

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-ВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.К. АММОСОВА»
Институт естественных наук
Химическое отделение

ХРИСТОФОРОВА РУСЛАНА ЕГОРОВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК, ДИСПЕРГИРОВАННЫХ УЗ КОЛЕБАНИЯМИ В
ВОДНОЙ СРЕДЕ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание степени магистра

Направление подготовки 04.04.01 Химия.

Химическое материаловедение

Якутск - 2022

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Широкое применение ПТФЭ в качестве полимерной матрицы ПКМ обусловлена наличием у него ряда уникальных свойств: низкий коэффициент трения среди других конструкционных материалов (0,04-0,05 по стали без смазки), высокая термическая стойкость (температура начала разложения 415 °С), высокая химическая инертность (реагирует только с расплавами щелочных металлов, трехфтористым хлором и элементарным фтором при высоких температурах.), хорошие электроизоляционные свойства. Однако применение ПТФЭ и ПТФЭ-композитов ограничено из-за наличия таких недостатков, как низкая износостойкость (износ ПТФЭ и ПКМ на его основе при трении в 4-5 раз больше, чем капролона, полиамида, полиэтилена, и наполненных материалов на их основе), относительно низкая прочность и ползучесть (хладотекучесть), что ограничивает широкое использование полимера без модифицирования различными наполнителями и способами.

Из-за таких недостатков чистого ПТФЭ актуальной задачей является модификация и разработка композитов на его основе для получения ПКМ с улучшенными эксплуатационными и технологическими характеристиками.

Цель работы. исследование влияния диспергированных под ультразвуковыми (УЗ) колебаниями одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в водной среде и механоактивированного каолина на свойства и структуру ПТФЭ.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. подбор режима УЗ обработки ОУНТ для получения композитов с улучшенными свойствами;
2. исследование влияния наполнителей на физико-механические и триботехнические свойства ПКМ;
3. исследование структуры ПТФЭ и композитов методами ИК-спектроскопии (ИКС), рентгеноструктурного анализа (РСА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ);

4. исследование термодинамических характеристик композитов методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК);

5. разработка композитов на основе ПТФЭ, ОУНТ и каолина с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Научная новизна.

Получены результаты исследования совместного влияния обработанных в УЗ ОУНТ в водной среде и механоактивированного каолина на свойства и структуру ПТФЭ.

Практическая значимость.

Получены данные модифицированных УЗ ОУНТ на структуру и свойства композитов на основе ПТФЭ. В работе показано, что ПТФЭ, модифицированный ОУНТ и каолином является хорошей альтернативой материалам триботехнического назначения. Разработанные композиты обладают высокими эксплуатационными характеристиками могут применяться в узлах трения машин в условиях крайнего Севера.

Достоверность и обоснованность результатов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением гостированных методов испытания ПКМ на современном оборудовании, и соответствием полученных результатов испытаний.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационного исследования были представлены и опубликованы в сборниках трудов научно-практических конференций:

- ВЛИЯНИЕ УЗ-ОБРАБОТАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И КАОЛИНА НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПТФЭ Христофорова Р.Е., Лазарева Н.Н., Васильев А.П. В сборнике: Полимерные композиционные материалы в условиях Севера. Труды Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 120-летию открытия синтетического каучука И.Л. Кондаковым (08.10.1857-14.10.1931), уроженцем г. Виллойска Якутской области. Киров, 2021. С. 76-79.

• РАЗРАБОТКА ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПТФЭ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОДНОСТЕННЫМИ УНТ И КАОЛИНОМ Христофорова Р.Е., Лазарева Н.Н., Васильев А.П. В сборнике статей: Международная научная конференция «Механика и трибология транспортных систем» (МехТрибоТранс-2021), Ростов-на-Дону, 2021. С. 359-364.

• ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ПТФЭ НАПОЛНЕННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И КАОЛИНОМ Христофорова Р.Е., Лазарева Н.Н., Васильев А.П. Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера / Томский политехнический университет. – 16-19 мая 2022. Том 2. – С. 304-306.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы. Работа изложена на 56 страницах, содержит 16 рисунков и 17 таблиц.

Основное содержание работы

Первая глава посвящена обзору литературных источников по теме диссертации и обоснованию задач исследования. Рассмотрены наполнители для повышения эксплуатационных свойств и структуры политетрафторэтилена. Показано, что при разработке полимерных композиционных материалов (ПКМ) важную роль играет обработка наполнителей для совместимости их с полимерной матрицей. Обоснована актуальность, сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе описаны объекты и методы исследований.

