., Lee M. -H., Nah C. Improvement of properties of silica-filled styrene-butadiene rubber composites through plasma surface modification of silica // Polymers for Advanced Technologies. — 2004. — Vol. 15. — No. 7. — P. 400-408.

66. Абзальдинов Х.С., Яруллин А.Ф. Современные тенденции в области модификации эластомеров высокомолекулярными соединениями и олигомерами (обзор) // Производство и использование эластомеров. — 2021. — № 3. — С. 13-21.

67. Smith J.R., Lamprou D.A. Polymer coatings for biomedical applications: a review // Transactions of the IMF. — 2014. — Vol. 92. — No. 1. — P. 9-19.

68. Abdul Samad M. Recent Advances in UHMWPE/UHMWPE Nanocomposite/UHMWPE Hybrid Nanocomposite Polymer Coatings for Tribological Applications: A Comprehensive Review // Polymers. — 2021. — Vol. 13. — No. 4. — P. 608.

69. Surikov V.I., Nikolaev I.V., Polonyankin D.A., Tselykh E.P., Rogachev E.A., Surikov V.I. Morphology, composition and tribological properties of tantalum coatings deposited onto a rubber substrate // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2017. — Vol. 858. — P. 012034.

70. Tikhomirov L.A., Tarasenko V.A., Kostina T.Yu., Dorofeeva L.V. The Effect of Molybdenum Disulphide on the Tribotechnical Characteristics of Polyamide Coatings on Nitrile Rubber Compounds // *International Polymer Science and Technology*. — 2015. — Vol. 42. — No. 3. — P. 31-34.

71. Ning K., Lu J., Xie P., Hu J., Huang J., Sheng K. Study on surface modification of silicone rubber for composite insulator by electron beam irradiation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 2021. — Vol. 499. — P. 7-16.

72. Jin M., Zhang X., Emeline A.V., Numata T., Murakami T., Fujishima A. Surface modification of natural rubber by TiO<sub>2</sub> film // *Surface and Coatings Technology*. — 2008. — Vol. 202. — No. 8. — P. 1364-1370.

73. Dyakonov A.A., Shadrinov N.V., Sokolova M.D., Fedorov A.L., Sleptsova S.A., Okhlopko A.A. Research of the Effect of Diphenylguanidine on the Adhesive Interaction of Elastomers with Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. — 2019. — P. 476-487.

74. Dyakonov A.A., Vasilev A.P., Danilova S.N., Okhlopko A.A., Tarasova P.N., Lazareva N.N., Ushkanov A.A., Tuisov A.G., Kychkin A.K., Vinokurov P.V. Two-Layer Rubber-Based Composite Material and UHMWPE with High Wear Resistance // *Materials*. — 2022. — Vol. 15. — No. 13. — P. 4678.

75. Shadrinov N.V., Sokolova M.D., Dyakonov A.A. Mechanical Properties and Deformation Features of Nitrile Butadiene Rubber with Protective Coating from Ultra High-Molecular Weight Polyethylene // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. — 2021. — Vol. 1079. — No. 4. — P. 042015.

76. Селютин Г.Е., Гаврилов Ю.Ю., Воскресенская Е.Н., Захаров В.А., Никитин В.Е., Полубояров В.А. Композиционные материалы на основе



сверхвысокомолекулярного полиэтилена: свойства, перспективы использования // Химия в интересах устойчивого развития. — 2010. — Т. 18. — № 3. — С. 375-388.

77. Галибеев С.С., Хайруллин Р.З., Архиреев В.П. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Тенденции и перспективы // Вестник Казанского технологического университета. — 2008. — № 2. — С. 50-55.

78. Mengjin W., Lixia J., Suling L., Zhigang Q., Sainan W., Ruosi Y. Interfacial performance of high-performance fiber-reinforced composites improved by cold plasma treatment: A review // Surfaces and Interfaces. — 2021. — Vol. 24. — P. 101077.

79. Коган Э.А., Лоев Б.И., Балалаев Э.Г. Об адгезии термопластов к эластомерам // Коллоидный журнал. — 1970. — Т. 32. — № 3. — С. 373-380.

80. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. — М.: Химия, 1974. — 392 с.

81. Chhetri S., Bougherara H. A comprehensive review on surface modification of UHMWPE fiber and interfacial properties // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. — 2021. — Vol. 140. — P. 106146.

82. Orndorff, R.L. New UHMWPE/Rubber Bearing Alloy // Journal of Tribology. — 2000. — Vol. 122. — No. 1. — P. 367-373.

83. Roy R., Laha A., Awasthi N., Majumdar A., Butola B.S. Multi layered natural rubber coated woven P-aramid and UHMWPE fabric composites for soft body armor application // Polymer Composites. — 2018. — Vol. 39. — No. 10. — P. 3636-3644.

84. Fazal A., Fancey K.S. UHMWPE fibre-based composites: Prestress-induced enhancement of impact properties // Composites Part B: Engineering. — 2014. — Vol. 66. — P. 1-6.

