

Бузник В.М., Лурье С.А., Волков-Богородский Д.Б., Князева А.Г., Соляев Ю.О., Попова Е.И. Об учете масштабных эффектов при моделировании механических и трибологических свойств двухфазных микро- и наномодифицированных полимерных покрытий // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2015. – № 4. – С. 36–54. DOI: 10.15593/perm.mech/2015.4.03

Buznik V.M., Lurie S.A., Volkov-Bogorodskiy D.B., Knyazeva A.G., Solyaev Yu.O., Popova E.I. On account of scale effects in the simulation of mechanical and tribological properties of two-phase micro- and nanomodified polymer coatings. *PNRPU Mechanics Bulletin*. 2015. No. 4. Pp. 36-54. DOI: 10.15593/perm.mech/2015.4.03



ВЕСТНИК ПНИПУ. МЕХАНИКА

№ 4, 2015

PNRPU MECHANICS BULLETIN

<http://vestnik.pstu.ru/mechanics/about/inf/>



DOI: 10.15593/perm.mech/2015.4.03

УДК 678.073

## ОБ УЧЕТЕ МАСШТАБНЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУХФАЗНЫХ МИКРО- И НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

В.М. Бузник<sup>1</sup>, С.А. Лурье<sup>2</sup>, Д.Б. Волков-Богородский<sup>2</sup>, А.Г. Князева<sup>3</sup>,  
Ю.О. Соляев<sup>2</sup>, Е.И. Попова<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Всероссийский институт авиационных материалов, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт прикладной механики РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

<sup>4</sup>Московский авиационный институт (Технический университет), Москва, Россия

### О СТАТЬЕ

Получена: 8 октября 2015 г.  
Принята: 15 ноября 2015 г.  
Опубликована: 25 декабря 2015 г.

#### Ключевые слова:

полимерные композиты,  
микро/нановключения,  
масштабные эффекты,  
коэффициент трения,  
моделирование, механические  
свойства, градиентная теория

### АННОТАЦИЯ

Моделируются механические и фрикционные свойства полимерных композиционных материалов, полученных на основе сверхвысокомолекулярных полиэтиленов, которые широко применяются в качестве узлов трения и уплотнительных элементов в различных видах современной техники и медицине. Рассматриваются двухфазные полимерные композиты, полученные путем модификации высокомолекулярных полимеров введением микро- и нанонаполнителей. Для таких материалов характерно явное проявление масштабных эффектов, заключающееся в немономонной зависимости механических свойств и трибологических характеристик от концентрации наполнителя (включения) и характерного размера включений. В работе для учета масштабных эффектов предлагается использовать градиентные модели первого порядка, которые описывают не только нелокальные (градиентные) эффекты в объеме, но и адгезионные межфазные эффекты,

© Бузник Вячеслав Михайлович – доктор химических наук, академик РАН, e-mail: bouznik@ngs.ru

Лурье Сергей Альбертович – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, e-mail: lurie@ccas.ru

Волков-Богородский Дмитрий Борисович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: volkov-bogorodskij@iam.ras.ru

Князева Анна Георгиевна – доктор физико-математических наук, завлаб., профессор, e-mail: anna-knyazeva@mail.ru

Соляев Юрий Олегович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, e-mail: yos@iam.ras.ru

Попова Екатерина Игоревна – аспирант, e-mail: concinentio@gmail.com

Vyacheslav M. Bouznik – Doctor of Chemical Sciences, Member of Russian Academy of Science, e-mail: bouznik@ngs.ru

Sergey A. Lurie – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Scientist, Chief Researcher, e-mail: lurie@ccas.ru

Dmitry B. Volkov-Bogorodskij – PhD in Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher, e-mail: volkov-bogorodskij@iam.ras.ru

Anna G. Knyazeva – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of Laboratory and Professor, e-mail: anna-knyazeva@mail.ru

Yury O. Solyaev – PhD in Technical Sciences, Researcher, e-mail: yos@iam.ras.ru

Ekaterina I. Popova – Postgraduate Student, e-mail: concinentio@gmail.com

оказывающие влияние на формирование переходных зон в окрестности границ фаз. Масштабные параметры и параметры адгезии градиентной модели механических свойств позволяют учитывать особенности рассматриваемых модифицированных полимеров, связанные с тем, что влияние наполнителей на свойства определяется не собственными свойствами наполнителя, а изменением морфологии полимера, т.е. формированием зон кристаллизации полимера в окрестности частиц наполнителя, распределенного по объему. Для моделирования фрикционных свойств наполненных высокомолекулярных полимеров с учетом масштабных эффектов предлагается модель, основанная на аналогии коэффициентов трения поверхностно-неоднородных структур с механическими характеристиками податливости неоднородного материала, когда «слабая» фаза определяет эффективные свойства. Показывается, что использование этой аналогии одновременно с использованием соотношений для эффективных податливостей периодического двухфазного композита, найденного в рамках градиентной модели упругости в одномерном приближении, позволяет хорошо описать характерные немонотонные зависимости коэффициента трения от концентрации наполнителя для рассматриваемых полимерных композитов. Представляется, что предложенные соотношения будут полезны для прогноза свойств проектируемых антифрикционных полимерных покрытий.

© ПНИПУ

## ON ACCOUNT OF SCALE EFFECTS IN THE SIMULATION OF MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF TWO-PHASE MICRO- AND NANOMODIFIED POLYMER COATINGS

V.M. Buznik<sup>1</sup>, S.A. Lurie<sup>2</sup>, D.B. Volkov-Bogorodskiy<sup>2</sup>, A.G. Knyazeva<sup>3</sup>,  
Yu.O. Solyaev<sup>2</sup>, E.I. Popova<sup>4</sup>

<sup>1</sup>All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup>Institution of Applied Mechanics of Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation

<sup>3</sup>Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

<sup>4</sup>Moscow Aviation Institute National Research University, Moscow, Russian Federation

### ARTICLE INFO

Received: 1 July 2015  
Accepted: 13 October 2015  
Published: 25 December 2015

#### Keywords:

polymer composites,  
micro/nano inclusions,  
scale effects, coefficient  
of friction, modeling,  
mechanical properties,  
gradient theory

### ABSTRACT

This work presents simulated mechanical and frictional properties of polymer composite materials derived from the ultra-high molecular weight polyethylenes which are widely used as units of friction and sealing elements in different types of modern technology and medicine. These authors considered the two-phase polymer composites obtained by modifying the high molecular weight polymers by introducing micro- and nano-inclusions. Such materials tend to clear manifestation of scale effects, consisting of the non-monotonic dependence of the mechanical properties and tribological characteristics on the inclusion concentration and on characteristic size of inclusions. In order to register the scale effects it is proposed in this work to use first order gradient models which describe not only the non-local (gradient) effects in volume but also interfacial effects that affect the formation of transition zones in the vicinity of phase boundaries. Scale and surface parameters of gradient model of mechanical properties allow to take into account the peculiarities of the considered modified polymers, associated with the fact that the effect of fillers on properties is determined not with the own properties of the filler, but with the change of polymer morphology, i.e. with the forming of polymer crystallization zones in the vicinity of particles of filler distributed in volume. In order to simulate scale effects on the frictional properties, we proposed a model based on the analogy of the friction coefficient of inhomogeneous surface structures with mechanical characteristics of compliance of inhomogeneous material, when the "weak" phase defines the effective properties. It is shown that the use of this analogy simultaneously with the use of relations for effective compliances of periodic two-phase composite, found under the gradient model of elasticity in the one-dimensional approximation, allows a good description of typical non-monotonic dependences of the friction coefficient on the concentration of filler for the considered polymer composites. It appears that the proposed equations will be useful for the prediction of the properties of designed anti-friction polymer coatings.

© PNRPU

## **Введение**

Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена обладают многими важными свойствами, такими как низкое значение плотности, уникальная способность к поглощению высокоскоростного удара, химическая и биологическая инертность, неплохие прочностные показатели, высокая износостойкость [1, 2].

За счет своих уникальных свойств такие композиты в последнее время широко востребованы в машиностроении, медицине, при создании конструкций в авиационном, автомобилестроении и пр. Высокая технологичность, высокая стабильность свойств при изменении температур и чрезвычайно низкий коэффициент трения [3, 4], сверхнизкие фрикционные свойства [5–10] делают такие материалы привлекательными и при проектировании элементов оборудования, эксплуатирующегося в экстремальных условиях Крайнего Севера, в частности, в качестве антифрикционных покрытий.

Под модифицированными двухфазными полимерами в работе понимаются полимеры на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с наполнителем (вторая фаза) в виде дисперсных микро/наноразмерных включений, внедренных в полимерную матрицу с помощью методов механической активации и иных химико-технологических приемов [11, 19]. В ряде статей отмечается, что для многих полимерных композитов, модифицированных микро- и наноразмерными включениями, характерны немонотонные зависимости физико-механических свойств от концентрации включений [20, 21]. В работе [22] показывается, в частности, что для модифицированных полимеров подобные зависимости имеют место также для прочностных и трибологических свойств. По всей видимости, такого рода немонотонные зависимости являются проявлением масштабных эффектов, ибо подобные эффекты известны для различных типов композитов.

