

06

Влияние углеродных модификаторов на структуру и износостойкость полимерных нанокомпозитов на основе политетрафторэтилена

© О.В. Кропотин, Ю.К. Машков, В.А. Егорова, О.А. Кургузова

Омский государственный технический университет,
644050 Омск, Россия
e-mail: omgtu_physics@mail.ru

(Поступило в Редакцию 7 июня 2013 г.)

Рассмотрены результаты исследования процессов структурной модификации полимерной матрицы при введении полидисперсных углеродных наполнителей и их влияние на структуру и износостойкость полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена. Установлено, что наноразмерные наполнители обладают более высоким уровнем структурной активности и более эффективно влияют на процессы структурообразования и повышение триботехнических свойств создаваемых композитов.

Введение

Современное развитие техники выдвигает новые и более высокие требования к физико-механическим свойствам полимерных композиционных материалов (ПКМ), широко применяемых в изделиях специального назначения, и обуславливает актуальность задачи создания новых полимерных нанокомпозитов триботехнического назначения с высокими физико-механическими и триботехническими свойствами. Названная задача может быть решена методами структурной модификации полимерной матрицы ПКМ.

Одним из перспективных методов структурной модификации является введение в полимерную матрицу наполнителей разного типа, особенно дисперсных и волокнистых, а в последние годы — ультрадисперсных и наноразмерных. Волокнистые наполнители (ткани, бумага, различные волокна, среди них углеродное волокно) придают матрице — политетрафторэтилену (ПТФЭ) прочность, жесткость, термо- и химическую стойкость. Дисперсные и наноразмерные наполнители (сухие смазки: сульфиды и селениды металлов, металлы, окислы металлов) повышают теплопроводность и жесткость композиционного материала. Оба типа наполнителей способствуют повышению износостойкости ПТФЭ.

Наноразмерные наполнители представляют собой, как правило, ансамбли частиц с размерами до 100 nm. Композиционным материалом с компонентами в нанодисперсном состоянии присущи свойства, существенно отличающиеся от свойств материала с микро- и макродисперсными частицами, прежде всего благодаря высокой поверхностной активности нанодисперсных наполнителей.

Использование нанодисперсных материалов (НДМ) для модификации полимеров может обеспечить изменения на различных структурных уровнях в полимерной матрице и получение материалов с уникальными физическими и триботехническими свойствами.

Формирование подобных свойств связано с размерными эффектами НДМ, которые проявляются в случае,

если размер частиц соизмерим с характерным корреляционным масштабом определенного физического явления или характерной длиной определенного процесса переноса [1]. Развитая поверхность наночастиц обуславливает аномалии в поведении электронов и элементарных возбуждений и оказывает влияние на подсистемы в материале (решеточную и электронную). Это приводит к изменениям физических свойств НДМ в сравнении со свойствами соответствующих макроскопических систем [2,3].

Для комплексного улучшения свойств ПКМ в его матрицу одновременно вводят несколько наполнителей, которые, выполняя различные функции, приводят к изменению как надмолекулярной структуры, так и свойств композита. К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал, отражающий влияние структурно-фазового состояния и параметров надмолекулярной структуры на свойства многокомпонентных систем на основе ПТФЭ, содержащих волокнистые и дисперсные наполнители [4–7].

Изменения морфологии надмолекулярной структуры и свойств полимера при введении структурно активных наполнителей зависят от природы наполнителя, формы и дисперсности частиц. Установлено, что углеродные наполнители обладают высокой структурной активностью [8] — их введение способствует значительному изменению структуры матрицы, сопровождающемуся улучшением комплекса физико-механических и триботехнических свойств ПКМ.

Объект исследования — порошкообразный политетрафторэтилен, в который вводятся структурно активные углеродные наполнители-модификаторы трех типов.

Первый — полидисперсный порошок скрытокристаллического графита (СКГ) марки ГЛС-3. В соответствии с ГОСТ 5420-74 и техническими условиями частицы СКГ марки ГЛС-3, имеют удельную геометрическую поверхность 20–25 м²/г и удельную адсорбционную поверхность после обработки активными добавками 45–60 м²/г. Размеры частиц СКГ изменяются

от ультрадисперсного ($0.36 \mu\text{m}$) до крупнодисперсного ($153 \mu\text{m}$) [9].

