

DOI: 10.32864/polymmattech-2018-4-4-46-51

УДК 691.175.2

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ПАН-УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

П. Н. ПЕТРОВА¹⁺, А. Г. АРГУНОВА¹, М. А. МАРКОВА¹, А. А. ОХЛОПКОВА²

¹ФГБНУ Институт проблем нефти и газа СО РАН, ул. Автоторожная, 20, 677000, г. Якутск, Россия

²Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова, ул. Кулаковского, 48, 677013, г. Якутск, Россия

Известно, что применение модифицированных дискретных углеродных волокон позволяет существенно повысить прочностные характеристики полимерных композиционных материалов, сохранив деформационные характеристики на приемлемом уровне. Цель работы — исследование влияния дискретных углеродных волокон марки УКН-М и их модифицированной формы УКН-82 БР на физико-механические и триботехнические характеристики политетрафторэтилена (ПТФЭ).

В качестве наполнителей ПТФЭ использовали дискретные углеродные волокна марки УКН-М на основе ПАН волокон и модифицированное волокно УКН-82 БР, полученное путем каталитического наращивания углеродных наноструктур на поверхности волокон УКН-М. Исследовали механические свойства полимерных композиционных материалов: прочность при растяжении; модуль упругости, относительное удлинение при разрыве; прочность при сжатии, а также триботехнические характеристики.

Установлено, что при малом наполнении (1–2 мас.%) механические характеристики композитов, по сравнению с исходным полимером, изменяются незначительно. При повышении концентрации углеродных волокон до 3–5 мас.% наблюдается повышение прочности при сжатии и модуля упругости в 1,7–2,2 раза. Износостойкость материалов увеличивается до 200 раз, значительно снижается коэффициент трения даже при малом наполнении. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования дискретных углеродных волокон марки УКН-М и УКН-82 БР в качестве наполнителя при разработке антифрикционных композитов на основе ПТФЭ с повышенной сопротивляемостью материала внешней нагрузке. Однако, на данном этапе исследований не выявлено преимуществ использования в качестве наполнителя модифицированных дискретных углеродных волокон УКН-82 БР. Вероятно, при использовании модифицированных волокон необходимо применение новых технологических способов совмещения компонентов, которые позволили бы полностью реализовать их потенциальные возможности по улучшению показателей композиционных материалов и способствовали улучшению адгезионного взаимодействия в системе полимер–наполнитель.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, углеродное волокно, деформационно-прочностные свойства, износостойкость, поверхность трения.

DEVELOPMENT OF POLYMER COMPOSITES BASED ON POLYTETRAFLUOROETHYLENE AND PAN-CARBON FIBERS

P. N. PETROVA¹⁺, A. G. ARGUNOVA¹, M. A. MARKOVA¹, A. A. OKHLOPKOVA²

¹FOBDS SB RAS Institute of oil and gas problems, Avtodorozhnaya St., 20, 677000, Yakutsk, Russia

²North-Eastern Federal University, Kulakovskogo St., 48, 677013, Yakutsk, Russia

It is known that application of the modified discrete carbon fibers allows to increase significantly strength characteristics of polymeric composites, having kept deformation characteristics at the acceptable level. The purpose of

⁺Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: pravlina@yandex.ru

the work is to study the influence of discrete carbon fibers of the UKN-M brand and their modified UKN-82 BR form on physicomaterial and tribotechnical characteristics of polytetrafluoroethylene.

Discrete carbon fibers of the UKN-M brand based on PAN fibers and a modified fiber of UKN-82 BR, received by catalytic accumulation of carbon nanostructures on the surface of UKN-M fibers, were used as PTFE fillers. Investigated mechanical properties of polymeric composites: tensile strength, tensile elongation, an elastic modulus, a compressive strength. Carried out tribotechnical tests. By method of a raster sub-microscopy received microphotographs of friction surfaces.