Основной целью работы является разработка модели фрикционных свойств модифицированных полимеров, которая бы учитывала масштабные эффекты и давала бы характерные для таких композитов зависимости от концентрации наполнителя, адекватные имеющимся в литературе экспериментальным данным. С другой стороны, результаты экспериментальных исследований показывают, что такие механические характеристики рассматриваемых композитов, как твердость и прочность, также проявляют подобное anomalous поведение с ростом концентрации наполнителя. Поэтому в параграфе 1 настоящей работы представлена модель, позволяющая моделировать механические свойства композитов. Затем в параграфе 2 предлагается модель трибологических свойств. В статье не учитывается влияние рельефа поверхности на коэффициент трения.

Для моделирования и прогноза механических свойств полимерных двухфазных наполненных композитов с микро/нановключениями привлекается градиентная теория деформации, которая включает параметры размерности длины и поэтому вполне подходит для моделирования масштабных эффектов. Используется расширенная градиентная модель, позволяющая учесть нелокальные эффекты в объеме и адгезионные межфазные взаимодействия на границах фаз [23, 24]. Включения наполнителя считаются сферическими с эффективным радиусом, меняющимся с изменением объемной (массовой) концентрации включений. Эффективный радиус считается равным радиусу изолированных микро/нановключений для частиц наполнителя, дисперсно распределенных по объему полимерной матрицы, или характерному радиусу кластеров наполнителя в случае объединения частиц в агломераты при значительных концентрациях наполнителя.

Проблема определения эффективных механических свойств модифицированного полимера решается путем привлечения обобщенного метода осреднения Эшелби трех фаз и метода радиальных множителей [23, 25], позволяющего получить аналитическое решение проблемы в случае сферических включений. Рассматриваемая градиентная модель теории упругости полностью определяется функционалом энергии, содержащим помимо классических слагаемых дополнительные слагаемые, характеризующие нелокальные и поверхностные свойства межфазных слоев в окрестности границ фаз:

$$E = \frac{1}{2} \left( \int [2\mu \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} + \lambda \theta^2 + C u_i u_i] dV - \int_{\Gamma} D_{ij} \dot{R}_i \dot{R}_j dV' \right), \quad (1)$$

где  $R_i$  – компоненты общего поля вектора перемещений,  $\mathbf{R} = \{R_i\}$ ;  $\varepsilon_{ij}$  и  $\theta$  – соответствующие ему компоненты тензора деформации и амплитуда сферического тензора деформаций (объемное расширение);  $\dot{R}_i = \partial R_i / \partial n$ ,  $\dot{\mathbf{R}} = \{\dot{R}_i\}$ ;  $\mu$ ,  $\lambda$  – коэффициенты Ламе;  $C$  – дополнительная физическая постоянная модели (неклассический модуль), которая определяет когезионные взаимодействия [23], постоянная  $C$  может быть представлена в виде  $C = \mu/l_0^2$ ;  $l_0$  – масштабный параметр материала (размерности длины);  $D_{ij} = A n_i n_j + B(\delta_{ij} - n_i n_j)$  – тензорная матрица, определяемая двумя дополнительными неклассическими модулями  $A$  и  $B$ , обеспечивающими учет адгезионных поверхностных эффектов взаимодействия границы включения  $\Gamma$  и матрицы;  $u_i$  – компоненты вектора перемещений когезионного поля, определяющие градиентные свойства межфазного слоя и математически вычисляемые через общее поле перемещений по формуле [25]

$$u_i = -(\mu \nabla^2 R_i + (\mu + \lambda) \theta_{,i}) / C = -L_{ij} R_j / C. \quad (2)$$

Заметим, что используемая модель адгезионных взаимодействий в (1), определяемая поверхностной плотностью энергии деформации  $D_{ij} \dot{R}_i \dot{R}_j$ , такова, что она допускает полный бездефектный контакт в отношении поля перемещений на границе фаз, однако изменяет неклассические моментные граничные условия. Она не является моделью Гуртина–Мурдоха [26], но может рассматриваться как обобщение модели Стейнберга–Огдена [27]. Предполагается, что такая модель адгезии позволит характеризовать свойства и структуру межфазного слоя в окрестности включения при идеальном контакте с точки зрения классической упругости.

Вариационное равенство для функционала Лагранжа, полученное с использованием потенциальной энергии (1), дает математическую модель градиентной теории деформации. Для задачи о деформировании двухфазного композита вариационная постановка приводит к краевой задаче с разрешающим уравнением обобщенной теории упругости четвертого порядка и четырьмя условиями сопряжения на поверхности включений [26]:

$$-LL_C(\mathbf{R})/C + \mathbf{F} = 0, \quad L_C(\mathbf{R}) = L(\mathbf{R}) - C\mathbf{R}, \quad (3)$$

$$[\mathbf{R}] = [\dot{\mathbf{R}}] = 0, \quad [M_{i(n)}(\mathbf{u})] - D_{ij} \dot{R}_j = 0, \quad M_{i(n)}(\mathbf{u}) = -\mu u_i - (\mu + \lambda) u_k n_k n_i, \quad (4)$$

$$[p_i(\mathbf{U}) - \hat{p}_i(\mathbf{u})] = 0, \quad p_i(\mathbf{U}) = \mu (\dot{U}_i + n_k \partial U_k / \partial x_i) + \lambda n_i \partial U_k / \partial x_k, \quad (5)$$

$$\hat{p}_i(\mathbf{u}) = -(\mu + \lambda)/2 \left[ (n_k \partial u_k / \partial x_i - n_i \dot{u}_n) + n_i (\partial u_k / \partial x_k - \dot{u}_n) \right] - (4\mu + \lambda) u_i / r. \quad (6)$$

где  $\mathbf{F}$  – вектор плотности внешних нагрузок в объеме тела;  $\mathbf{R} = \{R_i\}$  – вектор полных перемещений;  $\mathbf{U} = \{U_i\}$  – вектор классического поля перемещений, удовлетворяющий уравнению классической теории упругости;  $\mathbf{u} = \{u_i\}$  – вектор когезионного поля перемещений, удовлетворяющего неклассическому уравнению теории упругости с оператором  $L_C(\cdot)$ ;  $p_i(\mathbf{U})$ ,  $\hat{p}_i(\mathbf{u})$  – векторы напряжений на поверхности контакта, записанные относительно классических и когезионных перемещений.

Структура оператора разрешающего уравнения (3) показывает, что общее поле перемещений  $\mathbf{R} = \{R_i\}$  задачи может быть представлено в виде суммы двух составляющих: классического поля перемещений  $\mathbf{U} = \{U_i\}$ , удовлетворяющего уравнению классической теории упругости, и когезионного поля перемещений  $\mathbf{u} = \{u_i\}$ , удовлетворяющего неклассическому уравнению теории упругости с оператором  $L_C(\cdot)$ ,  $\mathbf{R} = \mathbf{U} - \mathbf{u}$ ,  $L(\mathbf{U}) + \mathbf{F} = 0$ ,  $L_C(\mathbf{u}) + \mathbf{F} = 0$ . На основе этого свойства получено обобщенное представление Папковича–Нейбера, определяющее общее решение градиентной теории упругости через вспомогательные потенциалы, удовлетворяющие уравнениям Гельмгольца и Пуассона; для однородного уравнения, которое будет использоваться в этой статье, оно имеет вид

$$R_i(P) = (f_i^{(0)} - f_i) / \mu - (x_j f_j^{(0)} / (4\mu(1-\nu)) + (f_j^* - f_j)_{,j})_{,i}, \quad \nu = \frac{\lambda}{2(\mu + \lambda)}, \quad (7)$$

$$\nabla^2 f_i - (C/\mu) f_i = 0, \quad \nabla^2 f_i^* - (C/(2\mu + \lambda)) f_i^* = 0, \quad \nabla^2 f_i^{(0)} = 0. \quad (8)$$

С математической точки зрения перемещения в (7) описываются в однородном виде через вспомогательные потенциалы, удовлетворяющие простым уравнениям Гельмгольца и Лапласа. В настоящей работе это представление используется для получения в аналитической форме решений вспомогательных задач (обобщенной задачи Эшелби) в бесконечной области с включениями сферической формы, используемых для получения оценки эффективных характеристик материалов на основе высокомолекулярных полимеров с наполнителем в виде микро- и наночастиц.

Модель фрикционных свойств строится в третьем разделе на основе физической аналогии между эффективным коэффициентом трения неоднородных структур и характеристикой их эффективной податливости. Смысл такой аналогии состоит в том, что именно «слабая» фаза определяет эффективные свойства.