85. Zhimin Y., Xincong Z., Hongling Q., Wanying N., Hao W., Kai L., Yumin T. Study on tribological and vibration performance of a new UHMWPE/graphite/NBR water lubricated bearing material // Wear. — 2015. — Vols. 332-333. — P. 872-878.

86. Wang C.-Y., He G.-J., Huang W.-T., Cao X.-W., Zou X.-L., Feng Y.-H. Controlled functionalisation of PE in molten state using ozone at the gas-fluid interface // Polymer Degradation and Stability. — 2022. — Vol. 202. — P. 110025.

87. Yuan R., Chu Z., Wu X., Kong F., Jiang G., Shen Y., Zhao D. Surface modification of UHMWPE fibers with chlorination and polydopamine for enhancing the mechanical properties of composites // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2022. — Vol. 139. — No. 41. — P. e52988.
88. Wang L., Gao S., Wang J., Wang W., Zhang L., Tian M. Surface modification of UHMWPE fibers by ozone treatment and UV grafting for adhesion improvement // *The Journal of Adhesion*. — 2018. — Vol. 94. — No. 1. — P. 30-45.
89. Сергеева Е.А., Костина К.Д. Способы получения композитов и изделий на основе ткани из СВМПЭ и резины для производства топливных баков // *Вестник Казанского технологического университета*. — 2014. — № 5. — С. 101-105.
90. Andreopoulos A.G., Tarantili P.A. A Review on Various Treatments of UHMPE Fibers // *Journal of Elastomers & Plastics*. — 1998. — Vol. 30. — No. 2. — P. 118-132.
91. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. — М.: Химия, 1980. — 304 с.
92. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. — Киев: Наукова думка, 1984. — 341 с.
93. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ениколопов Н.С. Принципы создания полимерных композиционных материалов. — М.: Химия, 1990. — 240 с.
94. Клячкин Ю.С., Шендрик Е.Н. Структура и свойства композитов на основе дисперсных систем. — М.: Химия, 1992. — 230 с.
95. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. Перевод с англ. под ред. Годовского Ю.К. — М.: Химия, 1979. — 439 с.
96. Hess W.M., Herd C.R., Vegvari P.C. Characterization of Immiscible Elastomer Blends // *Rubber Chemistry and Technology*. — 1993. — Vol. 66. — No. 3. — P. 329-375.
97. Мирошников Ю.П. Прогнозирование и дизайн фазовой морфологии смесей полимеров // *Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова*. — 2011. — Т. 6. — № 5. — С. 53-64.

98. Матвиенко А.Н., Мирошников Ю.П. Оптимизация фазовой морфологии для пористых материалов на основе многокомпонентных смесей полимеров // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. — 2008. — Т. 3. — № 5. — С. 24-31.

99. Мирошников Ю.П., Волошина Ю.Н. Влияние межфазного взаимодействия на степень дисперсности бинарных смесей несовместимых полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия А. — 2000. — Т. 42. — № 2. — С. 253-261.

100. Тхакахов Р.Б., Барагунова Л.В. Морфология и поверхностное натяжение наномодифицированных смесей на основе бутадиен-акрилонитрильного эластомера с поливинилхлоридом // Пластические массы. — 2015. — № 7-8. — С. 41-45.

101. Соколова М.Д., Попов С.Н., Давыдова М.Л., Дьяконов А.А., Шадринов Н.В. Поверхностная модификация резин уплотнительного назначения // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. — 2015. — № 4(80). — С. 73-77.

102. Соколова М.Д., Шадринов Н.В., Давыдова М.Л., Сафронов А.Ф. Исследование межфазного взаимодействия в полимерэластомерных композициях методом атомно-силовой микроскопии // Инженерный вестник Дона. — 2010. — Т. 14. — № 4. — С. 150-156.

103. Дьяконов А.А., Данилова С.Н., Васильев А.П., Охлопкова А.А., Слепцова С.А., Васильева А.А. Исследование влияния серы, дифенилгуанидина и 2-меркаптобензтиазола на физико-механические свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Перспективные материалы. — 2020. — № 1. — С. 43-53.

104. Bowden F.P., Tabor D. The Friction and Lubrication of Solids. — New York: Oxford University Press, 2001. — 374 p.

105. Крагельский И.В. Трение и износ. — 2-е перераб. и доп. — М: Машиностроение, 1968. — 480 с.

106. Myshkin N.K., Kovalev A.V. Adhesion and Friction of Polymers // Polymer Tribology. — London: Imperial College Press, 2009. — P. 3-37.

107. Friedrich K. Friction and wear of polymer composites : Composite materials series. — Amsterdam Oxford New York [etc.]: Elsevier, 1986.

108. Singer I.L., Pollock H.M., eds. Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes. — Dordrecht: Springer Netherlands, 1992.

109. Johnson K.L., Kendall K., Roberts A.D. Surface energy and the contact of elastic solids // Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences. — 1971. — Vol. 324. — No. 1558. — P. 301-313.

110. Ciavarella M., Joe J., Papangelo A., Barber J.R. The role of adhesion in contact mechanics // Journal of The Royal Society Interface. — 2019. — Vol. 16. — No. 151. — P. 20180738.