Объекты исследования. Политетрафторэтилен (ПТФЭ) - марки Ф-4 ПН-90 (ГОСТ-10007-80) «ОАО ГалоПолимер», производства Россия с плотностью не более 2,19 г/см³, средний размер частиц 46-135 мкм. В качестве

наполнителей использовали ОУНТ (TUBALL производства OCSiAl) и каолин Владимирского месторождения Донецкой области.

Методы исследования. Физико-механические характеристики композитов определяли по стандартным методикам (ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012), ГОСТ 9550-81 (ISO 527-2:2012), ГОСТ 4651-2014 (ISO 604:2002)) на универсальной испытательной машине «Autograph AGS-J Shimadzu» (Япония). Испытания образцов на сжатие проводили в соответствии с ГОСТ 4651-2014 (ISO 604:2002) на универсальной испытательной машине «Autograph AGS-J Shimadzu» (Япония). Триботехнические свойства определяли на универсальном трибометре CETR «UMT-3» (США) по схеме трения «палец-диск», при нагрузке 160 Н, со скоростью скольжения 96 об/мин в течение 4 ч, с предварительной приработкой в течение 1 ч. Структурные исследования проводили на дифрактометре ARL X'TRA (производитель Thermo Scientific, Швейцария), ИК-спектрометре Varian 7000 FT-IR (производитель Varian, США), сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7800F (Япония). Термодинамические исследования композитов проводили на дифференциально-сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (производитель Netzsch, Германия).

В третьей главе рассмотрены результаты исследований влияния продолжительности УЗ колебаний на свойства композитов на основе ПТФЭ.

Физико-механические испытания проведены на композитах, содержащих 0,1 мас. % ОУНТ, диспергированных УЗ воздействием в течение 2, 5 и 10 мин, и 1 мас. % каолина, подвергнутых механоактивации в течение 2 мин, полученных жидким способом смешения (таблицы 1 и 2).

Таблица 1

Результаты физико-механических исследований композитов, полученных жидким способом смешения в зависимости от продолжительности УЗ диспергирования ОУНТ

Образцы	Предел прочности при растяжении $\Delta\sigma_p$, МПа	Модуль упругости, МПа	Относительное удлинение при разрыве $\Delta\varepsilon_p$, %
ПТФЭ	20,0±1,92	446±27,32	430±42,38
2 мин УЗ	15,1±1,0	508,6±24,5	295,4±7,8
5 мин УЗ	14,9±1,0	472,3±26,0	375,7±23,5
10 мин УЗ	14,7±1,2	393,6±27,3	311,1±26,9

Анализ результатов физико-механических испытаний композитов, показывает снижение значений предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве по сравнению с ненаполненным полимером. Повышение модуля упругости в композитах, полученных после 2 и 5 мин воздействием УЗ показывает повышение твердости материала.

Таблица 2

Пределы прочности при сжатии композитов, полученных жидким способом смешения в зависимости от продолжительности УЗ диспергирования ОУНТ

Образцы	Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$, МПа		
	при деформации 2,5 %	при деформации 10 %	при деформации 25 %
ПТФЭ	0,6±0,03	14,0±0,46	23,0±0,36
2 мин УЗ	0,6±0,01	14,0±0,2	16,4±0,9
5 мин УЗ	0,8±0,10	14,1±0,1	17,7±1,16
10 мин УЗ	0,9±0,26	14,8±0,6	18,5±0,96

Из таблицы 2 видно, что показатели предела прочности при сжатии композитов по сравнению с ненаполненным ПТФЭ повышаются с увеличением времени УЗ диспергирования.

Триботехнические испытания, проведенные на композитах, содержащих 0,1 мас. % ОУНТ, диспергированных УЗ воздействием в течение 2, 5 и 10 мин, 1 мас. % каолина механоактивированного в течение 2 мин (таблица 3) показали, что у композитов износостойкость повышается от 120 до 214 раз по сравнению с ненаполненным полимером при сохранении коэффициента трения на уровне ненаполненного ПТФЭ.

Таблица 3

Результаты триботехнических исследований композитов в зависимости от продолжительности УЗ диспергирования ОУНТ

Композит	Скорость массового изнашивания I , мг/час	Коэффициент трения f
ПТФЭ	$75 \pm 0,8$	$0,20 \pm 0,002$
2 мин УЗ	$0,63 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,003$
5 мин УЗ	$0,44 \pm 0,004$	$0,27 \pm 0,003$
10 мин УЗ	$0,35 \pm 0,004$	$0,16 \pm 0,002$

Таким образом, при сравнении полученных результатов физико-механических и триботехнических испытаний композитов, содержащих одинаковое количество наполнителей, подобрали оптимальное время УЗ воздействия на ОУНТ, которое составило 5 мин.

