



Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 541.64:546.28

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27005

Влияние сверхнизкого содержания графена в композитах на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена на их термоокислительные и трибоокислительные свойства

И. В. Плетнева¹✉, А. С. Заболотнов¹, С. С. Гостев¹, В. Г. Крашенинников¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: inna.pletneva1@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.10.2024 г., после доработки 22.11.2024 г., принята в печать: 26.11.2024 г.

Аннотация – Исследованы термоокислительные и трибоокислительные свойства композитов СВМПЭ/графен со сверхнизким содержанием графена. Композиты получали методом полимеризации *in situ* с содержанием наполнителя от 0,014 до 0,05% масс. Введение графена в СВМПЭ приводит к существенному улучшению трибоокислительных свойств, но практически не влияет на термоокисление. Это объясняется различными механизмами процессов термоокисления и трибоокисления в композите.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, СВМПЭ, графен, композиты, окисление.

Materials with new functional properties

UDC 541.64:546.28

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27005

Effect of ultra-low content of graphene filler on the thermooxidative and tribooxidative properties of composite materials based on ultra high molecular weight polyethylene

Inna V. Pletneva¹✉, Alexandr S. Zabolotnov¹, Sergey S. Gostev¹, Vadim G. Krashenninnikov¹

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: inna.pletneva1@yandex.ru

Received: October 04.10.2024; Revised: November 22, 2024; Accepted: November 26, 2024

Abstract – The thermooxidative and tribooxidative properties of UHMWPE/graphene composites with an ultra-low graphene content are studied. Composites were prepared by *in situ* polymerization with a filler content of 0.014 to 0.05% by weight. The introduction of graphene into UHMWPE leads to a significant improvement in tribo-oxidative properties, but it practically does not affect on thermal oxidation. This is explained by various oxidation mechanisms that are implemented in the process of thermal oxidation and tribooxidation in the composite.

Keywords: ultra-high molecular weight polyethylene, UHMWPE, graphene, composites, oxidation.

ВВЕДЕНИЕ

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) обладает уникальным комплексом физико-механических и износостойких свойств. Этот полимер характеризуется высокой износостойкостью при различных видах воздействия, включая ударные нагрузки, в том числе при низких температурах. Он также отличается радиационной и химической стойкостью, а также обладает хорошими антиадгезионными свойствами и низким коэффициентом трения скольжения.

Материал сохраняет большинство своих свойств в широком диапазоне температур, что делает возможным его использование в экстремальных условиях в различных отраслях промышленности. Добавление соответствующих неорганических наполнителей в полимерную матрицу СВМПЭ методом полимеризации *in situ* открывает новые перспективы для улучшения его эксплуатационных характеристик. Этот инновационный метод позволяет значительно улучшить износостойкость, жёсткость, прочность и термостойкость материала, а также снизить его газопроницаемость и горючесть. Кроме того, использование неорганических наполнителей придаёт СВМПЭ новые функциональные свойства, что делает его универсальным и востребованным в различных отраслях промышленности.

Эффективным методом улучшения характеристик композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) является введение различных наполнителей непосредственно в синтезе. Этот подход позволяет значительно улучшить механические и функциональные свойства полимерных материалов, а также снизить скорость окисления. Суть метода заключается в нанесении на поверхность наполнителя металлорганического катализатора и его активации. Сплошное полимерное покрытие образуется непосредственно на каждой частице наполнителя. Толщину покрытия можно регулировать, для создания композитов заданного состава. Кроме того, этот метод позволяет получать композиты с максимально возможным равномерным распределением наполнителя [1, 2].

Ранее было показано положительное влияние сверхнизкой концентрации графена в композитах СВМПЭ/графен на комплекс физико-механических характеристик [3–5]. Было установлено, что введение графеновых частиц в матрицу СВМПЭ приводит к возрастанию предела прочности при разрыве синтезированных композитов по сравнению с ненаполненным СВМПЭ. Существенно улучшаются показатели износа, так как углеродные наполнители выполняют роль твердой смазки в различных трибосистемах. При низких концентрациях графена наблюдается практически прямая зависимость износостойкости от количества введенного наполнителя.

Одной из важных проблем, ограничивающих эксплуатацию СВМПЭ, является окисление. Оно приводит к ухудшению физико-механических характеристик композита, таких как механическая прочность, стойкость к износу и т.п.