It is registered that at small filling (1–2 wt.%) mechanical characteristics of composites change not considerably, in comparison with initial polymer. When strengthening carbon fibers up to 3–5 wt.% registered increase in a compressive strength and elastic modulus by 1.7–2.2 times. The wear resistance increases up to 200 times, the friction coefficient even considerably decreases at small filling. Thus, it is shown that discrete carbon fibers, the UKN-M brands and UKN-82 BR are perspective for use as a filler when developing antifriction polymeric composites on the basis of PTFE with the increased resilience of material to an external loading. However, at this stage of researches advantages of use as a filler of the modified discrete carbon fibers UKN-82BR aren't revealed. Possibly, it is necessary in case of using the modified fibers application of new technological ways of combination of components which would allow to realize completely their potential opportunities for improvement of composites properties and to promote improvement of the adhesion bond polymer filler.

Keywords: polytetrafluoroethylene, carbon fiber, stress-strain properties, wear resistance, friction surface.

Введение

Известно, что широко применяемыми наполнителями антифрикционного назначения для полимерной матрицы из политетрафторэтилена (ПТФЭ) являются углеродные наполнители, в том числе: графит, сажа, углеродные волокна (УВ) и наноразмерные материалы различной структуры [1–3]. Модифицирование УВ является одним из эффективных способов повышения механической прочности, трещиностойкости и ударной вязкости ПТФЭ. УВ являются уникальным армирующим материалом, так как сочетают в себе высокие антифрикционные характеристики, присущие графиту, особенно при трении в присутствии воды, с высокими показателями прочностных и упругих свойств. УВ получают термообработкой синтетических и природных волокон. В качестве исходного сырья применяют вискозное волокно (ВВ) и полиакрилонитрильное (ПАН) волокно. Путем карбонизации изделий из ВВ получают низко модульные УВ средней прочности. ПАН волокно служит для получения высоко модульных и высокопрочных УВ. Одним из преимуществ ПАН волокон является большой выход углеродного остатка (примерно 40%) от массы полимера, тогда как из ВВ выход составляет немногим более 20%. Благодаря особенностям строения исходного полимера высокопрочные УВ на основе ПАН волокон получают сравнительно простым способом и применяют для изготовления изделий двойного назначения [2, 4]. Известно, что ПАН волокна характеризуются сравнительно гладкой поверхностью, обладают низкой адгезией в системе полимер–наполнитель, что обуславливает необходимость модифицирования поверхности УВ. Для этого в мировой практике традиционно используются такие подходы, как: частичное окисление (травление в кислоте, плазменная обработка, электроокисление) и методы химического модифицирования [5, 6]. В последнее время активно развивается способ «выращивания» углеродных наноструктур на

поверхности исходных УВ. В работе [7] показано, что применение модифицированных рубленых УВ для получения полиэтиленовых композитов трубопроводного назначения позволяет существенно повысить прочностные характеристики материала, сохранив деформационные характеристики на приемлемом уровне. Таким образом, актуальным представляется использование модифицированных дискретных УВ в качестве наполнителя матрицы из ПТФЭ.

Цель работы — сравнительные исследования влияния дискретных углеродных волокон марки UKN-M и их модифицированной формы UKN-82 BR на механические и триботехнические характеристики политетрафторэтилена.

Материалы и методы исследования

В качестве матрицы при создании полимерных композиционных материалов (ПКМ) выбрали промышленно-выпускаемый полимер ПТФЭ (Фторопласт-4, ГОСТ 10007). В качестве наполнителя использовали:

- дискретные УВ марки UKN-M на основе ПАН волокон (производство НПЦ ООО «УВИКОМ», Россия) с диаметром 5–7 мкм;
- модифицированное волокно UKN-82 BR, полученное в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН.