111. Johnson K.L. The adhesion of two elastic bodies with slightly wavy surfaces // International Journal of Solids and Structures. — 1995. — Vol. 32. — No. 3-4. — P. 423-430.

112. Popov V.L., Pohrt R., Li Q. Strength of adhesive contacts: Influence of contact geometry and material gradients // Friction. — 2017. — Vol. 5. — No. 3. — P. 308-325.

113. Derjaguin B.V., Muller V.M., Toporov Yu.P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles // Journal of Colloid and Interface Science. — 1975. — Vol. 53. — No. 2. — P. 314-326.

114. Johnson K.L., Greenwood J.A. An Adhesion Map for the Contact of Elastic Spheres // Journal of Colloid and Interface Science. — 1997. — Vol. 192. — No. 2. — P. 326-333.

115. Persson B.N.J., Tosatti E. The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids // The Journal of Chemical Physics. — 2001. — Vol. 115. — No. 12. — P. 5597-5610.

116. Tiwari A., Dorogin L., Bennett A.I., Schulze K.D., Sawyer W.G., Tahir M., Heinrich G., Persson B.N.J. The effect of surface roughness and viscoelasticity on rubber adhesion // Soft Matter. — 2017. — Vol. 13. — No. 19. — P. 3602-3621.

117. Meine K., Kloth K., Schneider T., Spaltmann D. The influence of surface roughness on the adhesion force // Surface and Interface Analysis. — 2004. — Vol. 36. — No. 8. — P. 694-697.

118. Pickering J.P., Van Der Meer D.W., Vancso G.J. Effects of contact time, humidity, and surface roughness on the adhesion hysteresis of polydimethylsiloxane // *Journal of Adhesion Science and Technology*. — 2001. — Vol. 15. — No. 12. — P. 1429-1441.

119. Lorenz B., Krick B.A., Mulakaluri N., Smolyakova M., Dieluweit S., Sawyer W.G., Persson B.N.J. Adhesion: role of bulk viscoelasticity and surface roughness // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2013. — Vol. 25. — No. 22. — P. 225004.

120. Greenwood J.A., Tripp J.H. The Elastic Contact of Rough Spheres // *Journal of Applied Mechanics*. — 1967. — Vol. 34. — No. 1. — P. 153-159.

121. Fuller K.N.G., Tabor D. The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids // *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*. — 1975. — Vol. 345. — No. 1642. — P. 327-342.

122. Purtov J., Gorb E.V., Steinhart M., Gorb S.N. Measuring of the hardly measurable: adhesion properties of anti-adhesive surfaces // *Applied Physics A*. — 2013. — Vol. 111. — No. 1. — P. 183-189.

123. Guduru P.R. Detachment of a rigid solid from an elastic wavy surface: Theory // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. — 2007. — Vol. 55. — No. 3. — P. 445-472.

124. Kesari H., Lew A.J. Effective macroscopic adhesive contact behavior induced by small surface roughness // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. — 2011. — Vol. 59. — No. 12. — P. 2488-2510.

125. Briscoe B. Wear of polymers: an essay on fundamental aspects // *Tribology International*. — 1981. — Vol. 14. — No. 4. — P. 231-243.

126. Briscoe B.J., Tabor D. Friction and wear of polymers: The role of mechanical properties // *British Polymer Journal*. — 1978. — Vol. 10. — No. 1. — P. 74-78.

127. Clark D.T., Feast W.J., eds. *Polymer surfaces*. — Chichester ; New York: Wiley, 1978. — 441 p.

128. Lee L.-H. *Advances in Polymer Friction and Wear : Polymer Science and Technology*. — Boston, MA: Springer, 1975.

129. Dowson D., Godet M., Taylor C.M. The Wear of Non-metallic Materials: Proceedings of the 3rd Leeds-Lyon Symposium on Tribology Held in the Institute of Tribology. — England: Professional Engineering Publishing, 1978.

130. Lancaster J.K. Dry bearings: a survey of materials and factors affecting their performance // Tribology. — 1973. — Vol. 6. — No. 6. — P. 219-251.

131. Айнбиндер С.Б., Тюнина Э.Л. Введение в теорию трения полимеров. — Рига: Зинатне, 1978. — 223 с.

132. Крагельский И.В., Добычин М.Н., Комбалов В.С. Основы расчетов на трение и износ. — М.: Машиностроение, 1977. — 526 с.

133. Белый В.А., Свириденко А.И., Петроковец М.И., Савкин В.Г. Трение полимеров. — М.: Наука, 1972. — 202 с.

134. Мур Д. Трение и смазка эластомеров. — М.: Химия, 1977. — 262 с.

135. Горячева И.Г., Маховская Ю.Ю., Морозов А.В., Степанов Ф.И. Трение эластомеров. Моделирование и эксперимент. — Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2017. — 204 с.

136. Бартнев Г.М., Лаврентьев В.В. Трение и износ полимеров. — Л.: Химия, 1972. — 240 с.