Существуют различные методы снижения скорости окисления СВМПЭ. Наиболее распространенный способ – введение антиоксидантов и стабилизаторов непосредственно в расплав полимера при переработке. СВМПЭ имеет высокую вязкость расплава, вследствие чего введение модифицирующих добавок в данный полимер методом смешения затруднено. Кроме того, для существенного уменьшения окисления полимера требуется введение большого количества стабилизаторов (до 3–4% мас.), что может оказать негативное влияние на прочность и износостойкость.

Целью настоящего исследования является изучение влияния сверхнизкого содержания графена на термо- и трибоокисление композитов СВМПЭ/графен, полученных методом полимеризации *in situ*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиты на основе СВМПЭ и графена получали методом полимеризационного наполнения (полимеризации *in situ*). Синтез композитов осуществляли путем закрепления катализатора (тетрахлорида ванадия) на поверхности частиц наполнителя с последующей полимеризацией этилена на поверхности активированных частиц. Методика синтеза подробно описана в работе [1].

Графен был предоставлен компанией Graphene Technology (Россия) в виде водной суспензии оксида графена с концентрацией 12 мг/мл, средним размером частиц 10–20 мкм, толщиной частиц 0,7 нм и отношением С/О, равным $\approx 2,12$. Исходный графен подвергали леофильной сушке и восстановлению при температуре 45°C в вакууме. Подробное описание приготовления графена для композита приведено в работе [4]. Для изучения процесса окисления использовались те же составы композитов, что и для исследования физико-механических свойств с содержанием графена от 0,0065 до 0,023 об. % (0,014–0,05% мас.).

Образцы пластин для исследований были получены методом горячего прессования порошков синтезированных композитов в пресс-форме закрытого типа на прессе марки Carver. Прессование осуществлялось при температуре $180 \pm 3^\circ\text{C}$ в течение 20 минут. Давление прессования составляло 10 МПа/см² и поддерживалось при охлаждении образцов до температуры 20°C. Скорость охлаждения составляла ~ 10 градусов в минуту.

Образцы композитов СВМПЭ/графен для определения индекса окисления готовили также как для определения износостойкости на приборе GT-7012-D в соответствии с ГОСТ 11012. Из пластин вырезали столбики диаметром 5 мм и закрепляли в держателе прибора, барабан которого обеспечивал фрикционное перемещение под нагрузкой 5 Мпа по абразиву. После некоторого количества циклов истирания снимали ИК спектр трущейся поверхности образца с помощью приставки НПВО на ИК спектрометре «Tensor 27» компании Bruker.

Термоокисление проводили в рабочей камере ДСК. Образец весом 5–7 мг нагревали в токе аргона до температуры 180°C, затем инертный газ замещали током воздуха и проводили окисление. Охлаждение проводили также в токе инертного газа.

Температуру окислительной индукции (ТОИ) определяли по ГОСТ Р 56756-2015 [6] при скорости нагрева 20°C/мин в токе воздуха на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix компании «Netzsch». Термогравиметрический анализ композитов проводили на приборе TGA 209 F1 Iris компании «Netzsch».

Для сравнения полученных термоокислительных свойств композитов использовали СВМПЭ, не содержащий графена (СВМПЭ_{syn}), синтезированный в тех же условиях, что и композиты [4], и промышленный СВМПЭ марки GUR 1050, широко используемый в области эндопротезирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены теплофизические характеристики композита, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Из данных, представленных в таблице 1, видно, что степень кристалличности (χ) и температура плавления ($T_{пл}$) синтезированных материалов имеют близкие значения. Таким образом, введение графена в матрицу СВМПЭ в таких низких концентрациях не оказывает существенного влияния на данные характеристики материала.

С другой стороны, из таблицы 1 видно, что при введении в СВМПЭ 0,026% мас. графена температура окислительной индукции повышается до 218,0°C. Дальнейшее увеличение содержания нанонаполнителя в СВМПЭ до 0,05% мас. увеличивает ТОИ до 227°C, что выше, чем ТОИ у СВМПЭ без графена и, чем у промышленного образца GUR 1050.

Таблица 1. Теплофизические характеристики композита СВМПЭ/графен с разным содержанием наполнителя.