В четвертой главе рассмотрены приведено сравнение результатов физико-механических свойств композитов с УЗ обработкой и без УЗ обработки. Также влияние наполнителей на структуру композитов на основе ПТФЭ.

При сравнении результатов деформационно-прочностных свойств, приведенных на рисунке 1 видно, что значение модуля упругости и предела прочности при растяжении у композитов с УЗ обработкой ОУНТ выше значений у композитов без предварительной УЗ обработки ОУНТ, а относительное удлинение при разрыве выше у композитов без УЗ обработки

ОУНТ.

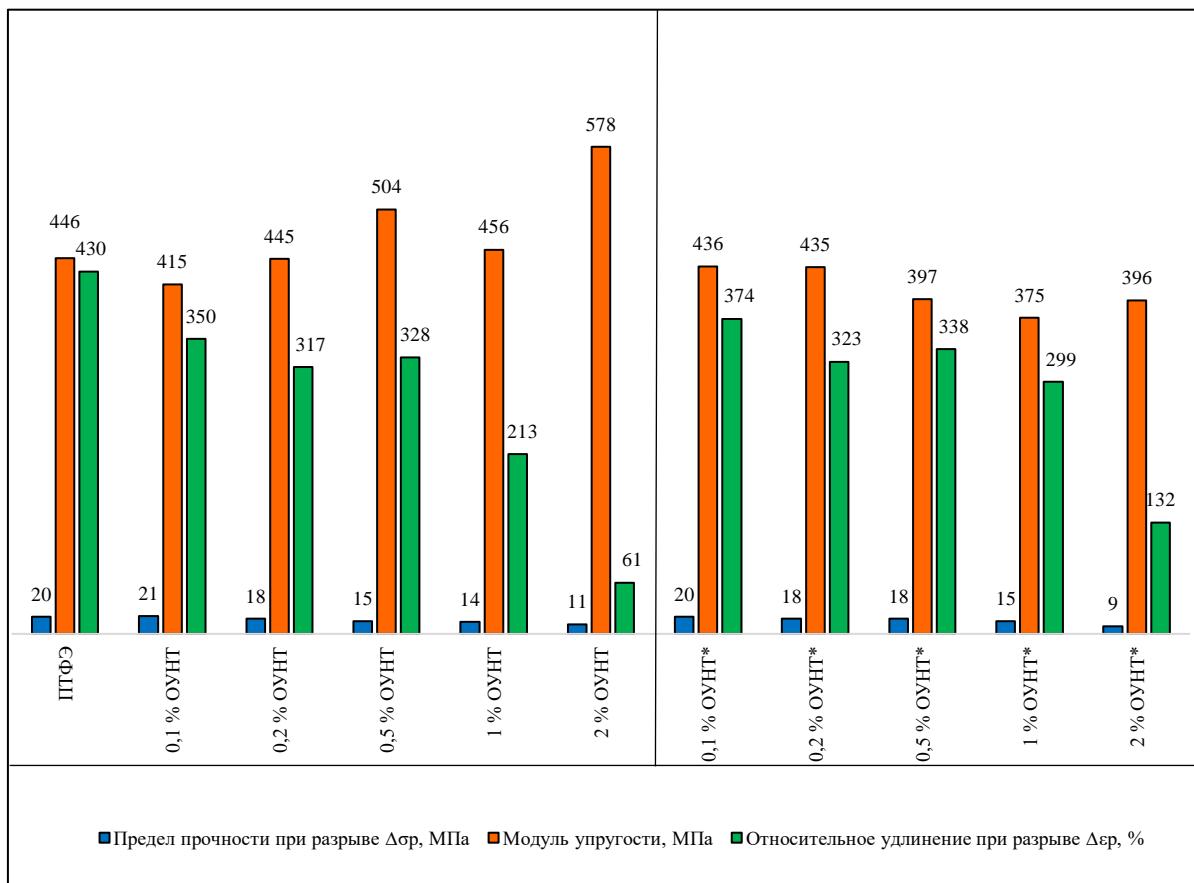


Рисунок 1 – Сравнение физико-механических характеристик композитов

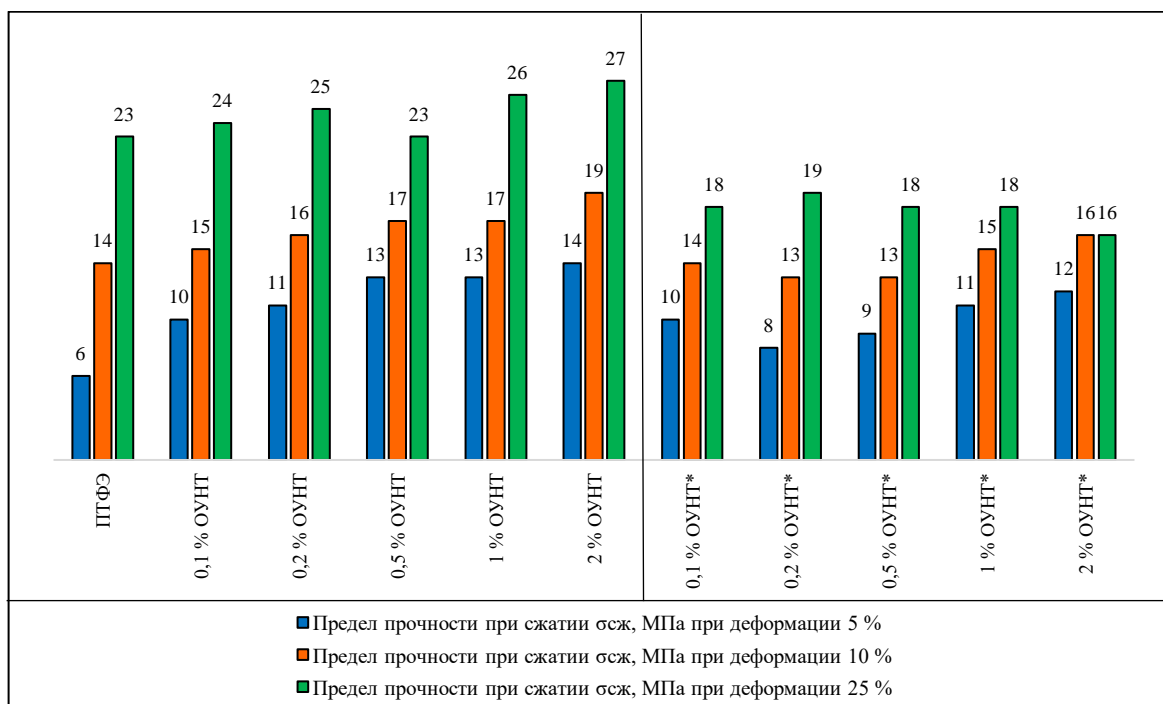


Рисунок 2 – Пределы прочности при сжатии композитов

Примечание: * - результаты композитов без УЗ обработки взяты из работы студента группы С-ХО-18 Архиповой Татьяны Иннокентьевны.

При анализе результатов пределов прочности при сжатии композитов по сравнению с ненаполненным ПТФЭ видно, что с увеличением концентрации ОУНТ показатели прочности повышаются. Из рисунка 2 видно, что значения пределов прочности при сжатии композитов с УЗ обработкой выше по сравнению с композитами без УЗ обработки.