137. Han Y., Chen J. Experimental investigation on tribological properties of UHMWPE with the addition of basalt fiber // Advanced Composites Letters. — 2019. — Vol. 28. — P. 2633366X1989459.

138. Wang Y., Yin Z., Li H., Gao G., Zhang X. Friction and wear characteristics of ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) composites containing glass fibers and carbon fibers under dry and water-lubricated conditions // Wear. — 2017. — Vols. 380-381. — P. 42-51.

139. Schallamach A. The Load Dependence of Rubber Friction // Proceedings of the Physical Society. Section B. — 1952. — Vol. 65. — No. 9. — P. 657-661.

140. Резниковский М.М., Лукомская А.И. Механические испытания каучука и резины. — М.: Химия, 1968. — 500 с.

141. Shooter K.V., Tabor D. The Frictional Properties of Plastics // Proceedings of the Physical Society. Section B. — 1952. — Vol. 65. — No. 9. — P. 661-671.

142. Fort T. Adsorption and Boundary Friction on Polymer Surfaces // The Journal of Physical Chemistry. — 1962. — Vol. 66. — No. 6. — P. 1136-1143.
143. Petrica M., Duscher B., Koch T., Archodoulaki V.-M. Studies on tribological behavior of PEEK and PE-UHMW // Proceedings of the Regional Conference Graz 2015 – Polymer Processing Society. — Graz, Austria, 2016. — P. 070001.
144. Wang Q., Wang Y., Wang H., Fan N., Yan F. Fretting Wear Behavior of UHMWPE Under Different Temperature Conditions // Journal of Macromolecular Science, Part B. — 2017. — Vol. 56. — No. 7. — P. 493-504.
145. Alam F., Choosri M., Gupta T.K., Varadarajan K.M., Choi D., Kumar S. Electrical, mechanical and thermal properties of graphene nanoplatelets reinforced UHMWPE nanocomposites // Materials Science and Engineering: B. — 2019. — Vol. 241. — P. 82-91.
146. Saikko V., Morad O., Viitala R. Effect of temperature on UHMWPE and VEXLPE friction and wear against CoCr in noncyclic tests // Wear. — 2022. — Vols. 490-491. — P. 204190.
147. Cao M., Chen L., Xu R., Fang Q. Effect of the temperature on ballistic performance of UHMWPE laminate with limited thickness // Composite Structures. — 2021. — Vol. 277. — P. 114638.
148. McC. Ettles C.M. Polymer and Elastomer Friction in the Thermal Control Regime // A S L E Transactions. — 1987. — Vol. 30. — No. 2. — P. 149-159.
149. Imado K., Miura A., Nagatoshi M., Kido Y., Miyagawa H., Higaki H. A Study of Contact Temperature Due to Frictional Heating of UHMWPE // Tribology Letters. — 2004. — Vol. 16. — No. 4. — P. 265-273.
150. Гольберг И.И. Механическое поведение полимерных материалов. — М.: Химия, 1970. — 192 с.
151. Kulik V.M., Boiko A.V. Physical Principles of Methods for Measuring Viscoelastic Properties // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. — 2018. — Vol. 59. — No. 5. — P. 874-885.

152. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства материалов в субмикро- и наномасштабе. Недавние результаты и достижения (Обзор) // Физика твердого тела. — 2021. — Т. 63. — № 1. — С. 3.

153. Ramakers-van Dorp E., Haenel T., Sturm F., Möglinger B., Hausnerova B. On merging DMA and microindentation to determine local mechanical properties of polymers // Polymer Testing. — 2018. — Vol. 68. — P. 359-364.

154. Рудницкий В.А., Крень А.П. Испытание эластомерных материалов методами индентирования. — Минск: Белорус. наука, 2007. — 227 с.

155. Джонсон К., Наумов В.Э., Спектор А.А. Механика контактного взаимодействия. — Мир, 1989.

156. Chyasnavichyus M., Young S.L., Tsukruk V.V. Probing of Polymer Surfaces in the Viscoelastic Regime // Langmuir. — 2014. — Vol. 30. — No. 35. — P. 10566-10582.

157. Zhai M., McKenna G.B. Viscoelastic modeling of nanoindentation experiments: A multicurve method // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. — 2014. — Vol. 52. — No. 9. — P. 633-639.

158. Wang Y., Shang L., Zhang P., Yan X., Zhang K., Dou S., Zhao J., Li Y. Measurement of viscoelastic properties for polymers by nanoindentation // Polymer Testing. — 2020. — Vol. 83. — P. 106353.

159. Stan F., Turcanu (Constantinescu) A.-M., Fetecau C. Analysis of Viscoelastic Behavior of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites by Instrumented Indentation // Polymers. — 2020. — Vol. 12. — No. 11. — P. 2535.

160. Parvini C.H., Saadi M.A.S.R., Solares S.D. Extracting viscoelastic material parameters using an atomic force microscope and static force spectroscopy // Beilstein Journal of Nanotechnology. — 2020. — Vol. 11. — P. 922-937.

161. Brückner B.R., Nöding H., Janshoff A. Viscoelastic Properties of Confluent MDCK II Cells Obtained from Force Cycle Experiments // Biophysical Journal. — 2017. — Vol. 112. — No. 4. — P. 724-735.