Второй модификатор — комплексный, состоящий из полидисперсного порошка СКГ и углеродного наноразмерного модификатора (УНМ), синтезированного из эмульсии пентадекана путем обработки анодными микроразрядами с последующей промывкой, сушкой и измельчением твердофазного продукта [10].

Третий модификатор, также комплексный, содержащий порошок СКГ и многослойные углеродные нанотрубки (УНТ).

Уникальные свойства нанотрубок [11] позволяют использовать их в качестве универсальных компонентов для перспективных композиционных смазок и самосмазывающихся композитов с антизадирным свойством. Особенно перспективно использование нанотрубок для создания новых ПКМ, в том числе материалов триботехнического назначения на основе ПТФЭ.

Использование различных углеродных модификаторов проводилось с целью выявления наиболее эффективного модификатора для повышения износостойкости ПКМ на основе ПТФЭ.

Методика и результаты экспериментальных исследований износостойкости

Комплексные наполнители-модификаторы подвергали механоактивации совместно с порошком ПТФЭ в течение 1–3 мин в высокоскоростном смесителе лопастного типа. Образцы ПКМ с наполнителями всех трех типов изготавливали по одной технологии методом холодного прессования при давлении 70–80 МПа с последующим свободным спеканием в печи при температуре $360 \pm 3^\circ\text{C}$.

Исследование триботехнических свойств ПКМ проводили на трибометре, в рабочем узле которого реализуется торцовая схема трения „палец–диск“. В держатель образцов устанавливается одновременно три образца в виде цилиндрических пальцев диаметром 5 мм и высотой 13 мм, которые рабочими торцами прижимаются с заданным усилием к поверхности контртела — металлического диска, изготовленного из закаленной стали 45 с шероховатостью рабочей поверхности $Ra \leq 0.32 \mu\text{m}$. Комплект образцов испытывали в течение 3 h при заданных скорости скольжения $V = 1.2 \text{ m/s}$ и контактном давлении 2.66 МПа.

Для чистого ПТФЭ получена средняя скорость изнашивания 78.8 mg/h . Результаты исследования скорости изнашивания образцов ПКМ с СКГ (первый тип наполнителя) приведены на рис. 1. Концентрационная зависимость скорости изнашивания образцов с ультрадисперсным СКГ имеет три характерных участка. При концентрации СКГ 3–8 mass.% (первый участок) наблюдается резкое снижение скорости изнашивания. Введение 8 mass.% СКГ уменьшает скорость изнашивания в

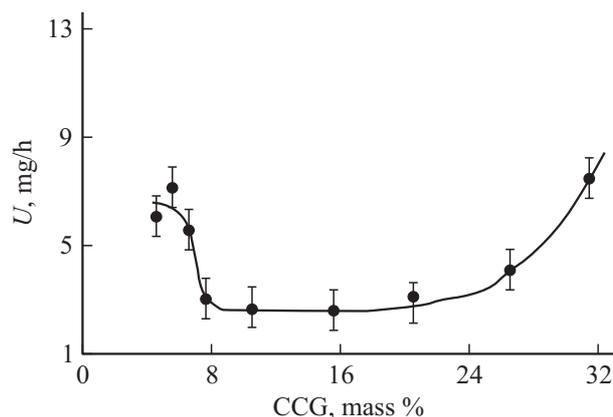


Рис. 1. Концентрационная зависимость скорости изнашивания политетрафторэтилена, модифицированного полидисперсным скрытокристаллическим графитом.

26 раз. На втором участке в интервале концентрации 10–18 mass.% получены минимальная и постоянная скорости изнашивания. При концентрации выше 20 mass.% (третий участок) скорость изнашивания постепенно возрастает и при 30 mass.% становится больше минимальной примерно в 3 раза.

Результаты исследования триботехнических свойств ПКМ с комплексным наполнителем, содержащим УНМ в диапазоне 0.5–5.0 mass.% при постоянной концентрации СКГ 8 mass.% (второй тип наполнителя), приведены на рис. 2. С увеличением концентрации наномодификатора от 0.5 до 1.5 mass.% скорость изнашивания уменьшается почти в 2 раза и имеет значение в 128 раз меньше, чем у чистого ПТФЭ. При увеличении концентрации УНМ до 3.5 mass.% скорость изнашивания постепенно возрастает на 17% от минимального значения при концентрации 1.5 mass.%. Дальнейшее увеличение концентрации УНМ до 5 mass.% сопровождается возрастанием скорости изнашивания на 70% от минимального значения.