## 1. Моделирование эффективной прочности модифицированных полимеров со сферическими включениями

В работах [23, 24, 28] теория межфазного слоя использовалась для оценки эффективных модулей упругости наполненных композитов, армированных наноразмерными включениями. Однако экспериментальные результаты для полимерных композитов на основе высокомолекулярных полимеров, как правило, содержат информацию о прочности или твердости по Шору. Рассмотрим возможность использования разработанной ранее мето-

дики для оценки эффективных прочностных свойств материала. Нетрудно убедиться, что для рассматриваемых композитов в диапазоне характерных для них свойств имеет место корреляция между пределом прочности и твердостью по Шору. С другой стороны, в работах [29, 30] показано, что имеет место и линейная корреляция между твердостью по Шору и модулем упругости для подобных полимеров. При этом предлагается эмпирическая оценка связи для этих характеристик:  $E = 0,0981(56 + 7,66s)/(0,137505(254 - 2,554s))$ , где  $s$  обозначает твердость по Шору, а  $E$  – модуль Юнга. График на рис. 1, соответствующий рассматриваемой зависимости, показывает, что в диапазоне пределов прочности, характерных для изучаемых полимерных композитов, зависимость между  $E$  и  $s$  близка к линейной. Таким образом, для вычисления эффективной прочности может использоваться та же градиентная модель и техника метода трех тел [31], что использовались ранее для оценки эффективных модулей упругости.

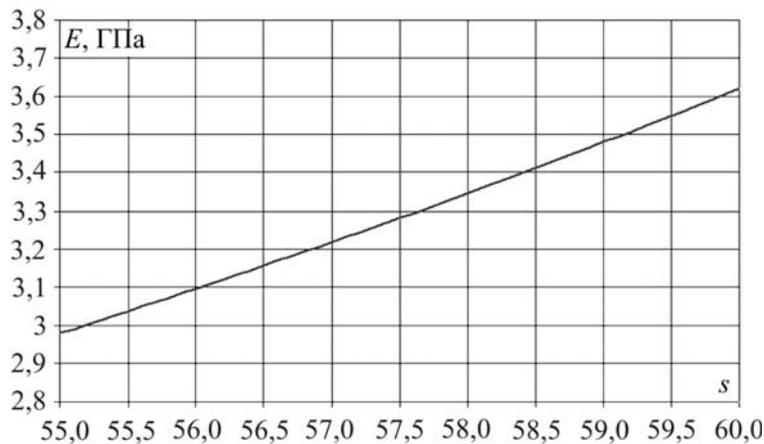


Рис. 1. Зависимость модуля Юнга от твердости по Шору для полимерных материалов

Модель эффективной прочности полимерного композита строится на основе самосогласованного метода трех сферических тел  $G_I = \{r < r_0\}$ ,  $G_M = \{r_0 < r < r_1\}$ ,  $G_H = \{r_1 < r\}$ , трактуемых как включение, матрица и эффективная среда, в которую погружается неоднородная ячейка  $G_I \cup G_M$ . Условием определения эффективных характеристик для  $G_H$  является нулевое приращение энергии в эффективной среде, находящейся в состоянии однородной деформации  $\varepsilon_{ij}^{(0)}$ . Математически эти условия выражаются уравнениями

$$R_i(P) \rightarrow U_i^{(0)}(P), U_i^{(0)}(P) = \varepsilon_{ij}^{(0)} x_j, P = \{x_1, x_2, x_3\} \rightarrow \infty; \quad (9)$$

$$E' = \int_{\partial G_H} [p_i(U) U_i^{(0)} - p(U_0) U_i] dV' = 0. \quad (10)$$

В работах [24, 26] показано, что форма приращения энергии  $E'$  одинакова для обеих моделей – классической и градиентной, если в качестве  $U_i$  рассматривать всегда только классическую составляющую общего поля перемещений.

Самосогласованный метод трех сферических тел распространяется на случай градиентной теории упругости с помощью обобщенного представления Папковича–Нейбера (7), (8), в котором потенциалы  $f_i^{(0)}$ ,  $f_i$  и  $f_i^*$  имеют специальный вид:

$$\mathbf{f}_1^{(0)} = \mathbf{f}_0^{(H)}, \mathbf{f}_2^{(0)} = r^{-3} \mathbf{f}_0^{(H)}, \mathbf{f}_3^{(0)} = \nabla \operatorname{div}(r^{-3} \mathbf{f}_0^{(H)}), \mathbf{f}_4^{(0)} = r^7 \nabla \operatorname{div}(r^{-3} \mathbf{f}_0^{(H)}), \quad (11)$$

$$\mathbf{f}_1 = h_1(r) \mathbf{f}_0^{(H)}, \mathbf{f}_2 = \hat{h}_1(r) \mathbf{f}_0^{(H)}, \mathbf{f}_3^* = h_1^*(r) \mathbf{f}_0^{(H)}, \mathbf{f}_4^* = \hat{h}_1^*(r) \mathbf{f}_0^{(H)}, \quad (12)$$

где  $h_1(r) = r^{-3} (\kappa r \operatorname{ch}(\kappa r) - \operatorname{sh}(\kappa r))$ ,  $\hat{h}_1(r) = r^{-3} (\kappa r \operatorname{sh}(\kappa r) - \operatorname{ch}(\kappa r))$  – радиальные функции, зависящие от масштабного параметра  $\kappa = \sqrt{2(1+\nu)C/E}$ ;  $\mathbf{f}_0^{(H)}$  – однородный векторный гармонический полином первого порядка, задающий асимптотику на бесконечности,  $h_1^*(r)$  и  $\hat{h}_1^*(r)$  определяются теми же формулами с заменой  $\kappa$  на масштабный параметр  $\kappa^* = \kappa \sqrt{(0,5-\nu)/(1-\nu)}$ . Заметим, что все потенциалы (11), (12) удовлетворяют необходимым уравнениям (8). В случае применения градиентной модели трех сферических тел для оценки предела прочности композита вместо модуля Юнга  $E$  в соотношениях (11), (12) подразумевается предел прочности для соответствующего материала. На границе между фазой включения  $G_I$  и фазой матрицы  $G_M$  выполняются контактные условия (4)–(6) с учетом поверхностной адгезии  $D_{ij}$ .

На границе между фазой матрицы  $G_M$  и эффективной средой  $G_H$ , в которой, как предполагается, выполняются классические уравнения теории упругости, помимо (4)–(6), добавляется условие  $u_i = 0$  для когезионного поля (2), что согласуется с представлениями  $R_i = U_i - u_i$  и  $R_i = U_i$  соответственно в  $G_M$  и  $G_H$ ; здесь  $U_i$  – поле перемещений, удовлетворяющее классическому уравнению теории упругости.

Решение обобщенной задачи Эшелби в составном сферическом теле  $G_I \cup G_M \cup G_H$  с условием (9) на бесконечности сформулировано в виде системы линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных коэффициентов при базисных потенциалах (11), (12); при этом явно учитывается условие согласования по энергии (10). На основе этого решения определяются эффективные характеристики композитного материала с учетом масштабных эффектов, обусловленных действием межфазного слоя и адгезионной активностью поверхности нановключений.

Таким образом, для вычисления эффективной прочности в рамках градиентной теории упругости используется та же модель трех сферических тел Кристенсена, сводящаяся к системе линейных алгебраических уравнений с исходными данными по прочности вместо модулей упругости материалов, составляющих композицию.

Эффекты изменения прочности при наполнении исходного материала наночастицами модифицирующего материала могут объясняться взаимодействием наполнителя и матрицы с образованием межфазного слоя, а также усиливающим влиянием поверхностной адгезии частиц. При уменьшении радиуса  $r$  дисперсных частиц, используемых в качестве наполнителя, возрастает удельная поверхность внутренних границ контакта матрицы и включения. Следовательно, роль адгезионных эффектов повышается. Параметрами задачи являются прочностные характеристики включения и матрицы, объемная доля включений  $c$  и дополнительные модули  $C, A, B$ , определяющие относительную величину межфазного слоя  $l/r$  ( $l$  – ширина межфазной зоны) и эффекты адгезии в градиентной модели (3)–(6).

Для моделирования с использованием градиентной теории упругости предварительно следует определить следующие параметры: радиус включений, ширину межфазной зоны  $l$  и адгезионный параметр  $A$ , считая, что эффективный радиус включений и ширина межфазной зоны могут зависеть от объемного содержания включений.

Сначала обсудим модель изменения эффективного радиуса включений с ростом их концентрации. Вводя модель изменения радиуса включений с ростом концентрации, мы фактически вводим модель кластеризации. Эксперименты показывают, что для малых концентраций включений,  $c \leq c_0$ , удается обеспечить высокодисперсную структуру композита. Однако для больших значений объемных содержаний включений исходные частицы начинают объединяться в кластеры, характерный размер которых растет. Это приводит к резкому уменьшению относительной ширины  $l/r$  межфазной зоны. Данные микрографии [21, 22] позволяют утверждать, что рост размеров кластеров на этапе их образования возрастает, а затем при увеличении концентраций носит замедленный характер и стабилизируется, когда концентрация включений достигает некоторого значения  $c^*$ , близкого к 10 %.