162. Efremov Y.M., Wang W.-H., Hardy S.D., Geahlen R.L., Raman A. Measuring nanoscale viscoelastic parameters of cells directly from AFM force-displacement curves // *Scientific Reports*. — 2017. — Vol. 7. — No. 1. — P. 1541.

163. Yazdi S.J.M., Cho K.S., Kang N. Characterization of the viscoelastic model of in vivo human posterior thigh skin using ramp-relaxation indentation test // *Korea-Australia Rheology Journal*. — 2018. — Vol. 30. — No. 4. — P. 293-307.

164. Abuhattum S., Mokbel D., Müller P., Soteriou D., Guck J., Aland S. An explicit model to extract viscoelastic properties of cells from AFM force-indentation curves // *iScience*. — 2022. — Vol. 25. — No. 4. — P. 104016.

165. Hamzaoui R., Guessasma S., Bennabi A. Characterization of the viscoelastic behavior of the pure bitumen grades 10/20 and 35/50 with macroindentation and finite element computation // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2013. — Vol. 130. — No. 5. — P. 3440-3450.

166. Fadil H., Jelagin D., Larsson P.-L. On the Measurement of two Independent Viscoelastic Functions with Instrumented Indentation Tests // *Experimental Mechanics*. — 2018. — Vol. 58. — No. 2. — P. 301-314.

167. Fadil H., Jelagin D., Partl M.N. Spherical indentation test for quasi-non-destructive characterisation of asphalt concrete // *Materials and Structures*. — 2022. — Vol. 55. — No. 3. — P. 102.

168. Brodbeck W.G., Colton E., Anderson J.M. Effects of adsorbed heat labile serum proteins and fibrinogen on adhesion and apoptosis of monocytes/macrophages on biomaterials // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. — 2003. — Vol. 14. — No. 8. — P. 671-675.

169. Larsson P.-L., Carlsson S. On microindentation of viscoelastic polymers // *Polymer Testing*. — 1998. — Vol. 17. — No. 1. — P. 49-75.

170. Odegard G.M., Gates T.S., Herring H.M. Characterization of viscoelastic properties of polymeric materials through nanoindentation // *Experimental Mechanics*. — 2005. — Vol. 45. — No. 2. — P. 130-136.

171. Herbert E.G., Oliver W.C., Pharr G.M. Nanoindentation and the dynamic characterization of viscoelastic solids // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2008. — Vol. 41. — No. 7. — P. 074021.

172. Yu L.-M., Huang H.-X. Temperature and shear dependence of rheological behavior for thermoplastic polyurethane nanocomposites with carbon nanofillers // *Polymer*. — 2022. — Vol. 247. — P. 124791.

173. Liu F., Wang J., Long S., Zhang H., Yao X. Experimental and modeling study of the viscoelastic-viscoplastic deformation behavior of amorphous polymers over a wide temperature range // *Mechanics of Materials*. — 2022. — Vol. 167. — P. 104246.

174. Sakai M., Shimizu S. Indentation rheometry for glass-forming materials // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2001. — Vol. 282. — No. 2-3. — P. 236-247.

175. Lee E.H., Radok J.R.M. The Contact Problem for Viscoelastic Bodies // *Journal of Applied Mechanics*. — 1960. — Vol. 27. — No. 3. — P. 438-444.

176. Hertz H. Ueber die Berührung fester elastischer Körper // *Journal für die reine und angewandte Mathematik*. — 1882. — Vol. 1882. — No. 92. — P. 156-171.

177. Галин Л.А. Контактные задачи теории упругости и вязкоупругости. — М.: Наука, 1980.

178. Ting T.C.T. The Contact Stresses Between a Rigid Indenter and a Viscoelastic Half-Space // *Journal of Applied Mechanics*. — 1966. — Vol. 33. — No. 4. — P. 845-854.

179. Бленд Д. Теория линейной вязко-упругости. — М.: Мир, 1965.

180. López-Guerra E.A., Eslami B., Solares S.D. Calculation of standard viscoelastic responses with multiple retardation times through analysis of static force spectroscopy AFM data // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. — 2017. — Vol. 55. — No. 10. — P. 804-813.

181. Карасева Ю.С., Башкатова Т.В., Черезова Е.Н., Хусаинов А.Д. Исследование продуктов взаимодействия полиэтилена с серой в качестве вулканизирующих агентов // *Вестник Казанского технологического университета*. — 2006. — № 4. — С. 57-62.

182. Давыдова М.Л., Шадрин Н.В. Полимер-эластомерные нанокомпозиты на основе бутадиен-нитрильной резины, сверхвысокомолекулярного полиэтилена и природного цеолита // Перспективные материалы. — 2010. — № 9. — С. 283-288.

183. Wani M.F., Stepanov F.I., Torskaya E.V., Shkalei I.V. The Elastic and Frictional Properties of Nanoscale Coatings Based on Molybdenum Disulfide at Micro and Nano Levels // Journal of Friction and Wear. — 2023. — Vol. 44. — No. 5. — P. 291-297.