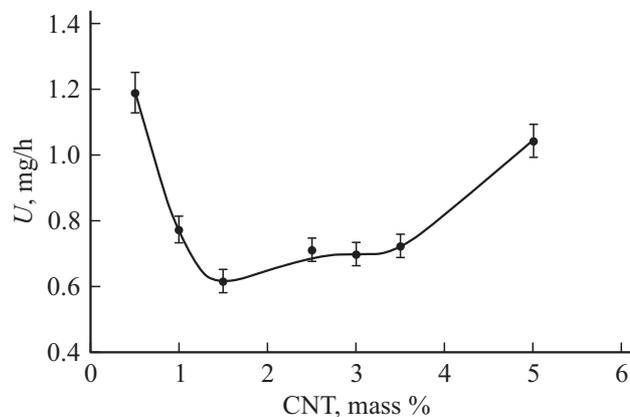


Рис. 2. Концентрационная зависимость скорости изнашивания политетрафторэтилена, модифицированного УНМ (концентрация СКГ — 8 mass.%).

Скорость изнашивания ПКМ на основе ПТФЭ

№ п/п	Концентрация компонентов, mass.%			Скорость изнашивания, mg/h
	ПТФЭ	СКГ	УНТ	
1	100	0	0	78.8
2	97.5	0	2.5	1.25
3	91.0	8.0	1.0	0.82
4	90.5	8.0	1.5	0.57
5	90.0	8.0	2.0	0.45
6	89.0	8.0	3.0	0.71

Приведенные результаты испытаний показывают, что применение комплексного модификатора, содержащего микро- и наноразмерные частицы углерода (СКГ, УНТ), обеспечивает уменьшение скорости изнашивания почти в 5 раз по сравнению с ПКМ, содержащим только микроразмерные порошки СКГ.

С целью изучения совместного влияния комплексного наполнителя СКГ + УНТ была проведена серия испытаний образцов, содержащих один наполнитель УНТ (2.5 mass.%) и комплексный модификатор, содержащий 8.0 mass.% СКГ и УНТ от 1.0 до 3.0 mass.% (таблица).

Как видно из таблицы 1, введение 2.5% УНТ привело к снижению скорости изнашивания в 63 раза по сравнению с чистым ПТФЭ, в то время как при введении СКГ наблюдалось максимальное снижение скорости изнашивания в 26 раз (рис. 1). Минимальное значение скорости изнашивания получено для ПКМ состава 90%ПТФЭ + 8%СКГ + 2%УНТ и равно 0.45 mg/h. Это в 7 раз меньше, чем у ПКМ, содержащего 92%ПТФЭ + 8%СКГ, и на 37% меньше минимальной скорости изнашивания, полученной для материала, содержащего 90.5%ПТФЭ + 8%СКГ + 1.5%УНТ, т.е. для ПКМ с комплексным наполнителем СКГ + УНТ. Этот результат свидетельствует о том, что использование наноразмерного наполнителя УНТ более эффективно как при самостоятельном использовании, так и в составе комплексного наполнителя.

Результаты электронно-микроскопического и рентгеноструктурного анализов

С целью изучения особенностей процессов структурной модификации ПТФЭ при введении микро- и наноразмерных углеродных модификаторов, их влияния на фазовый состав, параметры надмолекулярной структуры и триботехнические свойства ПКМ, проводили исследование структуры композиционных материалов методами электронно-микроскопического и рентгеноструктурного анализов.

В ненаполненном ПТФЭ обнаружены протяженные ориентированные надмолекулярные образования („агрегаты“), представляющие собой пачки ламелей.

На рис. 3, 4 приведены некоторые микрофотографии поверхности холодного скола ПКМ системы ПТФЭ + СКГ (первый тип наполнителя).