Table 1. Thermophysical characteristics of UHMWPE/graphene composite with different filler contents.

Содержание графена в композите, % мас.	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\chi, \%$	ТОИ, °C
0,014	135,9	36,8	214,7
0,026	136,3	39,1	218,0
0,05	136,9	35,0	227,0
0*	135,5	38,9	214,5
0**	139,9	47,7	219,0

*СВМПЭ_{syn}

**СВМПЭ марки GUR 1050

Одним из ключевых параметров, определяющих поведение полимера в процессе эксплуатации, является его устойчивость к окислению.

Процесс окисления СВМПЭ состоит из нескольких стадий и имеет сложный механизм. На первой стадии в результате разрыва полимерной цепи образуется макрорадикал: $RH \rightarrow R^\cdot + H^\cdot$, который легко взаимодействует с кислородом воздуха с образованием пероксидного радикала: $R^\cdot + O_2 \rightarrow ROO^\cdot$. Пероксидный радикал легко реагирует с основной цепью полимера с образованием гидроперекиси и другого радикала: $ROO^\cdot + RH \rightarrow ROOH + R^\cdot$. Гидроперекись легко распадается на другие радикалы: $ROOH \rightarrow RO^\cdot + R^\cdot + H_2O$. Образовавшиеся радикалы вступают в дальнейшие химические реакции с

образованием кетонов, альдегидов, эфиров и др. кислородсодержащих соединений, что приводит к деструкции полимеров.

При трибоокислении первая стадия протекает в основном за счет механического воздействия, в то время как при термоокислении это комплекс причин: термический разрыв цепи, разрыв цепи в результате реакции с кислородом и др.

Кислородсодержащие группы легко регистрируются методами ИК спектроскопии.

Для получения количественных данных обычно используют полосу при 1740 см^{-1} , которая является характеристической полосой для групп $\text{C}=\text{O}$. В качестве внутреннего стандарта можно использовать практически любую полосу отвечающую за основную цепь. Авторами была выбрана полоса поглощения валентных колебаний CH_2 при 2900 см^{-1} . Степень окисления композита (индекс окисления, ИО) рассчитывали как отношение площади полосы поглощения при 1740 см^{-1} к площади полосы поглощения при 2900 см^{-1} (рис. 1).

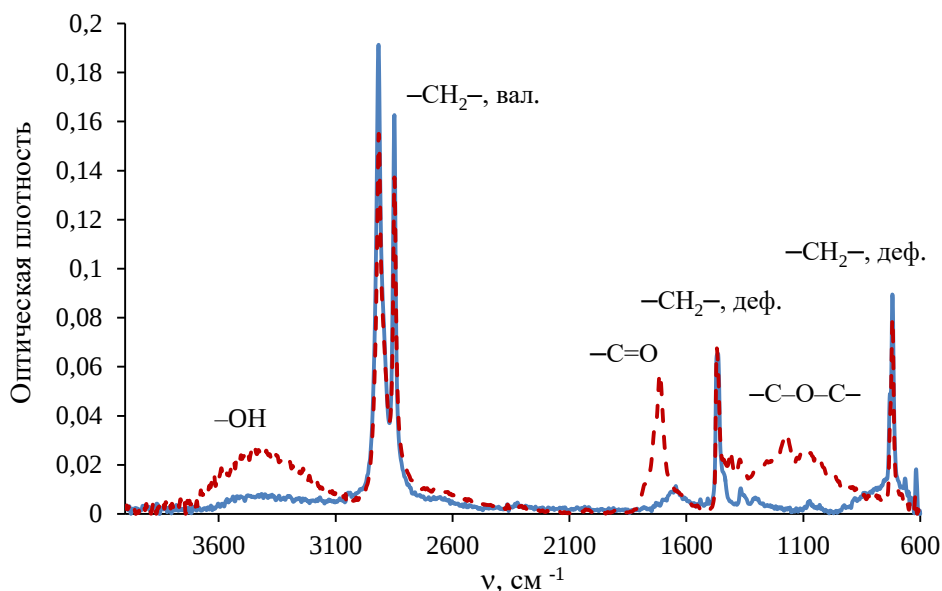


Рис. 1. ИК спектры исходного СВМПЭ (сплошная линия) и окисленного СВМПЭ (пунктирная линия) в течении 40 минут в токе воздуха при 180°C .