Таким образом, предположение о том, что использование технологии УЗ диспергирования ОУНТ приводит к улучшению его адгезионного взаимодействия с полимерной матрицей верна, т.к. прочностные показатели лучше у композитов с ОУНТ предварительно диспергированных с помощью УЗ колебаний.

Для исследования кристаллической структуры, процессов его формирования полимерных композиционных материалов, использовали метод рентгеноструктурного анализа. Результаты рентгеновских дифрактограмм композитов (рисунок 3) показывают соответствие характерным дифрактограммам ненаполненного ПТФЭ: аморфное гало с максимумом при $2\theta \sim 16^\circ$, интенсивный основной дифракционный максимум при $2\theta \sim 18^\circ$ и широкое диффузное гало от 30 до 50° . В полученных дифрактограммах наблюдается уменьшение гало аморфной фазы, которое свидетельствует об увеличении площади на которой формируются искусственные зародыши кристаллизации. У композита, содержащего 0,5 мас. % ОУНТ гало аморфной фазы не наблюдается, степень кристалличности данного композита составил 75 % (таблица 4). Новые пики, соответствующие наполнителям не зарегистрированы, но в композите, содержащем 2 мас. % ОУНТ при $2\theta \sim 45^\circ$ наблюдается появление пика малой интенсивности, соответствующий углероду, согласно исследованиям Сивкова В.Н. (рисунок 4).