На микрофотографиях идентифицируются частицы наполнителя и надмолекулярные образования матрицы, характер которых зависит от концентрации наполнителя. Во всем концентрационном диапазоне наполнения данные композиты имеют однотипную структуру, подобную структуре чистого ПТФЭ, но более раздробленную (рис. 3). При увеличении концентрации наполнителя надмолекулярная структура матрицы становится более рыхлой и дефектной, увеличивается количество микротрещин (рис. 4), наблюдаются отдельные частицы СКГ, которые отделены от матрицы микротрещинами вдоль всей поверхности частицы. Увеличение концентрации наполнителя приводит также к агрегатированию частиц СКГ. Эти изменения проявляются особенно заметно при концентрациях СКГ 15–20 mass.%. Указанные изменения морфологии надмолекулярной структуры матрицы при введении СКГ свидетельствуют о недостаточном уровне структурной активности данного наполнителя.

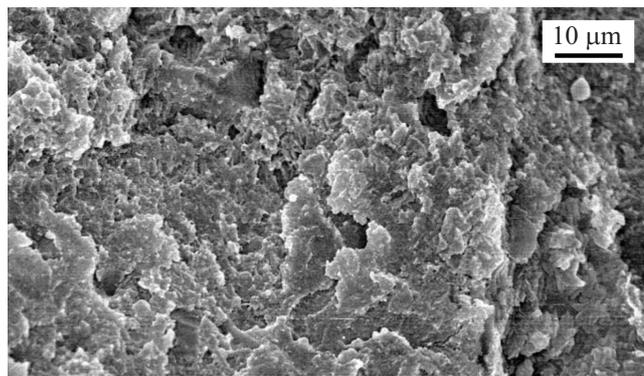


Рис. 3. Микрофотография скола образца политетрафторэтилена, содержащего 10 mass.% СКГ.

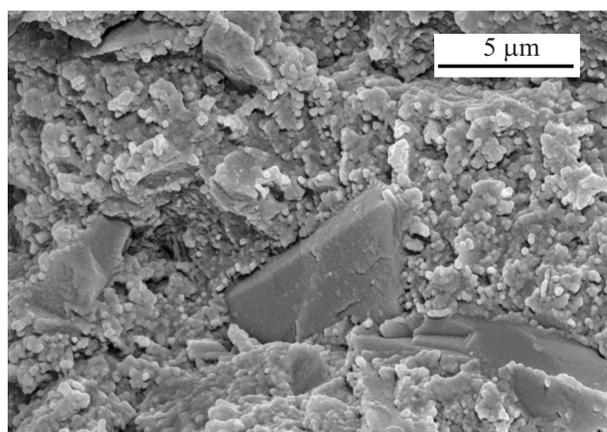


Рис. 4. Микрофотографии скола образца политетрафторэтилена, содержащего 20 mass.% СКГ.

Этот вывод подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа. Полученные значения параметров гексагональной кристаллической решетки полимерной матрицы в композитах ПТФЭ + СКГ, соответствуют значениям этих параметров для чистого ПТФЭ. Средний размер кристаллитов L , определенный по формуле Шеррера [12], составляет для чистого ПТФЭ ≈ 64 nm, а для наполненного изменяется в пределах 55–60 nm и имеет усредненное значение 57.5 nm. Уменьшение среднего размера кристаллитов при наполнении ПТФЭ графитом хорошо согласуется с данными электронной микроскопии и может быть объяснено преобразованием надмолекулярной структуры матрицы, состоящей из протяженных „ленг“, характерных для ПТФЭ, в структуру с меньшими размерами упорядоченных областей.

Степень кристалличности используемой марки ПТФЭ (ПН-4) составляет 53%. Концентрационная зависимость степени кристалличности полимерной матрицы от концентрации СКГ имеет сложный характер (рис. 5). Увеличение степени кристалличности при концентрации 2–4 mass.% может быть связано с дроблением исходной ламелярной структуры полимера без заметных изменений морфологии, что сопровождается ростом количества кристаллических областей. При увеличении концентрации СКГ повышается геометрическое влияние наполнителя и уменьшение размеров кристаллических областей приводит к снижению степени кристалличности на 10–12%.