Fig. 1. IR spectra of the original UHMWPE (solid line) and oxidized UHMWPE (dotted line) for 40 minutes in an air current at 180°C .

Были рассмотрены два типа окисления: трибоокисление – окисление в процессе трения на воздухе и термоокисление – окисление при температуре 180°C на воздухе. Зависимость индекса окисления от количества циклов трения образцов СВМПЭ и СВМПЭ/графен представлена на рисунке 2.

Как видно из рисунка 2, введение 0,014% графена практически не влияет на скорость окисления при трении, но уже при 0,026% скорость окисления снижается в 2 раза, а при 0,05% – уменьшается уже почти в 6 раз. С увеличением количества циклов трения индекс окисления достигает определенного значения и перестает увеличиваться, поскольку происходит постоянное обновление поверхности.

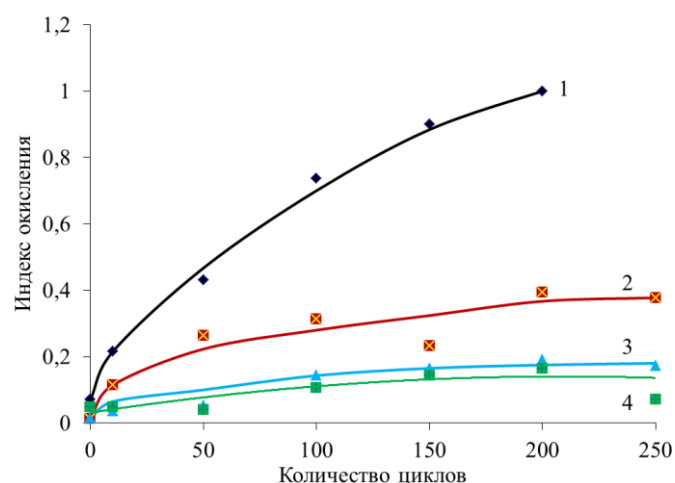


Рис. 2. Зависимость индекса окисления от числа циклов трения для СВМПЭsyn (1) и композитов СВМПЭ/графен с содержанием графена 0,014%, 0,026% и 0,05% (2, 3, 4) соответственно.

Fig. 2. Dependence of the oxidation index on the number of friction cycles for pure UHMWPE (1) and UHMWPE/graphene with 0,014%, 0,026% and 0,05% (2, 3, 4) consequently.

При термическом окислении наблюдается другая картина (рис. 3). Окисление протекает практически с одинаковой скоростью при всех концентрациях графена. И только с увеличением времени окисления наблюдается тенденция к снижению индекса окисления с увеличением содержания графена.

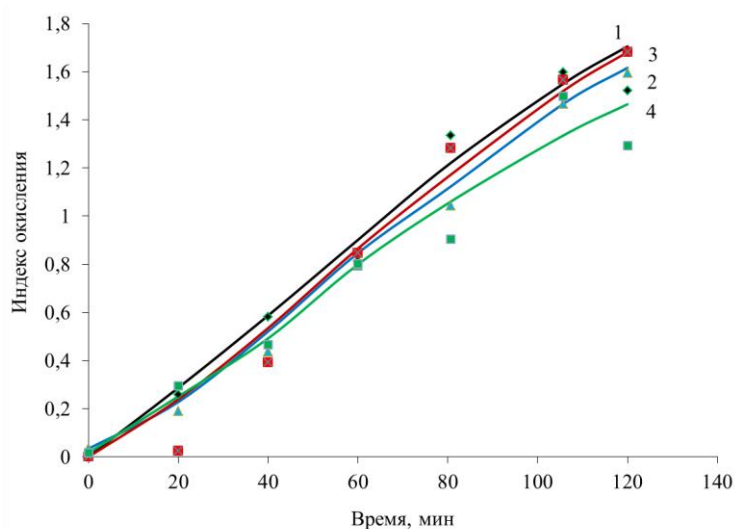


Рис. 3. Изменение ИО от времени окисления при температуре 180°C: – СВМПЭsyn (1) и композитов СВМПЭ/графен с содержанием графена 0,014%, 0,026% и 0,05%, (2, 3, 4) соответственно.