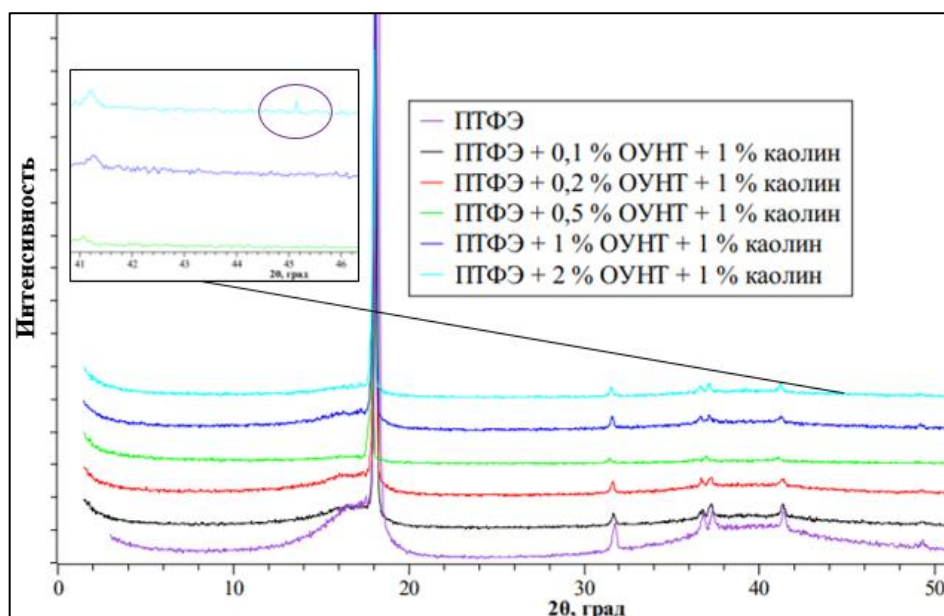


Рисунок 3 - Дифрактограммы композитов

Таблица 4

Степень кристалличности композитов, определенная методом РСА

Образцы	Степень кристалличности α , %
ПТФЭ	65,9
0,1 % ОУНТ	67,7
0,2 % ОУНТ	66,4
0,5 % ОУНТ	75,1
1 % ОУНТ	69,4
2 % ОУНТ	69,7

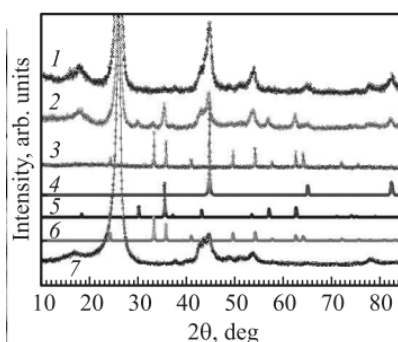


Рисунок 4 - Рентгенограмма многослойных УНТ представлена кривой 7

Степень кристалличности при введении ОУНТ 0,2 мас. % совместно с 1 мас. % каолина повышается на 0,5% по сравнению с ненаполненным ПТФЭ.

У композитов, содержащих ОУНТ 0,5 мас. % совместно с 1 мас. % каолина вызывает увеличение степени кристалличности на 9,2% по сравнению с ненаполненным ПТФЭ (таблица 4). Увеличение степени кристалличности композитов свидетельствует об изменении характера кристаллизации и интенсивности кристаллообразования полимерной матрицы при введении наполнителей.

Для регистрации изменений в композитах, происходящих в процессе трения применяли ИК-спектроскопию. Анализ результатов ИК-спектров поглощения до трения (рисунок 5) показывает наличие характерных полос ненаполненного ПТФЭ: наиболее интенсивные полосы относятся к валентным колебаниям групп CF_2 (1211 и 1154 cm^{-1}) и колебанию $\nu(C-C)$, проявляющемуся в виде перегиба при $\sim 1233 cm^{-1}$, которые сохраняются и после трения. В области ниже 650 cm^{-1} располагаются деформационные и внеплоскостные колебания групп CF_2 . Две неинтенсивные полосы поглощения в областях 2920 и 2850 cm^{-1} соответствуют ассиметричным и симметричным валентным колебаниям CH_2 -групп, соответственно. В ИК-спектрах композитов в отличие от ПТФЭ зарегистрирован новый пик в области 1701 cm^{-1} , отвечающий растягивающим колебаниям - C=O. Данный пик после трения размывается и появляется два интенсивных пика.