Мы будем полагать, что радиус включений является параметром, который определяет эффективный размер всех типов включений: и характерный размер дисперсных включений, и размер кластеров. Отметим, что гипотеза о едином параметре, определяющем размер включений, начиная с высокодисперсного состояния наночастиц и вплоть до образования устойчивых кластеров, является допустимой, если при этом свойства частиц наполнителя при моделировании остаются неизменными. В рассматриваемом случае это предположение является вполне приемлемым. Оно основывается на малом влиянии собственных свойств включений на процесс изменения свойств композита в силу малой объемной доли включений. Отметим, что параметр, определяющий эффективный размер включений, является существенным и едва ли не самым важным параметром при моделировании. При увеличении эффективного радиуса за счет образования кластеров в результате агрегации наночастиц уменьшается удельная поверхность включений. Следовательно, уменьшается относительный объем «упрочняющего» межфазного слоя.

В дисперсном состоянии кластеры отсутствуют. Полагаем, что характерный радиус диспергированных включений  $r = r_{\min}$ . Считается, что при концентрации, равной  $c^*$ , образование кластеров заканчивается, а размер кластеров стабилизируется и становится равным  $r_{\max}$ . В диапазоне  $r_{\min} < r < r_{\max}$  эффективный радиус нановключений (кластеров) нарастает по некоторой зависимости, которая определяется таким образом, чтобы результаты теоретического прогноза обеспечивали хорошее согласование с экспериментальными данными. В дальнейшем в качестве примера мы использовали экспериментальные данные, взятые из работы [22]. Для выбора зависимости  $r = r(c)$  должны быть проделаны предварительные расчеты методом трех фаз по градиентной теории упругости. Данные расчетов сравниваются с данными испытаний.

В результате была принята следующая экспоненциальная зависимость для аппроксимации эффективного радиуса частиц  $r$  в зависимости от объемной доли включений  $c$ :

$$r = r_{\max} - (r_{\max} - r_0) \exp(-0.4(c - c_0)), \quad c > c_0, \quad r = r_0, \quad c \leq c_0, \quad (13)$$

где  $r_{\min}$  – эффективный радиус гомогенно распределенных в материале частиц (состояние, достигаемое при  $c = c_0$ );  $r_{\max}$  – максимальный эффективный радиус кластеров, образованных в результате агрегации наночастиц (рис. 2). На основе экспериментальных данных [22] были установлены следующие значения параметров:  $r_0 = 1$  мкм,  $r_{\max} = 7$  мкм,  $c_0 = 0,91\%$ ,  $c^* = 9,17\%$ .

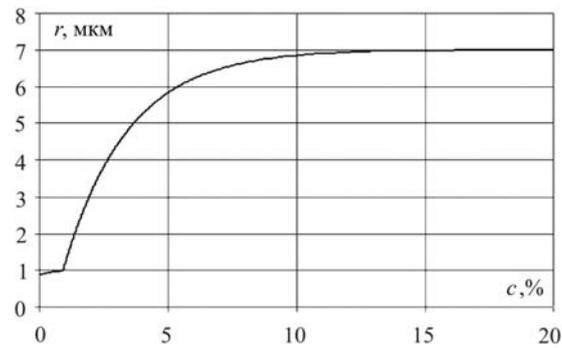


Рис. 2. Эффективный радиус кластеризованных частиц в зависимости от объемной концентрации

Рассмотрим теперь модель изменения ширины межфазного слоя в зависимости от объемного содержания  $c$ . Мы полагаем, что ширина межфазного слоя зависит от концентрации эффективных включений. Этот параметр является максимальным для активных наночастиц, находящихся в дисперсном состоянии при сверхмалых концентрациях, и уменьшается с ростом концентрации включений  $c$ , что вполне естественно, так как для кластеров (которые трактуются как включения с эффективным радиусом) доля активных поверхностей нановключений снижается. Принимается, что при начальной концентрации  $c = c_0$  межфазный слой находится в состоянии значительного насыщения, близкого к предельному, которое соответствует геометрическому касанию сферических слоев промежуточной фазы, математически определяемому формулой  $l/r = (0,06 c_0 / \pi)^{-1/3} - 1$ . Эта формула является следствием анализа кубической упаковки шариков с расстоянием между центрами  $2(l+r)$  при объемной доле включений  $(4/3 \pi r^3) / (2(l+r))^3 = 0,01 c_0$ . При увеличении объемной концентрации размер межфазного слоя уменьшается так, что длина межфазного слоя ограничена сверху зависимостью  $l/r = (0,06 c / \pi)^{-1/3} - 1$ , т.е. не выходит за границу предельного насыщения. В дальнейшем зависимость физического размера  $l$  межфазного слоя от концентрации  $c$  была аппроксимирована гиперболической зависимостью  $l = ar / (b + c) - dr$  в наиболее характерных интервалах  $c \in [0, 9]$  и  $c \in [9, 20]$ . Выбор параметров  $a$ ,  $b$ ,  $d$  должен осуществляться из условия наилучшего совпадения экспериментальных данных и результатов моделирования предела прочности.

Если использовать результаты экспериментальных исследований, приведенные в работе [22], то устанавливаются следующие значения этих параметров:  $a = 3,221$ ,  $b = 0,363$ ,  $d = 6,887$  при  $c \in [0, 9]$ ;  $a = 0,00327$ ,  $b = -0,0756$ ,  $d = 0$  при  $c \in [9, 20]$ . В работе была принята изображенная на рис. 3 сплошной линией зависимость величины межфазной зоны от концентрации.

Наконец, введем модель, определяющую влияние параметра адгезии для эффективных включений (от дисперсных частиц наполнителя вплоть до кластеров). Очевидно, что для дисперсных включений роль этого параметра является наиболее значительной. Фрактограммы, приведенные в статьях [21, 22], указывают на то, что дисперсные частицы являются фактически центрами кристаллизации. При этом структуру этих зон кристаллизации мы предлагаем связывать с параметрами адгезии  $A$ , которые определяют прочность

адгезионного слоя, заставляющего обеспечивать хорошо структурированную кристаллическую зону. При образовании кластеров параметр  $A$  уменьшается и, соответственно, зоны кристаллизации размываются. Мы полагаем, что рассматриваемая модель адгезии учитывает влияние адгезионных свойств интерфейса на формирование кристаллической структуры полимера в объеме и, следовательно, на механические свойства полимера. На свободной поверхности тела, определяющей фрикционные характеристики полимера, структура полимера может быть в значительной степени иной. Поэтому в общем случае параметр, аналогичный параметру адгезии  $A$ , на поверхности может принимать значения, отличные от адгезионного параметра в объеме.

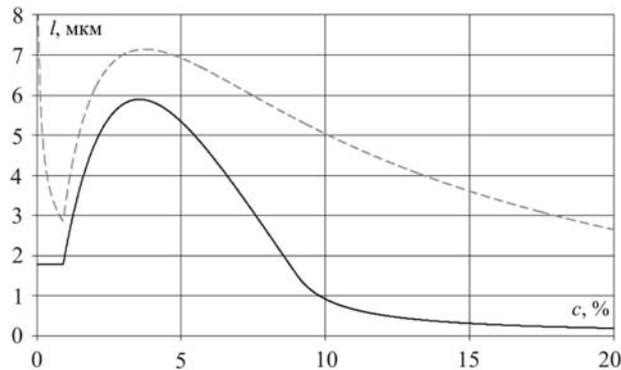


Рис. 3. Поведение межфазного слоя при изменении концентрации частиц. Сплошная линия показывает принятую зависимость ширины межфазного слоя от эффективного радиуса включений. Пунктирная линия соответствует случаю насыщения, когда межфазные слои входят в контакт между собой

Результаты тестовых расчетов для экспериментальных данных, приведенных в работе [22], дают зависимость для адгезионного параметра  $A$  от концентрации наполнителя, изображенную на рис. 4. Эта зависимость определяется следующими соотношениями:  $A = A_0 - (A_0 - A_1) \exp\left(- (c - c_1)^2 [\alpha + \beta(c - c_1)^2]\right)$ ,  $c < c_1$ ,  $A = A_1$ ,  $c > c_1$ , где  $c_1 = 9$ ,  $A_1 = 6,1$ ,  $A_0 = 320$ ,  $\alpha = 0,0323$ ,  $\beta = 0,000149$ ; на интервале  $c \in [0, 9]$  значение  $A$  плавно падает от  $A_0$  до  $A_1$  и далее сохраняет постоянное значение. Параметр  $B$  полагался равным нулю, поскольку влияние параметра  $B$  оказалось незначительным в данной модели.