184. Степанов Ф.И., Торская Е.В. Моделирование индентирования относительно жестких покрытий индентором произвольной формы // Трение и износ. — 2019. — Т. 40. — № 4. — С. 417-423.

185. Wypych G. UHMWPE ultrahigh molecular weight polyethylene // Handbook of Polymers. — Elsevier, 2016. — P. 693-697.

186. Morozov A.V., Murav'eva T.I., Petrova N.N., Portnyagina V.V., Ammosova V.N., Zagorskii D.L. Investigation of the Tribological and Adhesive Properties of Cold-Resistant Rubbers // International Polymer Science and Technology. — 2016. — Vol. 43. — No. 5. — P. 27-32.

187. Bukovskiy P.O., Morozov A.V., Petrova N.N., Timofeeva E.V. Study on the Influence of Activated Carbon Nanotubes on the Tribological Properties of Frost-Resistant Rubber // Mechanics of Solids. — 2019. — Vol. 54. — No. 8. — P. 1250-1255.

188. Морозов А.В., Петрова Н.Н. Методика оценки коэффициента трения уплотнительных морозостойких резин // Трение и износ. — 2016. — Т. 37. — № 2. — С. 162-167.

189. Никишин В.С., Шапиро Г.С. Пространственные задачи теории упругости для многослойных сред. — М.: ВЦ АН СССР, 1970. — 260 с.

190. Torskaya E.V., Stepanov F.I. Effect of Surface Layers in Sliding Contact of Viscoelastic Solids (3-D Model of Material) // Frontiers in Mechanical Engineering. — 2019. — Vol. 5. — P. 26.

191. Liu S., Wang Q., Liu G. A versatile method of discrete convolution and FFT (DC-FFT) for contact analyses // Wear. — 2000. — Vol. 243. — No. 1-2. — P. 101-111.

192. Evtushenko A.A., Ivanik E.G., Evtushenko E.A. Approximate method for determining the maximum temperature during quasistationary heating of a piecewise-homogeneous half-space // *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*. — 2005. — Vol. 46. — No. 3. — P. 375-385.

193. Macuvele D.L.P., Nones J., Matsinhe J.V., Lima M.M., Soares C., Fiori M.A., Riella H.G. Advances in ultra high molecular weight polyethylene/hydroxyapatite composites for biomedical applications: A brief review // *Materials Science and Engineering: C*. — 2017. — Vol. 76. — P. 1248-1262.

194. Goryacheva I.G., Makhovskaya Yu.Yu. *Discrete Contact Mechanics with Applications in Tribology*. — Elsevier, 2022.

195. Goryacheva I.G., Stepanov F.I., Torskaya E.V. Sliding of a smooth indenter over a viscoelastic half-space when there is friction // *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*. — 2015. — Vol. 79. — No. 6. — P. 596-603.

196. Torskaya E.V., Stepanov F.I. Effect of Friction in Sliding Contact of Layered Viscoelastic Solids // *Advanced Problem in Mechanics II : Lecture Notes in Mechanical Engineering/* eds. D.A. Indeitsev, A.M. Krivtsov. — Cham: Springer International Publishing, 2022. — P. 320-330.

197. Briggs G.A.D., Briscoe B.J. The effect of surface topography on the adhesion of elastic solids // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 1977. — Vol. 10. — No. 18. — P. 2453-2466.

198. Кислицын В.Д., Шадрин В.В., Осоргина И.В., Свистков А.Л. Анализ механических свойств полиуретановых материалов, изготовленных по растворной и литьевой технологиям // *Вестник Пермского университета. Физика*. — 2020. — № 1. — С. 17-25.

199. Шадрин Н.В., Халдеева А.Р., Павлова В.В. Влияние одностенных углеродных нанотрубок на механические и деформационные свойства бутадиен-нитрильной резины // *Перспективные материалы*. — 2017. — № 6. — С. 50-59.

200. Буковский П.О., Морозов А.В., Петрова Н.Н., Тимофеева Е.Н. Исследование влияния активированных углеродных нанотрубок на

трибологические свойства морозостойкой резины // Известия Российской академии наук. Механика твердого тела. — 2019. — № 6. — С. 148-154.

201. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П. Модификация свойств полимеров путем допирования фуллереном C<sub>60</sub> // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. — 2008. — Т. 50. — № 8. — С. 1572-1584.

202. Чудинов В.С., Иванов Д.В., Литвинов В.В. Установка ионной имплантации для создания углеродных покрытий на полимерных материалах // Сборник материалов VIII Всероссийской молодежной научной конференции «Актуальные вопросы биомедицинской инженерии». — Саратов: СГТУ им. Ю.А. Гагарина, 2018. — С. 209-212.

203. Усейнов А.С., Гладких Е.В., Прокудин С.В., Кравчук К.С. Измерение механических свойств методом инструментального индентирования в широком диапазоне температур // Nanoindustry Russia. — 2021. — Т. 14. — № 2. — С. 108-116.