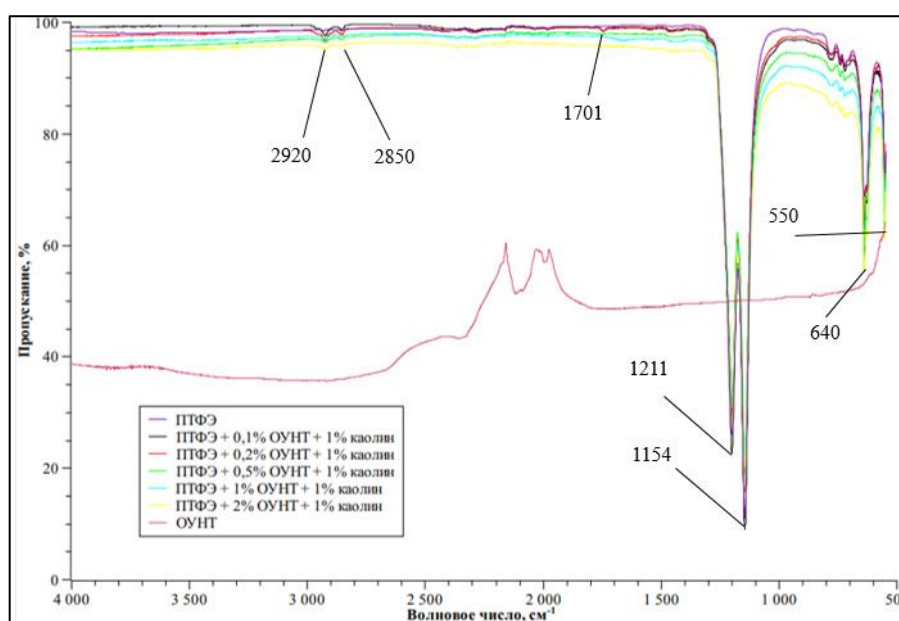


Рисунок 5 - ИК-спектры композитов ПТФЭ+ОУНТ+каолин до трения

При анализе результатов ИК-спектров поглощения после трения наблюдается увеличение интенсивности фрагментов $3600-2800\text{ см}^{-1}$, содержащих гидроксильные группы. В области $1680-1400\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах композитов видны две характерные интенсивные полосы поглощения, свидетельствующие об образовании анионов солей карбоновых кислот. Можно утверждать, что данные пики относятся к стабильным продуктам трибоокисления углеродной цепи ПТФЭ, образующихся на поверхности трения композитов.

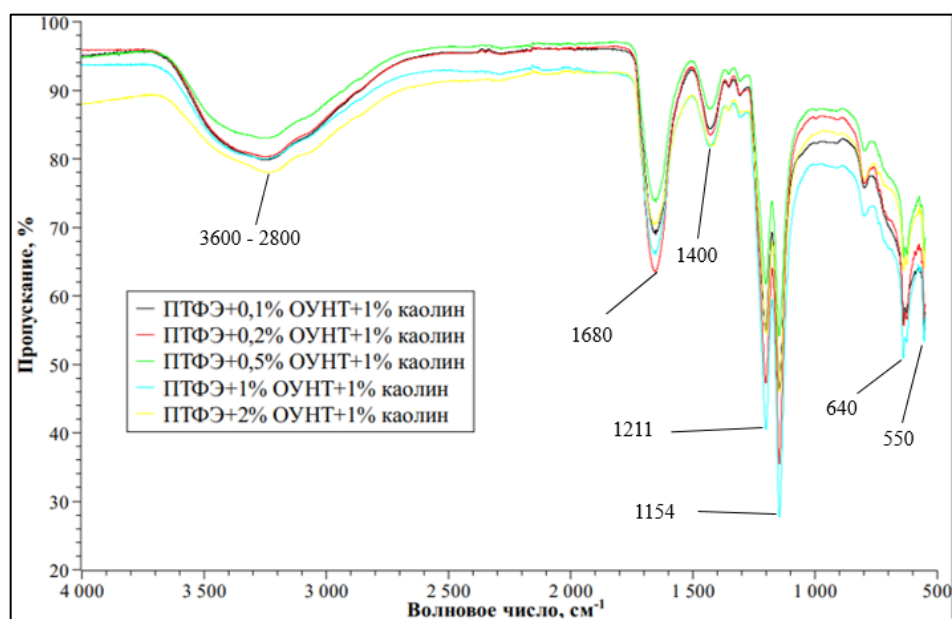


Рисунок 6 - ИК-спектры композитов ПТФЭ+ОУНТ+каолин после трения

Надмолекулярная структура исходного ПТФЭ (рисунок 7а) характеризуется ленточной структурой. Как видно из рисунка 7 введение наполнителей меняет структуру исходного ПТФЭ. Из микроснимков надмолекулярной структуры композитов видно, что при увеличении содержания наполнителей в композитах возрастает общее разрыхление матрицы, т.е. повышение ее пористости, количества разломов на сколе образца, также образование пластинчатых слоев, которые по-видимому снижают эластичность композитов.