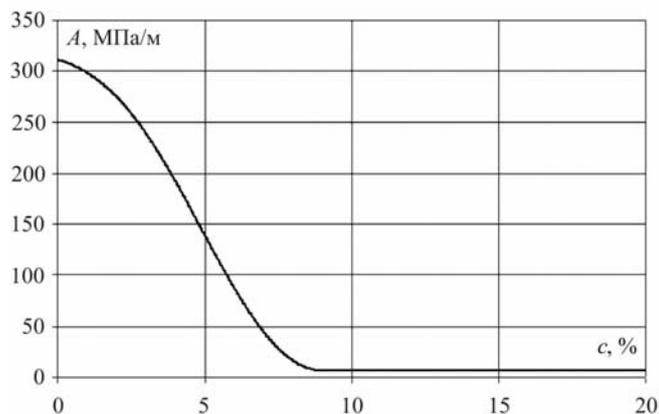


Рис. 4. Модель поведения адгезионного параметра  $A$  при изменении объемной доли частиц

После определения модели изменения эффективного радиуса включений, ширины межфазного слоя и адгезонных параметров проводятся окончательные расчеты по определению прочности композитного материала методом трех сферических тел на основе градиентной теории упругости с адгезией. Последовательность приведенных расчетов определяет в целом методику оценки прочности двухфазных полимерных композитов с микро- и нановключениями.

Данные для используемой совокупности моделей в зависимости от концентрации конкретизировались на основе экспериментальных данных из статьи [22]; они были приведены выше (см. рис. 2–4).

На рис. 5 представлен расчет эффективного предела прочности композита по описанной методике в сопоставлении с экспериментальными данными работы [23], по которым осуществлялась аппроксимация. График на рис. 5 показывает удовлетворительное качественное и количественное согласие теоретической зависимости с экспериментальными данными, изображенными точками. Это подтверждает удачный выбор модели для эффективного радиуса включений, моделей межфазного слоя (слоя кристаллизации) и адгезионного влияния, а также говорит об эффективности в целом предложенной методики, основанной на градиентной модели.

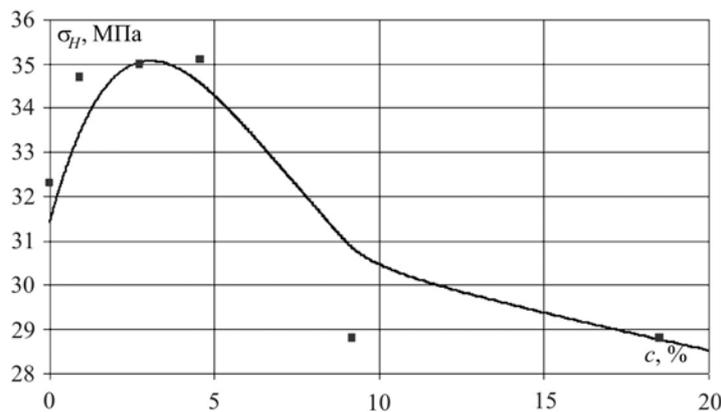


Рис. 5. Расчет предела прочности по градиентной модели с адгезией; точки – экспериментальные данные; сплошная линия – расчет по градиентной модели трех сферических тел

## 2. Моделирование масштабных эффектов в трибологии

Рассмотрим трибологические свойства полимерного покрытия. Полимер модифицирован включениями дополнительного материала (вторая фаза) с характерным размером включений  $l_0$  и объемной концентрацией  $c$ . Связь между относительной долей поверхности включений, участвующих в контакте, и объемным содержанием частиц определяется зависимостью  $S_{slip} = Kc^{2/3}$ , где коэффициент  $K$  определяется плотностью упаковки и формой наполняющих частиц. Для случая сферических частиц коэффициент  $K$  может быть оценен явно для различных способов упаковки (плотная, кубическая, гексагональная) и в целом не сильно зависит от способа упаковки частиц, оценивается величиной  $K \approx 1,268$ , однако в этой оценке не учитывается изменение формы и шероховатость по-

верхности частиц наполнителя. В случае несферической формы включений этот параметр может быть существенно большим.

На долю полимерной матрицы, участвующей в процессе скольжения, приходится относительная поверхность  $S_p = 1 - S_{slip} = 1 - Kc^{2/3}$ . Положим, что сама полимерная матрица и включения имеют различный коэффициент трения:  $k_{slip}$  и  $k_p$  – соответственно коэффициенты трения включения и полимерной матрицы.

Чтобы оценить коэффициент трения для неоднородного по структуре модифицированного полимера, предположим, что для величин, обратных коэффициентам трения, имеет место формула смеси, аналогичная формуле смеси для податливостей неоднородных композитов в одномерном приближении. Тогда можем записать следующее соотношение, определяющее эффективный коэффициент трения:

$$\hat{k} = k_{slip}S_{slip} + k_pS_p = K \left[ k_{slip}c^{2/3} + k_p(1/K - c^{2/3}) \right].$$

Та же формула может быть записана для относительных коэффициентов трения:

$$\bar{\hat{k}} = \bar{k}_{slip}S_{slip} + S_p = K \left[ \bar{k}_{slip}c^{2/3} + (1/K - c^{2/3}) \right], \quad \bar{k}_{slip} = \bar{k}_{slip}/k_p, \quad \bar{\hat{k}} = \hat{k}/k_p.$$

Из эксперимента известными являются величины  $\hat{k}$ ,  $k_p$  или величина  $\bar{\hat{k}}$ . В случае введения относительного коэффициента трения принимается, что  $\bar{k}_p = 1$  и неизвестной является величина  $\bar{\hat{k}}$ , определяемая из экспериментальных данных.

При использовании такой модели осредненное значение коэффициента трения не зависит от параметра модификации – масштабного фактора (характерного размера включения, или, что то же самое, протяженности межфазного слоя), естественным образом возникающего при моделировании механических свойств (прочности) по градиентной модели. Чтобы учесть влияние масштабных эффектов, продолжим аналогию между коэффициентами трения и податливостями неоднородного композита, но уже для композита с микро/наноразмерной структурой. Оценки механических свойств для нанокомпозитов, учитывающие масштабные эффекты, были получены ранее [28, 32, 33]. В градиентной теории упругости масштабные факторы определяются шириной межфазной зоны и адгезионной активностью поверхности включений. В соответствии с процедурой асимптотического усреднения, обобщенной на градиентную модель [33], эффективная жесткость для слоистой периодической структуры определяется по следующей формуле:

$$\hat{k} = \frac{k_M H_M L + k_I H_I l}{L + l} = \frac{k_M k_I (k_I \alpha_M + k_M \alpha_I - A_{st} \alpha_I \alpha_M)}{Q} (L + l), \quad (14)$$

где  $l$  – ширина слоя включения;  $L = l(1 - c)/c$ ,

$$H_M = k_I \frac{k_I \alpha_M + k_M \alpha_I - A_{st} \alpha_I \alpha_M}{Q} (L + l), \quad H_I = k_M \frac{k_I \alpha_M + k_M \alpha_I - A_{st} \alpha_I \alpha_M}{Q} (L + l),$$

$$Q = (k_I L + k_M l + A_{st}) (k_I \alpha_M + k_M \alpha_I - A_{st} \alpha_I \alpha_M) - (k_I - k_M - A_{st} \alpha_I) (k_I - k_M + A_{st} \alpha_M),$$

$$\alpha_M = \frac{\kappa_M}{\text{th}(\kappa_M L)}, \quad \alpha_I = \frac{\kappa_I}{\text{th}(\kappa_I l)}, \quad k_{I,M} = 2\mu_{I,M} + \lambda_{I,M}, \quad \kappa_{I,M} = \sqrt{C_{I,M}/k_{I,M}}.$$

А для классического уравнения теории упругости эффективная жесткость слоистой среды определяется по правилу Рейсса (по правилу смеси для обратных величин):  $\hat{k}^{-1} = (k_M^{-1}L + k_I^{-1}l)/(L + l)$ .

Параметр  $c$  – объемная доля включений, определяет относительную длину включений в представительном фрагменте; относительная ширина межфазного слоя определяется параметрами  $\hat{l}_{I,M} = (\kappa_{I,M})^{-1}$ ;  $A_{st}$  – модуль адгезии для слоистого материала, определяющий масштабные факторы, связанные с адгезионной активностью поверхности включений.