Fig. 3. Oxidation kinetics (change in oxidation index) at 180°C – pure UHMWPE (1) and UHMWPE/graphene with 0,014%, 0,026% and 0,05% (2, 3, 4) consequently.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования показали, что введение сверхнизких количеств графена в матрицу СВМПЭ, помимо улучшения триботехнических свойств [4, 7, 8], оказывает сильное влияние на трибоокислительные процессы и практически не влияет на скорость термического окисления в начальной стадии

процесса. Окисление полиэтилена в обоих случаях протекает по радикальному механизму: в первом случае за счет механического разрыва полимерной цепи с образованием макрорадикала, во-втором – за счет диффузии окислителя – кислорода, образования и последующего распада гидропероксидов на гидроксильные радикалы.

Обычно введение графена в полиэтиленовую матрицу приводит к эффективной термоокислительной стабилизации, поскольку известно, что его поверхность может выступать в качестве ингибитора радикальных реакций, к тому же он обладает барьерными свойствами, препятствуя быстрой диффузии окислителя в объем матрицы [1, 9, 10]. По всей видимости, при таких низких концентрациях (0,014%, 0,026% и 0,05% мас.) стабилизирующие свойства графена проявляются недостаточно.

В трибосистемах графен выполняет роль твердой смазки, покрывая поверхность абразива скользящим слоем даже при такой низкой концентрации, что существенно уменьшает количество разрывов цепей, и чем выше концентрация графена, тем медленнее протекает трибоокисление.

Таким образом, введение сверхнизких количеств графена в матрицу СВМПЭ достаточно для снижения скорости трибоокисления, что в свою очередь приводит к повышению надежности изделий, эксплуатация которых требует высокой износостойкости, например, имплантаты коленных и тазобедренных суставов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № FFZE-2022-0009 (Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out within the framework of State Assignment No. FFZE-2022-0009 (N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Бревнов П.Н., Кирсанкина Г.Р., Заболотнов А.С., Крашенинников В.Г., Гринев В.Г., Березкина Н.Г., Синевич Е.А., Щербина М.А., Новокшенова Л.А. (2016). Синтез и свойства нанокомпозиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и нанопластин графита. *Высокомолекулярные соединения, Серия С*, 58(1), 42–54. <https://doi.org/10.7868/S2308114716010027>.
2. Бревнов П.Н., Заболотнов А.С., Крашенинников В.Г., Покидько Б.В., Бакиров А.В., Бабкина О.Н., Новокшенова Л.А. (2016). Каталитическая активация слоистых силикатов

для синтеза нанокompозитных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. *Кинетика и катализ*. 57(4), 484–492.

<https://doi.org/10.7868/S0453881116030011>.

3. Заболотнов А.С., Гостев С.С., Маклакова И.А., Новокшонова Л.А., Крашенинников В.Г., Гудков М.В.. (2023). Влияние сверхнизкого содержания графена на физические и механические характеристики композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. *Химическая физика*. 42(12), 81–85.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23120142>.
4. Заболотнов А.С., Гостев С.С., М.В. Гудков, Новокшонова Л.А., Челмодеев Р.И. (2023). Влияние сверхнизкого содержания графена на износостойкие свойства композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. *Высокомолекулярные соединения (серия А)*. 65(3). 230–236. <https://doi.org/10.31857/S2308112023700517>
5. Заболотнов А.С., Гостев С.С., Маклакова И.А., Бакиров А.В., Новокшонова Л.А., Киясов А.А.. (2023). Влияние кристаллической структуры на комплекс физико-механических характеристик композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*, 65(5), 341–346. <https://doi.org/10.31857/S2308113923600053>
6. Национальный стандарт РФ ГОСТ Р 56756-2015 (ИСО 11357-6:2008) “Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 6. Определение времени окислительной индукции (изотермическое ВОИ) и температуры окислительной индукции (динамическая ТОИ)” (утв. и введен в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 24 ноября 2015 г. N 1958-ст). Правовая система Гарант URL: <https://base.garant.ru/71405352/> (дата обращения 01.12.2023).
7. Галибеев С.С., Хайруллин Р.З., Архиреев В.П.. (2008). Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Тенденции и перспективы. *Вестник Казанского технологического университета*. 2, 50–55.
8. Оконешникова А.В.. (2022). Новые материалы и технологии в условиях Арктики. Материалы V Международной конференции с элементами научной школы. Якутск. 184–185.
9. Бревнов П.Н., Кирсанкина Г.Р., Заболотнов А.С., Крашенинников В.Г., Новокшонова Л.А., Монахова Т.В., Ломакин С.М., Берлин А.А.. (2017). Влияние графитовых нанопластин на термоокислительную деструкцию полиэтилена. *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 4, 2–6.
10. Монахова Т.В., Недорезова П.М., Польщиков С.В., Попов А.А., Марголин А.Л.. (2014). Термоокисление и хемилюминесценция полипропилен-графитовых композиций. *Химическая физика*. 33(11). 74–81. <https://doi.org/10.7868/S0207401X14110065>