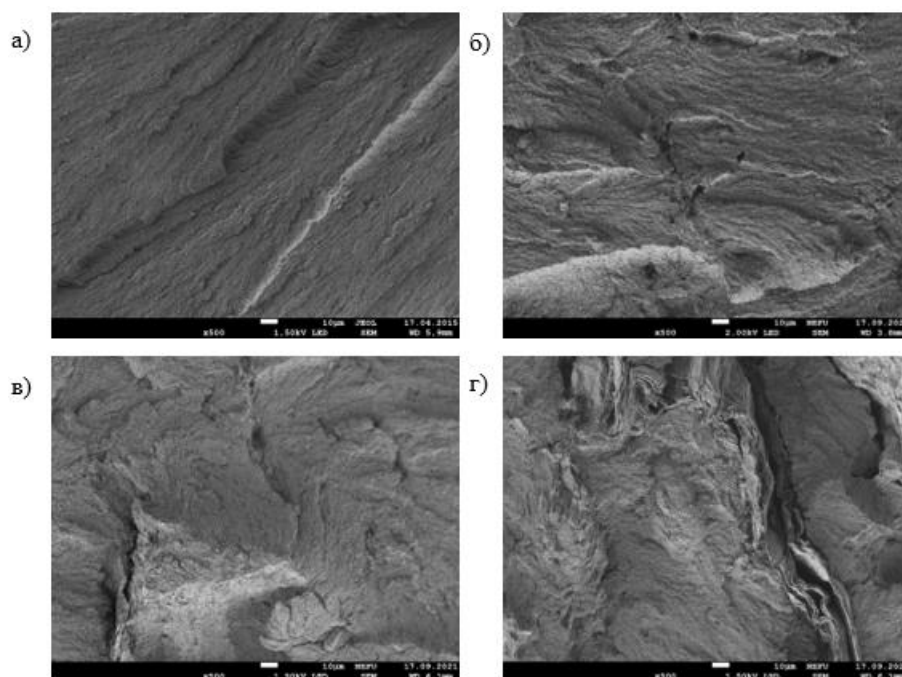


Рисунок 7 - Микрофотографии надмолекулярной структуры композитов, увеличение в 500 раз: а) ПТФЭ; б) 0,1 % ОУНТ; в) 0,5 % ОУНТ; г) 1 % ОУНТ

На рисунке 8 приведены микрофотографии поверхности трения исходного ПТФЭ (рисунок 8, а) и композитов, содержащих 0,1, 0,5 и 1 мас. % ОУНТ, диспергированных УЗ воздействием в течение 5 мин, 1 мас. % каолина, подвергнутых механоактивации в течение 2 мин (рисунок 8, б-г).

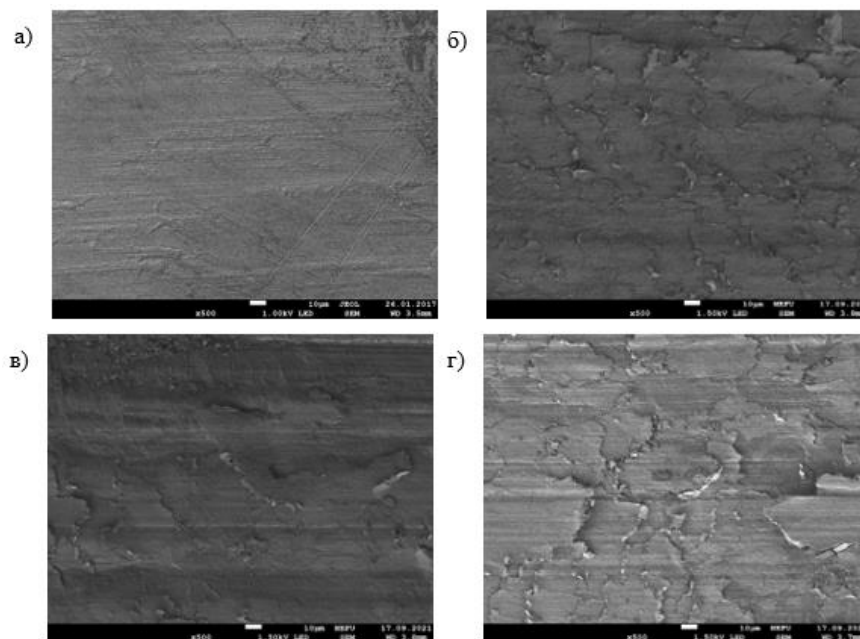


Рисунок 8 - Микрофотографии поверхностей трения композитов, увеличение в 500 раз: а) ПТФЭ; б) 0,1 % ОУНТ; в) 0,5 % ОУНТ; г) 1 % ОУНТ