204. Кристенсен Р. Введение в теорию вязкоупругости. — М.: Мир, 1974.

205. Chen D.-L., Yang P.-F., Lai Y.-S. A review of three-dimensional viscoelastic models with an application to viscoelasticity characterization using nanoindentation // Microelectronics Reliability. — 2012. — Vol. 52. — No. 3. — P. 541-558.

206. Lai W.H., Kek S.L., Tay K.G. Solving nonlinear least squares problem using Gauss–Newton method // International Journal of Innovative Science, Engineering and Technology. — 2017. — Vol. 4. — No. 1. — P. 258-262.

207. Kondyurin A., Bilek M. Ion Beam Treatment of Polymers: Application Aspects from Medicine to Space, 2nd ed. — Amsterdam: Elsevier, 2015.

208. Hirsh S.L., Bilek M.M.M., Nosworthy N.J., Kondyurin A., Dos Remedios C.G., McKenzie D.R. A Comparison of Covalent Immobilization and Physical Adsorption of a Cellulase Enzyme Mixture // Langmuir. — 2010. — Vol. 26. — No. 17. — P. 14380-14388.

209. Vesel A., Mozetic M. New developments in surface functionalization of polymers using controlled plasma treatments // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2017. — Vol. 50. — No. 29. — P. 293001.

210. Chudinov V.S., Shardakov I.N., Ivanov Y.N., Morozov I.A., Belyaev A.Y. Elastic Modulus of a Carbonized Layer on Polyurethane Treated by Ion-Plasma // *Polymers*. — 2023. — Vol. 15. — No. 6. — P. 1442.

211. Izyumov R.I., Chudinov V.S., Svistkov A.L., Osorgina I.V., Pelevin A.G. Influence of mechanical loads on the structure of a carbonized layer of polyurethane samples // *Mechanics, Resource and Diagnostics of Materials and Structures (MRDMS-2020): Proceeding of the 14th International Conference on Mechanics, Resource and Diagnostics of Materials and Structures*. — Ekaterinburg, Russia, 2020. — P. 050012.

212. Moriyasu K., Nishiwaki T. Basic study on grip generation mechanism based on quantitative contact area measurement // *Footwear Science*. — 2015. — Vol. 7. — No. sup1. — P. S89-S91.

213. Евдокимов Ю.А., Колесников В.И. Планирование и анализ экспериментов при решении задач трения и износа. — М.: Наука, 1980.

214. Goryacheva I., Makhovskaya Y. Adhesion effect in sliding of a periodic surface and an individual indenter upon a viscoelastic base // *The Journal of Strain Analysis for Engineering Design*. — 2016. — Vol. 51. — No. 4. — P. 286-293.

215. Морозов А.В., Маховская Ю.Ю. Теоретико-экспериментальная оценка деформационной составляющей коэффициента трения // *Трение и износ*. — 2007. — Т. 28. — № 4. — С. 335-344.

216. Torskaya E.V., Stepanov F.I., Tsukanov I.Y., Shkalei I.V. Sliding contact of coated viscoelastic solids: model and experiment // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2020. — Vol. 1474. — No. 1. — P. 012033.

## Приложение А

### Упруго-прочностные свойства материалов

#### А.1 Методы определения упруго-прочностных свойств материала

Для успешной эксплуатации двухслойных композиционных материалов необходимо обеспечить высокую прочность связи между покрытием и подложкой. Исследование прочности адгезионного соединения между эластомером и СВМПЭ проводилось по аналогии с ГОСТ 6768-75 на разрывной машине Autograph (Shimadzu, Япония), которое позволяет сохранять направление приложенной нагрузки (растягивающего усилия) перпендикулярно к твердой полимерной подложке. Эксперименты проводили при комнатной температуре и скорости перемещения захватов 50 мм/мин. В ходе испытаний определялась сила, необходимая для отделения слоя резины от СВМПЭ.

Условная прочность и относительное удлинение при разрыве образцов материалов определялись на испытательной машине Autograph (Shimadzu, Япония) при комнатной температуре в соответствии с ГОСТ ISO 37-2020 (скорость движения захватов 50 мм/мин, в одной серии испытывали не менее трех образцов).

Устойчивость материалов к агрессивным средам определялась с помощью испытаний на устойчивость к воздействию углеводородных сред в ненапряженном состоянии по изменению массы в соответствии со стандартом ISO 1817:2024. В качестве среды было выбрано масло АМГ-10. Испытания проводились при комнатной температуре в течение 72 часов.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия) использовали для определения температур фазовых переходов в материалах в зависимости от химической природы. Образцы СВМПЭ и эластомеров вырубали в виде таблеток диаметром 3 мм и высотой 2 мм. Температуру стеклования резины определяли при помощи полученных экспериментальных кривых ДСК по температурно-фазовым переходам образцов.