Модифицирование волокон проводили в лаборатории «Мембранные каталитические процессы» под руководством к. х. н. Мишакова И. В. методом каталитического разложения углеводородов при 600 °С в реакторе роторного типа. В результате на поверхности УВ происходит образование углеродных нановолокон, диаметр которых варьируется в диапазоне 20–250 нм [6]. Толщина покрытия из наноструктур на поверхности УВ составляет в среднем 1 мкм. В качестве катализатора процесса использовали металлический никель, восстановленный из нитрата никеля (II).

Показатели механических свойств ПКМ (прочность при растяжении; модуль упругости; относительное удлинение при разрыве; прочность при сжатии) определяли по ГОСТ 11262, ГОСТ 9550 и ГОСТ 4651 на испытательной машине «UTS-20K» («UTS-Testsysteme GmbH», Германия) при температуре 23 ± 2 °С. Скорость весового износа оценивали по потере массы образцов в единицу времени. Измерения проводили на аналитических весах «ViBRA HT» («SHINKO DENSHI Co., Ltd», Япония), с точностью до 4-го знака. Коэффициент трения определяли на машине трения «СМЦ-2» («Точприбор», Россия) согласно Р 50-54-107-88. Использовали схему «вал-штулка» при нагрузке 0,5 МПа, скорости скольжения 1 м/с. Погрешность определения механических показателей составляет не более 5%.

Микрофотографии поверхностей трения образцов из ПКМ получали, используя растровый электронный микроскоп «JSM-6480LV» («JEOL», Япония).

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты исследований деформационно-прочностных свойств ПКМ на основе ПТФЭ и УВ различных марок. Как видно из табл. 1, изменение деформационно-прочностных характеристик зависит от концентрации и марки УВ. В отличие от использования в ПТФЭ дисперсных наполнителей [8, 9], при введении которых в малых концентрациях (1–2 мас.%) наблюдается увеличение значений относительного удлинения при разрыве на 20–30%, введение в ПТФЭ 1–2 мас.% УВ марки УКН-М без модифицирования приводит к снижению этого показателя. При этом значение модуля упругости ПКМ сохраняется на уровне исходного полимера либо повышается.

При увеличении концентрации УВ до 3–5 мас.% зарегистрировано повышение прочности ПКМ. Значения модуля упругости при этом возрастают в 1,7–2,2 раза. Повышение модуля упругости ПКМ связано с повышением жесткости матери-

ла, т. к. УВ, полученные из ПАН волокон, относятся как к высокопрочным, так и высокомодульным волокнам [4, 5]. Иная картина наблюдается при введении в ПТФЭ модифицированных УВ марки УКН-82 БР. Значения прочности остаются почти на уровне исходного полимера, независимо от концентрации УВ. Значения относительного удлинения при разрыве немного ниже, чем у ПТФЭ. Модуль упругости почти линейно возрастает с повышением концентрации УВ, но его значения ниже, чем у ПКМ с немодифицированными УВ. Вероятно, это обусловлено деструкцией наноструктурного слоя на поверхности УВ при изготовлении композитов. Отделившиеся частицы нановолокон распределяются в матрице, подобно дисперсным наполнителям и оказывают некоторое пластифицирующее влияние на ПКМ.

Выявлено изменение характера деформационных кривых ПКМ в зависимости от марки УВ (рис. 1). При деформации ПКМ на основе модифицированных волокон (рис. 1, б) на кривых «напряжение–деформация» зарегистрировано образование «шейки», что говорит о нехрупком (вынужденно-эластическом) характере разрушения материала [10], не свойственном для ПТФЭ и композитов с немодифицированным УВ марки УКН-М (рис. 1, а). Образование «шейки» связано с релаксационными процессами и явлениями ориентации макромолекул вдоль направления растяжения [10, 11].

На рис. 2 представлена микрофотография образцов ПКМ с УКН-82 БР, после испытаний на растяжение. Видно, что волокна УКН-82 БР вытягиваются вдоль направления приложенного напряжения. При перестройке направления расположения модифицирующих волокон меняется характер разрушения ПКМ, а на деформационных кривых регистрируется появление «шейки». Таким образом, при использовании модифицированного УВ происходит некоторая «пластификация» полимера вдоль направления растяжения, что, в свою очередь, несколько снижает модуль упругости ПКМ.