References:

1. Brevnov P.N., Kirsankina G.R., Zabolotnov A.S., Krasheninnikov V.G., Grinev V.G., Berezkina N.G., Sinevich E.A., Shcherbina M.A., & Novokshonova L.A. Synthesis and properties of nanocomposite materials based on ultra-high-molecular-weight polyethylene and graphite nanoplates. (2016). *Polymer Science Series C*, 58, 38–49.
<https://doi.org/10.1134/S1811238216010021>
2. Brevnov P.N., Zabolotnov A.S., Krasheninnikov V.G., Pokid'ko B.V., Bakirov A.V., Babkina O.N., & Novokshonova L.A. Catalytic activation of layered silicates for the synthesis of nanocomposite materials based on ultra-high molecular weight polyethylene. (2016). *Kinetics and Catalysis*, 57. 482–489. <https://doi.org/10.1134/S0023158416030010>
3. Zabolotnov A.S., Gostev S.S., Maklakova I.A., Novokshonova L.A., Krasheninnikov V.G., & Gudkov M.V. (2023). Influence of an ultralow graphene content on the physical and mechanical characteristics of UHMWPE-based composites. *Russ. J. of Phys. Chem.*, 17(6), 1409–1413.
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060258>

4. Zabolotnov A.S., Gostev S.S., Gudkov M.V., & Novokshonova L.A., Chelmodeev R.I. (2023). The influence of ultralow content of graphene on wear-resistant properties of composites based on ultra-high molecular weight polyethylene. *Polymer Science Series A*, 65(3), 296–301. <https://doi.org/10.1134/s0965545x23700967>
5. Zabolotnov A.S., Gostev S.S., Maklakova I.A., Bakirov A.V., Novokshonova L.A., & Kiyasov A.A. Influence of Crystal Structure on the Set of Physicomechanical Characteristics of Composite Materials Based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene. (2023). *Polymer Science, Series B*, 65. 633–638. <https://doi.org/10.1134/S1560090423701221>
6. National standard of the Russian Federation GOST R 56756-2015 (ISO 11357-6:2008) "Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 6. Determination of oxidative induction time (isothermal OIT) and oxidative induction temperature (dynamic TOI)" (approved and put into effect by order of the Federal Agency for Technical Regulation and Metrology dated November 24, 2015 N 1958-st) // Legal system Garant URL: <https://base.garant.ru/71405352/> (date of access 01.12.2023).
7. Galibeev S.S., Khairullin R.Z., & Arkhireev V.P. (2008). Ultra-high molecular weight polyethylene. Trends and prospects. *Bulletin of Kazan Technological University*. 2. 50–55.
8. Okoneshnikova A.V. (2022). New materials and technologies in Arctic conditions. *Proceedings of the V International Conference with elements of a scientific school*. Yakutsk. 184–185.
9. Brevnov P.N., Kirsankina G.R., Zabolotnov A.S., Krasheninnikov V.G., Novokshonova L.A., Monakhova T.V., Lomakin S.M., & Berlin A.A. (2017). The effect of graphite nanoplates on the thermal-oxidative destruction of polyethylene. *All materials. Encyclopedic reference book*. No. 4, 2–6.
10. Monakhova T.V., Nedorezova P.M., Pol'shchikov S.V., Popov A.A., & Margolin A.L. Thermooxidation and chemiluminescence of polypropylene-graphite compositions. (2014). *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 8, 874–880. <https://doi.org/10.1134/S1990793114110062>