Анализ микрофотографий поверхностей трения композитов показывает, что с увеличением концентрации ОУНТ количество частиц износа на поверхности трения увеличивается, что приводит к увеличению числа борозд. Этим можно объяснить некоторое повышение коэффициента трения композитов по сравнению с ненаполненным ПТФЭ. Поверхность трения исходного ПТФЭ гладкая с бороздками, стоит отметить, что образование вторичной структуры не наблюдается, которая служит защитным экраном для композитов от изнашивания. Формирование на поверхности трения так называемой вторичной структуры или «третьего тела» наблюдается на рисунке 8 б, в, г, данный слой служит защитой от внешнего воздействия и приводит к повышению износостойкости.

Результаты исследования термодинамических характеристик полимерных композитов, содержащих 0,1, 0,2, 0,5, 1 и 2 мас. % ОУНТ, диспергированных УЗ воздействием в течение 5 мин, 1 мас. % каолина, подвергнутых механоактивации в течение 2 мин приведены в таблице 5.

Таблица 5

Термодинамические характеристики, определенные методом ДСК

Образец	Кристалличность α , %	Энтальпия плавления, ΔH , Дж/г	$T_{пл}$, °С
ПТФЭ	37,69	30,91	331,3
0,1 % ОУНТ	39,39	32,30	332,2
0,2 % ОУНТ	38,40	31,49	332,1
0,5 % ОУНТ	43,76	35,88	333,0
1 % ОУНТ	43,19	35,42	332,9
2 % ОУНТ	43,75	35,88	332,9

Температура плавления практически во всех полученных композитах остается неизменной. Повышение значения энтальпии объясняется тем, что система полимер-наполнитель при нагревании образует большое количество межмолекулярных связей между полимерной цепочкой и поверхностью частиц наполнителей. Увеличение степени кристалличности показывает, что

кристаллическая структура полимерной матрицы становится более упорядоченной с увеличением степени наполнения ОУНТ.

В заключении сформулированы основные выводы работы:

1. По результатам физико-механических и триботехнических исследований установлено оптимальное время УЗ воздействия для диспергирования ОУНТ, которое составило 5 мин.

2. Показано, что с увеличением содержания ОУНТ повышаются показатели предела прочности при сжатии, модуля упругости композитов по сравнению с ненаполненным полимером. Зарегистрировано снижение скорости массового изнашивания композитов до 600 раз при повышении содержания ОУНТ.

3. Зарегистрировано уменьшение гало аморфной фазы всех композитов по сравнению с ПТФЭ. Кроме того, у композита, содержащего 0,5 мас. % ОУНТ и 1 мас. % каолина гало аморфной фазы исчезает, что привело к повышению степени кристалличности данного композита до 75 %.

4. Методом ИК-спектроскопии зафиксировано образование гидроксильных групп и карбоксилат-анионов на поверхности трения композитов. С увеличением содержания наполнителей в целом интенсивность пиков данных фрагментов повышается. Регистрация данных пиков свидетельствует о протекании окислительных процессов на поверхности композитов в процессе трения.

5. Методом СЭМ показано, что введение ОУНТ и каолина приводит к трансформации надмолекулярной структуры ПТФЭ. Так при повышении содержания ОУНТ (> 0,5 мас. %) в композитах возрастает общее разрыхление матрицы, т.е. происходит повышение ее пористости и количества разломов на сколе образца, образование агломератов, которые отрицательно влияют на эластичность композитов. На поверхности трения композитов с повышением содержания ОУНТ зарегистрировано формирование вторичной структуры, которая защищает композиты от фрикционного воздействия, что приводит к

повышению их износостойкости и к некоторому повышению коэффициента трения.

6. Методом ДСК установлено повышение энтальпии плавления и степени кристалличности композитов по сравнению с ненаполненным ПТФЭ. С увеличением степени кристалличности возрастает жесткость полимера, заметно увеличивается прочность при сжатии, но при этом снижается эластичность композитов.