Таблица 1 — Механические характеристики ПТФЭ и ПКМ
Table 1 — Mechanical characteristics of PTFE and composites

Состав	σ_p , МПа	ε_p , %	E_p , МПа
ПТФЭ	20	310	470
ПТФЭ+1 мас.% УКН-М	16	268	509
ПТФЭ+2 мас.% УКН-М	18	269	603
ПТФЭ+3 мас.% УКН-М	24	292	809
ПТФЭ+ 5 мас.% УКН-М	21	271	1052
ПТФЭ+1мас.%УКН-82 БР	21	271	567
ПТФЭ+ 2 мас.% УКН-82 БР	21	284	628
ПТФЭ+3 мас.%УКН-82 БР	22	294	745
ПТФЭ+5 мас.% УКН-82 БР	22	294	854

Примечание: σ_p — прочность при растяжении; ε_p — относительное удлинение при разрыве; E_p — модуль упругости при растяжении

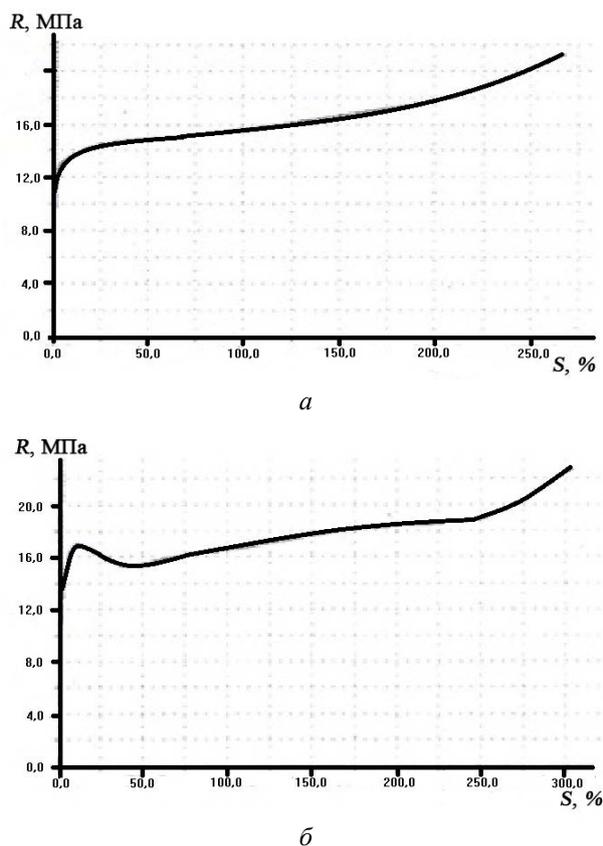


Рисунок 1 — Деформационные кривые ПКМ в зависимости от вида волокна: *a* — ПТФЭ+УКН-М; *б* — ПТФЭ+УКН-82 БР
 Fig. 1 — PCM deformation curves of the type of fiber: *a* — PTFE + UKN-M; *б* — PTFE + UKN-82 BR

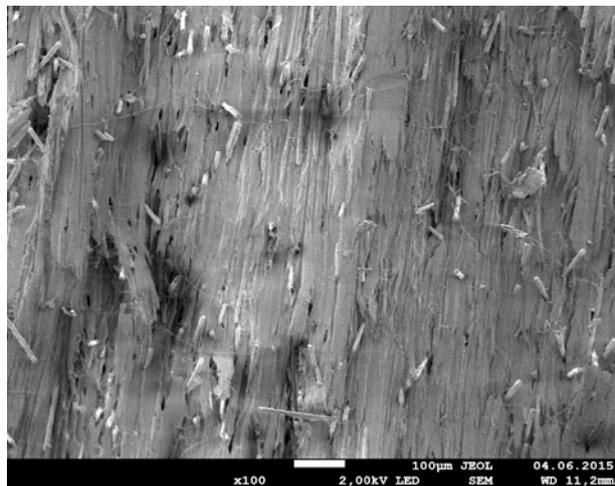


Рисунок 2 — Микрофотография ПКМ на основе ПТФЭ и УКН-82 БР (5%) после растяжения
 Fig. 2 — Micrograph of PCM on the basis of PTFE and UKN-82 BR (5%) after stretching