Формулу для коэффициента трения с учетом масштабных эффектов получим на основе аналогии с правилом усреднения модуля Юнга. В классической модели в слоистой среде модуль Юнга усредняется по правилу смеси для обратных величин, а коэффициент трения – по правилу смеси для прямых величин. После некоторых преобразований из формулы (20) получим аналог для характеристик, заданных на поверхности материала. После приведения ее к безразмерным величинам получим следующее выражение для коэффициента трения с поверхностным аналогом адгезионного параметра  $A_{slip}$  в случае наполнения материала сферическими частицами с радиусом  $r_0$  :

$$\bar{k} = \bar{k}_I / Q, \quad Q = (1 - S_{slip})\bar{k}_{slip} + S_{slip} \left( 1 + \tilde{A} - \frac{(1 - \bar{k}_{slip} + \tilde{A}\alpha_I)(1 - \bar{k}_{slip} - \tilde{A}\alpha_M)}{\alpha_I + \alpha_M \bar{k}_{slip} - \alpha_I \alpha_M \tilde{A}} \right), \quad S_{slip} = Kc^{2/3},$$

$$\alpha_M = \left[ \hat{l}_M \text{th}(\hat{l}_M^{-1}(1-f)/f) \right]^{-1}, \quad \alpha_I = \left[ \hat{l}_I \text{th}(\hat{l}_I^{-1}) \right]^{-1}, \quad \hat{l}_{I,M} = \frac{l_{I,M}}{r_0}, \quad \tilde{A} = \frac{A_{slip}}{r_0 k_P}.$$

Теперь, если мы заменим в полученной формуле исходные величины на обратные (т.е. будем усреднять обратные величины и результатом усреднения будем считать обратную величину), то получим после некоторых преобразований следующую формулу для коэффициента трения с учетом масштабных эффектов:

$$\bar{k} = (1 - S_{slip}) + S_{slip} \left( \bar{k}_{slip} (1 + \hat{A}_{slip}) - \frac{(1 - \bar{k}_{slip} (1 + \hat{A}_{slip} \alpha_I))(1 - \bar{k}_{slip} (1 - \hat{A}_{slip} \alpha_M))}{\alpha_I \bar{k}_{slip} (1 - \hat{A}_{slip} \alpha_M) + \alpha_M} \right), \quad (15)$$

$$\hat{A}_{slip} = \frac{A_{slip}}{r_0}.$$

Отметим, что классическое усреднение (правило смеси для прямых величин) дает похожую формулу (в главных членах):  $\bar{k}_{classic} = (1 - S_{slip}) + S_{slip} \bar{k}_{slip}$ .

Таким образом, эффективный коэффициент трения в градиентной модели трибологии определяется целым рядом дополнительных параметров:  $K$  – коэффициент, определяющий упаковку и геометрическую форму наполняющих матрицу частиц;  $\hat{l}_{I,M}$  – относительная ширина межфазной зоны в матрице и включениях;  $\hat{A}_{slip}$  – поверхностный аналог адгезионного параметра для коэффициента трения.

После подбора параметров для наилучшей аппроксимации экспериментальных данных из статьи [22] получаем следующие результаты:  $\bar{k}_{slip} = 0.29$ ,  $K = 3$ ,  $\hat{A}_{slip} = 10$ . Шири-

на межфазной зоны в матрице  $\hat{l}_M = l_M/r_0$  взята из аппроксимации предела прочности (см. рис. 3), ширина межфазной зоны во включении была взята почти равной нулю так, чтобы параметр  $\alpha_I = 10^{-7}$ . В результате получаем график для аппроксимации эффективного коэффициента трения поверхности в сопоставлении с экспериментальными данными (точки) и классическим правилом смеси (рис. 6).

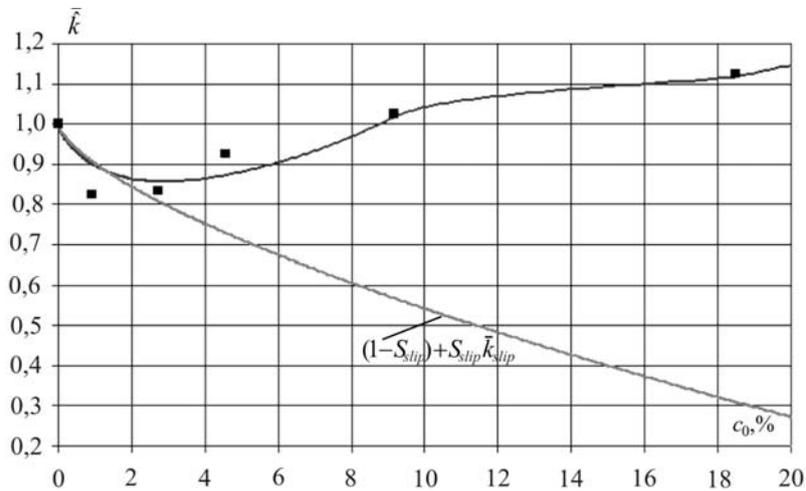


Рис. 6. Эффективный коэффициент трения в градиентной модели трибологии: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – расчет по градиентной модели

Эти данные получены при постоянном значении адгезионного параметра  $\hat{A}_{slip}$ . Полученные выражения для эффективного коэффициента трения наполненных высокомолекулярных полимеров (21) учитывают масштабные эффекты и определяют модель трибологических свойств, которые вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Тем не менее имеется расхождение с отдельными экспериментальными точками. Это расхождение может быть уменьшено, если это необходимо, за счет выбора зависимости поверхностной активности в зависимости от концентрации включений  $\hat{A}_{slip}(c)$ . Из физических соображений понятно, что поверхностная активность, оказывающая влияние на зону кристаллизации, убывает с ростом концентрации включений (эффект взаимовлияния и эффект образования кластеров). Поэтому в качестве такой зависимости можно предложить полиномиально-экспоненциальную зависимость. Число дополнительных параметров, входящих в полиномиальную часть, должно соответствовать числу экспериментальных точек, использованных для уточнения зависимости. Аппроксимацию можно считать удачной, если она обладает необходимой гладкостью и дает результаты, соответствующие физическому смыслу.

Допустим, что параметр  $\hat{A}_{slip}$  является некоторой функцией концентрации включений  $c$ . Предложим следующую зависимость  $\hat{A}_{slip}(c)$ : 
$$\hat{A}_{slip} = \hat{A}_0 \left[ 1 - (1 + bc + dc^2 + gc^3 + hc^4) \exp(-\alpha c^2) \right].$$
 Постоянные в этой зависимости найдем так, чтобы расчетная кривая для эффективного коэффициента трения проходила через первые четыре экспериментальные точки. Для экспериментальных точек, представлен-

ных на рис. 6, находятся следующие значения коэффициентов в приведенной выше зависимости:  $\alpha = 0,1$ ,  $b = -0,432$ ,  $d = 0,248$ ,  $g = -0,0917$ ,  $h = 0,00762$ . Параметр  $\alpha = 0,1$  определяет степень изменения поверхностной активности с ростом концентрации, значение  $\hat{A}_0$  принимается приблизительно равным уже установленному значению  $\hat{A}_0 \approx \hat{A}_{slip} = 10$ .

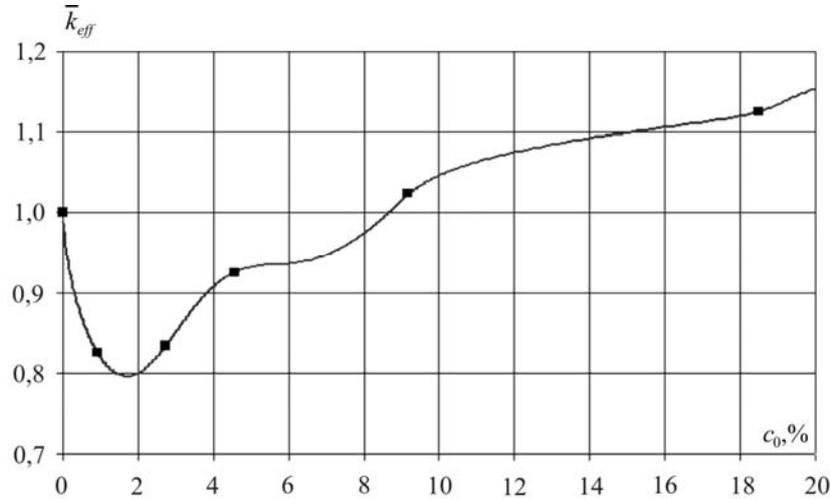


Рис. 7. Эффективный коэффициент трения в градиентной модели трибологии с учетом переменчивости адгезионного параметра

На рис. 7 представлен расчет эффективного коэффициента трения по градиентной модели трибологии (21) с учетом переменного характера параметра  $\hat{A}_{slip}$  в сопоставлении с экспериментальными данными.

## Заключение

В работе рассмотрены полимерные композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированные путем введения наполнителя (второй фазы) в виде микро/наноразмерных включений. Предложены модели для описания и прогноза аномальных механических и трибологических свойств, характерных для таких полимерных композитов при модифицировании их дисперсными наполнителями в определенном диапазоне концентраций.

Показано, что использование градиентной упругости в совокупности с моделью эффективного размера включений и моделью адгезионных свойств позволяет учесть масштабные эффекты, процесс агломерации, изменение структуры межфазного слоя в зависимости от массового содержания включений наполнителя. Введение понятия эффективного радиуса включений наполнителя и привлечение специфической модели адгезии позволило моделировать немонотонные зависимости механических свойств от концентрации включений, которые определяют адекватную модель изменения структуры межфазного слоя с изменением объемного содержания частиц наполнителя для рассматриваемых типов полимерных композитов.