Исследование образцов ПКМ с УНТ (третий тип наполнителя) показало, что введение нанотрубок с массовым содержанием от 1.5 до 3.5% оказывает значительное влияние на структуру матрицы и так же, как и при введении СКГ, приводит к ее измельчению. Исходная структура полимера с протяженными ламелярными образованиями дробится нанотрубками на более мелкие участки. При этом увеличение концентрации УНТ приводит к повышению размерной однородности элементов структуры. В матрице появляются участки полимера со структурой, не характерной для ПТФЭ (рис. 6), которые

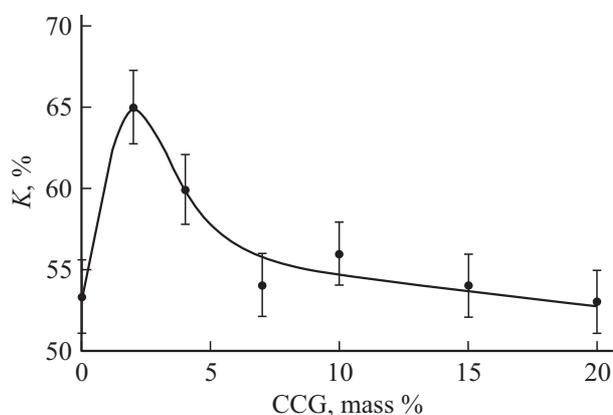


Рис. 5. Концентрационная зависимость рентгеновской степени кристалличности ПТФЭ, модифицированного полидисперсным скрытокристаллическим графитом.

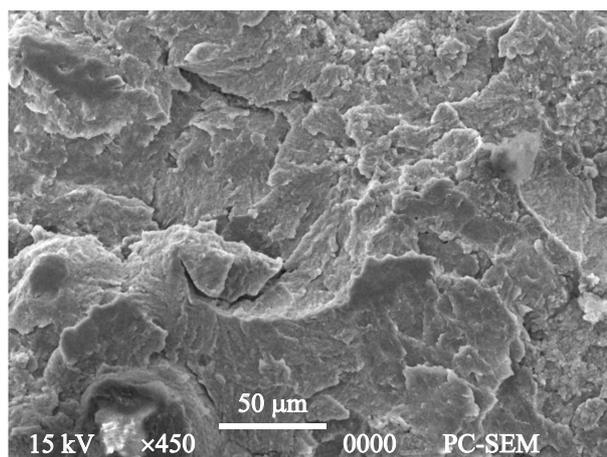


Рис. 6. Микрофотографии скола образца политетрафторэтилена, содержащего 1.5 mass.% УНТ.

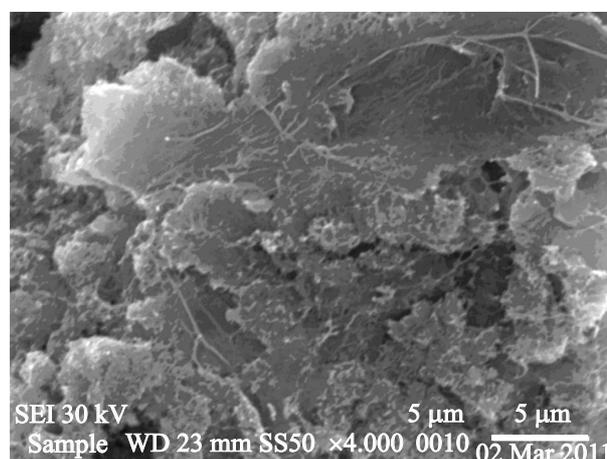


Рис. 7. Микрофотографии скола образца политетрафторэтилена, содержащего 3.5 mass.% УНТ.

могут быть идентифицированы как сильно дефектные сферолиты неправильной формы.

Образование сферолитов вблизи и вдоль нанотрубок обусловлено кинетической и структурной активностью наноразмерного наполнителя. Установлено, что отдельные нанотрубки и пучки нанотрубок не только являются центрами структурообразования, но и могут внедряться в кристаллические области матрицы. Увеличение концентрации УНТ приводит к уменьшению средних размеров сферолитов и размерности структурных элементов матрицы в целом. При увеличении концентрации до 3.5 mass.% нанотрубки помимо расположения в центре сферолитов (групп сферолитов) внедряются и в аморфную фазу матрицы, разрушая ее (рис. 7).