Повышение значения модуля упругости ПКМ, содержащих УВ, при сохранении прочности на уровне исходного полимера свидетельствует о повышении жесткости композита, что влечет за собой, как следствие, повышение сопротивляемости материала при действии на него внешней нагрузки. В связи с этим, исследовали

механические свойства ПКМ при сжатии (рис. 3).

Как видно из рис. 3, с увеличением концентрации УВ наблюдается повышение прочности при сжатии. Однако, замечено, что при малых концентрациях УВ значения прочности ПКМ, содержащих различные виды УВ, практически одинаковы. При повышении концентрации УВ до 5 мас.% ПКМ, содержащие немодифицированное волокно УКН-М, имеют значения прочности выше на 12–25 %, по сравнению с материалами, содержащими УКН-82 БР. В то же время ПКМ, содержащие волокна УКН-М, показали повышенные значения модуля упругости при растяжении, что, вероятно, происходит за счет механического торможения пластического деформирования полимерной матрицы из-за наличия высокомодульного наполнителя и формирования армированной системы.

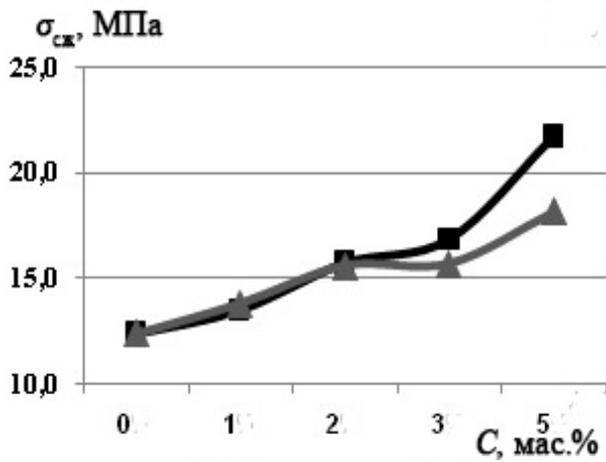
Результаты исследования триботехнических характеристик ПКМ представлены в табл. 2. Все образцы ПКМ показали уменьшение коэффициента трения, что может быть обусловлено ориентационными эффектами на поверхности трения, а также графитизацией карбонизованных УВ в процессе трения. Скорость весового износа ПКМ снижается при повышении концентрации УВ. Максимальное увеличение износостойкости достигает 162–195 раз при содержании наполнителя 5 мас.%.

На рис. 4 представлены микрофотографии поверхности трения ПКМ. Истертые частицы УВ, расположенные на поверхности трения, воспринимают нагрузку на себя и предохраняют ПКМ от изнашивания.