Впервые предложена модель фрикционных свойств для модифицированных высокомолекулярных полимеров. Установлено, что между моделью механических свойств и моделью трения имеется определенная преимственность, поскольку учет масштабных эффектов для коэффициентов трения получен с использованием зависимости эффективного

размера включений (масштабный параметр) от концентрации наполнителя, найденной при построении модели механических свойств композитов. Показано, что предположение об аналогии между коэффициентом трения и механическими характеристиками податливости является приемлемым. С использованием этой аналогии была предложена методика оценки фрикционных свойств (коэффициента трения) неоднородных полимерных структур, учитывающая нетривиальный характер зависимости этой характеристики от концентрации модифицирующего наполнителя.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 14-33-00032).

## Библиографический список

1. О систематизации нанонаполнителей полимерных композитов / А.П. Краснов, В.Н. Аде-риха, О.В. Афоничева, В.А. Мить, Н.Н. Тихонов, А.Ю. Васильков, Э.Е. Саид-Галиев, А.В. Наум-кин, А.Ю. Николаев // Трение и износ. – 2010. – Т. 31, № 1. – С. 93–108.
2. Briscoe B.J., Sinha S.K.. Wear of polymers // Proc. Inst. Mech. Eng. J. Eng. Tribol. – 2002. – Vol. 216. – P. 401–413.
3. Полимерные нанокомпозиты: пер. с англ. / под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. – М.: Техносфера, 2011. – 688 с.
4. Чердынцев В.В., Бойков А.А. Термическая устойчивость полимерных нанокомпозитов на основе свехвысокомолекулярного полиэтилена и полисульфона [Электронный ресурс] // Наукоеде-ние. – 2013. – № 4. – С. 1–8. – URL: www.naukovedenie.ru 12ТВН413.
5. Tribological behaviours of PA/UHMWPE blend under dry and lubricating condition / C.Z. Liu, J.Q. Wu, J.Q. Li, L.Q. Ren, J. Tong, A.D. Arnell // Wear. – 2006. – Vol. 260. – P. 109–115.
6. Tribological behaviour of UHMWPE/HDPE blends reinforced with multi-wall carbon nanotubes / Y. Xue, W. Wu, O. Jacobs, B. Schdel // Polymer Testing. – 2006. – Vol. 25. – P. 221–229.
7. Kuo Hsien-Chang, Jeng Ming-Chang. The influence of injection molding on tribological charac-teristics of ultra-high molecular weight polyethylene under dry sliding // Wear. – 2010. – Vol. 268. – P. 803–810.
8. Briscoe B.J., Sinha S.K. Tribological applications of polymers and their composites: Past, present and future prospects // K. Friedrich, Alois K. Schlarb. Tribology of polymeric nanocomposites. – Else-vier, 2008. – P. 1–14.
9. Carbon nanofibre-reinforced ultra-high molecular weight polyethylene for tribological applications / M.C. Galetz, T. Blar, H. Ruckdaschel, K.W. Sandler, V. Altstadt // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – Vol. 104. – P. 4173–4181.
10. A study of the tribological behavior of carbon-nanotube-reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene composites / Z. Wei, Y.-P. Zhao, S.L. Ruan, P. Gao // Surface and Interface Analysis. – 2006. – Vol. 38. – P. 883–886.
11. Полимерные композиционные материалы в триботехнике / Ю.К. Машков, З.Н. Овчар, М.Ю. Байбарацкая, О.А. Мамаев; ООО «Недра-Бизнесцентр». – М., 2004. – 262 с.
12. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. посо-бие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин [и др.]; под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Про-фессия, 2008. – 560 с.
13. Металлополимерные нанокомпозиты: получение, свойства, применение / В.М. Бузник, В.М. Фомин, А.П. Алхимов [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – Вып. 2. – 258 с.
14. Охлопкова А.А., Гоголева О.В., Шиц Е.Ю. Полимерные композиционные материалы на основе свехвысокомолекулярного полиэтилена и ультрадисперсных соединений // Трение и из-нос. – 2004. – Т. 25, № 2. – С. 2002–2006.

15. Zhou J., Yan F. Improvement of the Tribological behavior of ultra-high-molecular weight polyethylene by incorporation of poly (Phenyl p-Hydroxyzoate) // *J. of Applied Polymer Science*. – 2005. – Vol. 96. – P. 2336–2343.
16. Effect of aerosil organophilization on tribological properties of low-filled UHMWPE composites / V.N. Aderikha, V.A. Shapovalov, A.P. Krasnov, Yu.M. Pleskachevskii // *J. Friction and Wear*. – 2008. – Vol. 29. – P. 318–323.
17. Processing and properties of MWNT/HDPE composites / Z. Vaobaug, F. Vongeheng, W. Lu, L. Viaobo // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42. – No. 2. – P. 271–277.
18. Influence of mechanical activation, ion implantation and type of filler on formation of transferfilm in tribounits of UHMWPE-based / S. Panin, L. Kornienko, V. Sergeev, S. Wannasri, S. Piriyaon, T. Poowadin, L. Ivanova, S. Shilko // *Mechanics of Composite Materials*. – 2011. – Vol. 4. – No. 5. – P. 727–738.
19. Модифицирование сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) нанонаполнителями для получения антифрикционных композитов / С.В. Панин, В.Е. Панин, Л.А. Корниенко, Т. Пувадин, С. Пирияон, С.В. Шилько // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 2011. – Т. 54. – Вып. 7. – С. 102–106.
20. Nano- and micro-structured UHMWPE composites filled with hydroxyapatite irradiated by nitrogen ion beams for bio-medical applications / S.V. Panin, L.A. Kornienko, M.V. Chaikina, V.P. Sergeev, L.R. Ivanova, S.V. Shilk // *Russian Physics Journal*. – 2014. – Vol. 56. – No. 10. – P. 1137–1143.
21. Wear resistance of composites based on hybrid UHMWPE–PTFE matrix: Mechanical and tribotechnical properties of the matrix / S.V. Panin, L.A. Kornienko, T. Nguen Suan, L.R. Ivanova, M.A. Korchagin, S.V. Shil'ko, Yu.M. Pleskachevskii // *Journal of Friction and Wear*. – 2015. – Vol. 36. – No. 3. – P. 249–256.
22. Износостойкость твердосмазочных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного стеаратом кальция / С.В. Панин, Л.А. Корниенко, Т. Нгуен Суан, Л.Р. Иванова, М.А. Полтаранин, С.В. Шилько, Ю.М. Плескачевский // *Материалы. Технологии. Инструменты*. – 2015. – Т. 20, № 1. – С. 8–15.
23. Eshelby's inclusion problem in the gradient theory of elasticity: Applications to composite materials / S. Lurie, D. Volkov-Bogorodsky, A. Leontiev, E. Aifantis // *International Journal of Engineering Science*. – 2011. – Vol. 49. – P. 1517–1525.
24. Lurie S., Volkov-Bogorodskii D., Tuchkova N. Exact solution of Eshelby-Christensen problem in gradient elasticity for composites with spherical inclusions // *Acta Mechanica*. – 2015. – № 3. – P. 1–12. DOI: 10.1007/s00707-015-1422-3
25. Волков-Богородский Д.Б., Лурье С.А. Интегральные формулы Эшелби в градиентной теории упругости // *Механика твердого тела*. – 2010. – № 4. – С. 184–194.
26. Gurtin M.E., Murdoch A.I. A continuum theory of material surface // *Archive for Rational Mechanics and Analysis*. – 1975. – Vol. 57. – P. 291–323.
27. Steigmann D.J., Ogden R.W. Elastic surface-substrate interactions // *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A, Math. Phys. Eng. Sci.* – 1982. – Vol. 455. – P. 437–474.
28. Calculation of deformations in nanocomposites using the block multipole method with the analytical-numerical account of the scale effects / D.B. Volkov-Bogorodsky, Yu.G. Evtushenko, V.I. Zubov, S.A. Lurie // *Comp. Math. and Math. Phys.* – 2006. – Vol. 46. – No. 7. – P. 1234–1253. DOI: 10.1134/s0965542506070153
29. The relationship between Shore hardness of elastomeric dental materials and Young's modulus / I.M. Meththananda, S. Parker, M.P. Patel, M. Braden // *Dental materials*. – 2009. – Vol. 25. – P. 956–959.
30. Kunz J., Studer M. Determining the modulus of elasticity in compression via the Shore A hardness // *Kunststoffe*. – 2006. – Vol. 6. – P. 92–94.
31. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. – М.: Мир, 1982.
32. Лурье С.А. Тучкова Н.П. Континуальные модели адгезии для деформируемых твердых тел и сред с наноструктурами // *Композиты и наноструктуры*. – 2009. – Т. 2, № 2. – С. 25–43.

33. Лурье С.А., Белов П.А., Соляев Ю.О. Адгезионные взаимодействия в механике сплошных сред // Математическое моделирование систем и процессов: сборник научных трудов. – 2008. – № 16. – С. 75–85.