Для композиционных материалов с УНТ средние значения параметров кристаллической решетки ПТФЭ составили $a \approx 0.564$ nm и $c \approx 1.59$ nm, значение степени кристалличности материалов в пределах погрешности одинаково и составляет примерно 50.6%, что ниже

значения степени кристалличности для ПТФЭ, модифицированного микроразмерным СКГ.

Относительно невысокие значения степени кристалличности ПКМ, содержащих нанонаполнитель, при относительно высоком среднем размере кристаллитов ($L \approx 69.2$ nm) свидетельствует об уменьшении количества участков в объеме ПКМ, имеющих кристаллическую структуру. Увеличение среднего размера кристаллитов L материалов, содержащих в качестве наполнителя нанотрубки и нанотрубки с СКГ, свидетельствуют об определяющем влиянии нанотрубок на процесс структурообразования по сравнению с микроразмерным наполнителем. Это можно объяснить более высокой структурной активностью УНТ вследствие более развитой активной поверхности нанотрубок. Поэтому при небольших концентрациях нанонаполнителя в несколько массовых процентов матрица переходит в состояние „насыщения“, при котором образование полимерных прослоек между частицами наполнителя при дальнейшем увеличении их концентрации становится невозможным без нарушения „сплошности“ материала.

Подобное состояние материала наблюдается и при наполнении ПТФЭ скрытокристаллическим графитом, но при большей концентрации (свыше 17–20 mass.%), что указывает на определенное сходство механизмов процессов структурообразования в ПТФЭ при введении структурно-активных углеродных наполнителей как мелкодисперсных, так и наноразмерных.

Заключение

Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы.

1. Углеродные дисперсные наполнители по отношению к ПТФЭ проявляют структурную активность и влияют на морфологию и степень упорядоченности модифицированной полимерной матрицы. Характер и эффективность этого влияния зависят от размерности частиц и концентрации наполнителя.

2. При использовании наполнителей с более развитой удельной поверхностью (наноразмерные наполнители) „насыщение“ матрицы наполнителем происходит при относительно небольших концентрациях (несколько массовых процентов).

3. Наиболее эффективным является комплексный углеродный наполнитель, содержащий полидисперсный порошок скрытокристаллического графита и УНТ, углеродные нанотрубки, обеспечивающий наибольшую износостойкость ПКМ.

4. Значительное повышение износостойкости ПКМ связано с существенным изменением морфологии и фазового состава надмолекулярной структуры полимерной матрицы по сравнению с исходной структурой ПТФЭ благодаря высокой структурной активности углеродных наноразмерных наполнителей — модификаторов.

Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение-грант ФЦП № 14.337.21.11.04 от 13.09.2012 г.) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-08-90008-Бел_а).

Список литературы

- [1] Лисичкин Г.В., Петрунин В.Ф. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. 1991. Т. 36. № 2. С. 131–134.
- [2] Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных металлических средах. М.: Энергоатомиздат, 1984. 224 с.
- [3] Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
- [4] Охлопкова А.А., Андрианова О.А., Попов С.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. Якутск: ЯФ Изд-во СО РАН, 2003. 224 с.
- [5] Машков Ю.К., Байбарацкая М.Ю., Калистратова Л.Ф., Мамаев О.А., Липина Н.А. // Трение и износ. 2002. Т. 23. № 5. С. 537–542.
- [6] Охлопкова А.А., Виноградова А.В., Пинчук Л.С. Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями. Гомель: Изд-во ИММС НАН Беларуси, 1999. 162 с.
- [7] Машков Ю.К., Калистратова Л.Ф., Овчар З.Н. Структура и износостойкость модифицированного политетрафторэтилена. Омск: Изд-во ОмГТУ, 1998. 143 с.
- [8] Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991. 260 с.
- [9] Кропотин О.В., Машков Ю.К., Егорова В.А., Тренихин М.В., Войтенко Н.Н. // Омский научный вестник. 2006. № 9. С. 19–23.
- [10] Машков Ю.К., Байбарацкая М.Ю., Байбарацкий А.А., Сырвева А.В., Калинина Т.А., Сизиков А.М. // Омский научный вестник. 2012. № 2. С. 82–85.
- [11] Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 257 с.
- [12] Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. Методическое пособие для промышленных лабораторий. Л.: Химия, 1972. 96 с.