## А.2 Выбор типа ускорителя вулканизации

Положения о необходимости обеспечения достаточной прочности и эластичности двухслойного материала, его устойчивости к углеводородной среде и возможности его использования при достаточно низких температурах в арктических условиях лежали в основе выбора комбинируемых материалов. Кроме того, при формировании двухслойного материала для обеспечения целостности и монолитности получаемых изделий имеют большое значение следующие критерии: скорость структурирования эластомерного слоя и возможность сшивки на границе раздела фаз каучук–термопласт. Для структурирования каучуков используется система вулканизации с использованием серы. Варьируя тип ускорителя вулканизации, можно регулировать как скорость и степень вулканизации эластомеров, так и осуществлять химическое сшивание каучука и СВМПЭ. Для этого были протестированы такие ускорители средней активности, как ускоритель тиазольного типа меркаптобензтиазол (МБТ) и ускоритель аминного типа дифенилгуанидин (ДФГ), а также ультраускоритель сульфенамид Ц, который обеспечивает индукционный период, и их комбинации друг с другом. В таблице А.1 приведены полученные результаты.

Таблица А.1 – Упруго-прочностные свойства комбинируемых материалов

Материал	Условная прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Степень набухания в масле (АМГ-10), %	Температура стеклования, °С
БНКС-18 (МБТ)	9,0	392	17,2	–46,4
БНКС-18 (ДФГ)	6,3	312	18,1	–47,6
БНКС-18 (МБТ + ДФГ)	12,3	238	14,6	–45,4
БНКС-18 (сульфенамид Ц)	11,7	273	15,5	–44,3
СВМПЭ	37,4	324	0	–120



Усилие расслаивания двухслойного материала, полученного с использованием сульфенамида С, составляет 7,4 Н/мм, а при использовании композиции МБТ + ДФГ – 7,3 Н/мм, что значительно выше, чем у других испытанных вулканизирующих систем (МБТ – 4,1 Н/мм; ДФГ – 2,7 Н/мм). В данном случае разрушением является когезия, то есть в процессе расслаивания слоев происходит разрушение вдоль эластомера, что свидетельствует об образовании качественного и надежного соединения между СВМПЭ и эластомером (прочность превышает прочность сцепления каучука). При введении одиночных ускорителей вулканизации МБТ и ДФГ в резиновую смесь расслоение носит адгезионный характер, проходящий по границе взаимодействия, что указывает на низкую прочность соединения.

На основе вышеизложенных результатов для дальнейших трибологических термических испытаний была выбрана система вулканизации серой с ускорителями МБТ + ДФГ. При ее использовании резина имеет более высокие показатели прочности, несколько более низкие показатели набухания и более низкие значения температуры стеклования по сравнению с другой системой (сульфенамид Ц), то есть более подходящей для арктических условий эксплуатации.

### А.3 Влияние термического старения на упруго-прочностные свойства двухслойного материала

Была проведена оценка влияния термического старения на упруго-прочностные свойства двухслойного композиционного полимера со слоем СВМПЭ толщиной 600 мкм. Результаты приведены в таблице А.2.

Таблица А.2 – Упруго-прочностные свойства двухслойных материалов до и после термического старения

Показатель	До старения	После старения
Условная прочность при разрыве, МПа	$16,3 \pm 0,72$	$16,5 \pm 0,58$
Относительное удлинение при разрыве, %	$75 \pm 3$	$67 \pm 4$

Исходные образцы имели высокую прочность при относительно невысоких значения относительного удлинения. По-видимому, вследствие высокой адгезии на границе раздела фаз двухслойных материалов, развитие высокоэластической деформации резинового слоя сдерживается термопластом. После термического старения отмечается незначительное снижение относительного удлинения исследованных материалов при сохранении прочностных показателей. При данных сроках термического старения существенных изменений физико-механических свойств материала не происходит.

**Приложение Б****Акт практического применения результатов работы****УТВЕРЖДАЮ**

Директор Института  
естественных наук СВФУ  
к.б.н. Колодезников В.Е.



«10» июня 2025 г.

**АКТ**

о практическом применении результатов диссертационной работы Шкалея  
Ивана Владимировича «Трибологические и механические свойства  
модифицированных вязкоупругих полимерных материалов с микро- и  
наноразмерными поверхностными слоями»


Настоящим актом удостоверяется, что результаты диссертации Шкалея  
Ивана Владимировича, выполненной в Институте проблем механики им. А.Ю.  
Ишлинского РАН, на тему «Трибологические и механические свойства  
модифицированных вязкоупругих полимерных материалов с микро- и  
наноразмерными поверхностными слоями» приняты к использованию при  
изготовлении опытных образцов из новых полимерных композиционных  
материалов резина - сверхвысокомолекулярный полиэтилен для проведения  
натурных испытаний.

Полученные рекомендации по оптимальной толщине покрытия,  
обеспечивающей сохранение демпфирующих свойств, и условиям  
эксплуатации применялись при изготовлении:

- пыльника шарнира равных угловых скоростей, установленного на  
автомашину в ноябре 2024 года;
- резинового уплотнителя камлока, установленного на сливных  
станциях АО «Водоканала».

Исследуемые опытные образцы сохраняют в полной мере свою  
работоспособность. В настоящее время испытания продолжаются.

Профессор-заведующий ХО ИЕН,  
д.х.н.

 Петрова Н.Н.