## References

1. Krasnov A.P., Aderiha V.N., Afonicheva O.V., Mit' V.A., Tihonov N.N., Vasilkov A.Yu., Saud-Galiev E.E., Naumkin A.V., Nikolaev A.U. O systematizacii nanonapolnitelei polimernykh kompozitov [On systematization of polymer composites]. *Friction and Wear*, 2010, vol. 31, no. 1, pp. 93-108.
2. Briscoe B.J., Sinha S.K., Wear of polymers. *Proc. Inst. Mech. Eng. J. Eng. Tribol.*, 2002, vol. 216, pp. 401-413.
3. Polymer nanocomposites. Eds Ju-Wing-May, Gong-Gen-Yu. Moscow: Technosphere, 2011. 688 p.
4. Cherdyntsev V.V., Boikov A.A. Termicheskaia ustoichivost' polimernykh nanokompozitov na osnove sverkhmolekuliarnogo polietilena i polisylfona [Thermal stability of polymer nanocomposites on the basis of ultra-high molecular weight polyethylene and polysulfone]. *Naukovedenie*, 2013, no 4, pp. 1-8, available at: [www.naukovedenie.ru](http://www.naukovedenie.ru) 12TBH413.
5. Liu C.Z., Wu J.Q., Li J.Q., Ren L.Q., Tong J., Arnell A.D. Tribological behaviours of PA/UHMWPE blend under dry and lubricating condition. *Wear*, 2006, vol. 260, pp. 109-115.
6. Xue Y., Wu W., Jacobs O., Schdel B. Tribological behaviour of UHMWPE/HDPE blends reinforced with multi-wall carbon nanotubes. *Polymer Testing*, 2006, vol. 25, pp. 221-229.
7. Kuo Hsien-Chang, Jeng Ming-Chang. The influence of injection molding on tribological characteristics of ultra-high molecular weight polyethylene under dry sliding. *Wear*. 2010, vol. 268, pp. 803-810.
8. Briscoe B.J., Sinha S.K. Tribological applications of polymers and their composites: Past, present and future prospects. *Tribology of polymeric nanocomposites by K. Friedrich and Alois K. Schlarb, Elsevier*, 2008, pp. 1-14.
9. Galetz M.C., Blar T., Ruckdaschel H., Sandler K.W., Altstadt V. Carbon nanofibre-reinforced ultra-high molecular weight polyethylene for tribological applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, vol. 104, pp. 4173-4181.
10. Wei Z., Zhao Y.-P., Ruan S.L., Gao P. A study of the tribological behavior of carbon-nanotube-reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene composites. *Surface and Interface Analysis*, 2006, vol. 38, pp. 883-886.
11. Mashkov Yu. K., Ovchar Z.N., Baibaratskaia M.Yu., Mamaev O.A. Polimernye kompozitsionnye materialy v tekhnike [Polymer composites in tribo techniques]. Moscow, 2004. 262 p.
12. Kerber M.L., Vinogradov V., Golovin G.S. [et al.]. Polimernye kompozitsionnye materialy: struktura, svoystva, tekhnologiya [Polymer composite materials: structure, properties, technology ] (teaching aid). Ed. by A.A. Berlin. Saint-Petersburg: Professia, 2008. 560 p.
13. Buznik V.M., Fomin V.M., Alkhimov A.P. [et al.]. Metallopolimernye nanokompozity: poluchenie, svoystva, primeneniye [Metalpolymer nanocomposites: receiving, properties, applications]. Novosibirsk: Sibirskoe otdeleniye Rossiiskoi akademii nauk, 2005, iss. 258.
14. Okhlopko A.A., Gogoleva O.V., Shic E.Yu. Polimernye kompozitsionnye materialy na osnove sverkhmolekuliarnogo polietilena and ultradispersnykh soedinenii [Polymer composite materials on basis of ultrahigh molecular weight polyethylene and ultradisperse compound]. *Friction and Wear*, 2004, vol. 25, no. 2, pp. 2002-2006.
15. Zhou J., Yan F. Improvement of the Tribological behavior of ultra-high-molecular weight polyethylene by incorporation of poly (Phenyl p-Hydroxyzoate). *J. of Applied Polymer Science*, 2005, vol. 96, pp. 2336-2343.
16. Aderikha V.N., Shapovalov V.A., Krasnov A.P., Pleskachevskii Yu.M. Effect of aerosil organophilization on tribological properties of low-filled UHMWPE composites. *J. Friction and Wear*, 2008, vol. 29, pp. 318-323.

17. Vaobaug Z., Vongeheng F., Lu W., Viaobo L. Processing and properties of MWNT/HDPE composites. *Carbon*, 2004, vol. 42, no. 2, pp. 271-277.

18. Panin S., Kornienko L., Sergeev V., Wannasri S., Piriyaon S., Poowadin T., Ivanova L., Shilko S. Influence of mechanical activation, ion implantation and type of filler on formation of transferfilm in tribounits of UHMWPE-based. *Mechanics of Composite Materials*, 2011, vol. 4, no. 5, pp. 727-738.

19. Panin S.V., Panin V.E., Kornienko L.A., Puvadin T., Piriyaon S., Shilko S.V., Modificirovanie sverhvyssokomolekuliarnogo polietilina (SBMPE) nanonapolniteliami dlia polucheniiia antifriktsionnykh kompozitov [Modification of ultrahigh molecular weight polyethylene by nanoinclusions for receiving of antifriction composites]. *Izvestia vuzov. Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiia*, 2011, vol. 54, no. 7, pp. 102-106.

20. Panin S.V., Kornienko L.A., Chaikina M.V., Sergeev V.P., Ivanova L.R., Shilk S.V. Nano- and micro-structured UHMWPE composites filled with hydroxyapatite irradiated by nitrogen ion beams for bio-medical applications. *Russian Physics Journal*, 2014, vol. 56, no. 10, pp. 1137-1143.

21. Panin S.V., Kornienko L.A., Nguen Suan T., Ivanova L.R., Korchagin M.A., Shil'ko S.V., Pleskachevskii Yu.M. Wear resistance of composites based on hybrid UHMWPE–PTFE matrix: Mechanical and tribotechnical properties of the matrix. *Journal of Friction and Wear*, 2015, vol. 36, no. 3, pp. 249-256.

22. Panin S.V., Kornienko L.A., Nguen Suan T., Ivanova L.R., Poltoranin M.A., Shilko S.V., Pleskachevskii Yu.M. Iznosostoikost' tverdosmazochnykh kompozitov na osnove sverkhmolekuliarnogo polietilena, napolnennogo stearatom kaltsiia. [Wear resistance of composites on basis of ultrahigh molecular weight polyethylene filled by stearate of calcium]. *Materialy. Tehnologii. Instrumenty*, 2015, vol. 20, no. 1, pp. 8-15.

23. Lurie S., Volkov-Bogorodskiy D., Leontiev A., Aifantis E. Eshelby's inclusion problem in the gradient theory of elasticity: Applications to composite materials. *International Journal of Engineering Science*, 2011, vol. 49, pp. 1517-1525.

24. Lurie S., Volkov-Bogorodskii D., Tuchkova N. Exact solution of Eshelby-Christensen problem in gradient elasticity for composites with spherical inclusions. *Acta Mechanica*, no. 3, pp. 1-12, 2015. DOI: 10.1007/s00707-015-1422-3

25. Volkov-Bogorodskiy D.B., Lurie S.A. Integralnye formuly Eshelby v gradientnoi teorii uprugosti [Integral formula Eshelby in gradient theory of elasticity]. *Mekhanika tverdogo tela*, 2010, no. 4, pp. 184-194.

26. Gurtin M.E., Murdoch A.I. A continuum theory of material surface. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 1975, vol. 57, pp. 291-323.

27. Steigmann D.J., Ogden R.W. Elastic surface-substrate interactions. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A, Math. Phys. Eng. Sci.*, 1982, vol. 455, pp. 437-474.

28. Volkov-Bogorodskiy D.B., Evtushenko Yu.G., Zubov V.I., Lurie S.A. Calculation of deformations in nanocomposites using the block multipole method with the analytical-numerical account of the scale effects. *Comp. Math. and Math. Phys.*, 2006, vol. 46, no. 7, pp. 1234-1253. DOI: 10.1134/s0965542506070153

29. Meththananda I.M., Parker S., Patel M.P., Braden M. The relationship between Shore hardness of elastomeric dental materials and Young's modulus. *Dental materials*, 2009, vol. 25, pp. 956-959.

30. Kunz J., Studer M. Determining the modulus of elasticity in compression via the Shore A hardness. *Kunststoffe*, 2006, vol. 6, pp. 92-94.

31. Christensen R.M. *Mechanics of composite materials*. J. Wiley & Sons. Inc., 1979.

32. Lurie S.A., Tuchkova N.P. Kontinualnye modeli adgesii dlia deformiruemykh tverdykh tel i sred s nanostrukturami [A continual adhesion models of solid nanostructured media]. *Komposity i nanostruktury*, 2009, vol. 2, no. 2, pp. 25-43.

33. Lurie S.A., Belov P.A., Solyaev Yu.O. Adgezionnye vzaimodeistviya v mekhanike sploshnykh sred [Adhesion interactions in mechanics of solid media]. *Matematicheskoe modelirovanie system i protsessov*, 2008, no. 16, pp. 75-85.