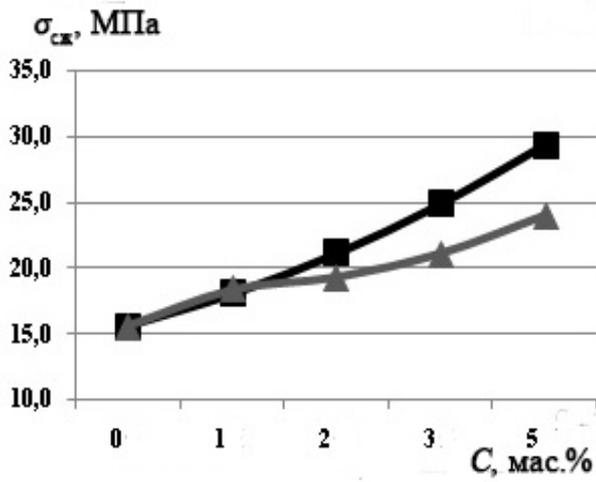
Выводы

Таким образом установлено, что композиционные материалы, наполненные углеродными волокнами с концентрацией 3–5 мас.%, сохраняют значения прочности при растяжении на уровне исходного полимера, но обладают повышенной жесткостью и прочностью при сжатии. Прочность при сжатии и модуль упругости при растяжении повышается в 1,7–2,2 раза. Износостойкость полученных композиционных материалов увеличивается до 200 раз, значительно снижается коэффициент трения. Таким образом, показано, что дискретные углеродные волокна марки УКН-М и модифицированные УКН-82 БР перспективны для использования в качестве наполнителя при разработке антифрикционных полимерных композитов на основе ПТФЭ с повышенной сопротивляемостью материала внешней нагрузке.

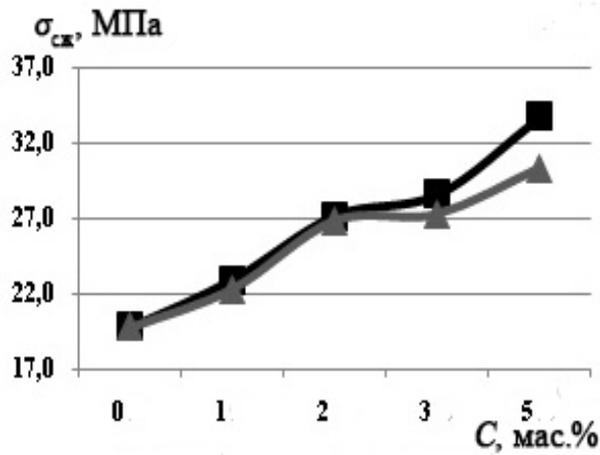
Однако, на данном этапе исследований не выявлено преимуществ использования в качестве наполнителя модифицированных дискретных УВ УКН-82 БР. Вероятно, при использовании модифицированных волокон необходимо применение новых технологических способов совмещения компонентов, которые позволили бы полностью реализовать их потенциальные возможности по улучшению физико-механических свойств композиционных материалов и способствовать улучшению адгезионного взаимодействия полимер–наполнитель.



а



б



в

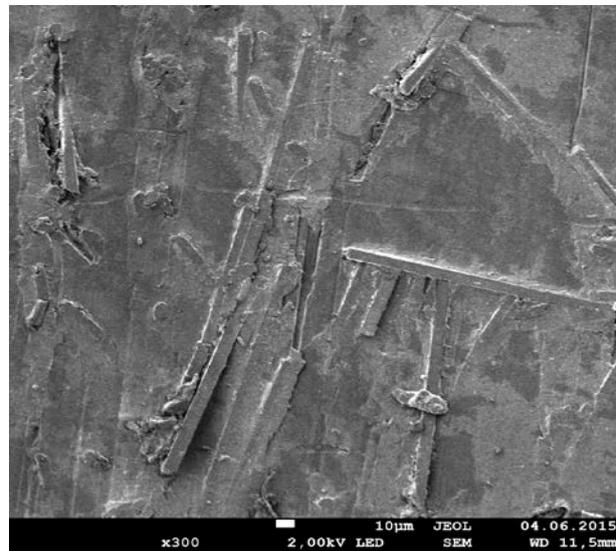
■ — УКН-М ▲ — УКН-82 БР

Рисунок 3 — Зависимости прочности ПКМ при сжатии от концентрации УВ при деформации: а — 5%, б — 10%, в — 15%
Fig. 3 — Dependence of compressive strength on the concentration and type of carbonfilbers. Deformation: а — 5%, б — 10%, в — 15%

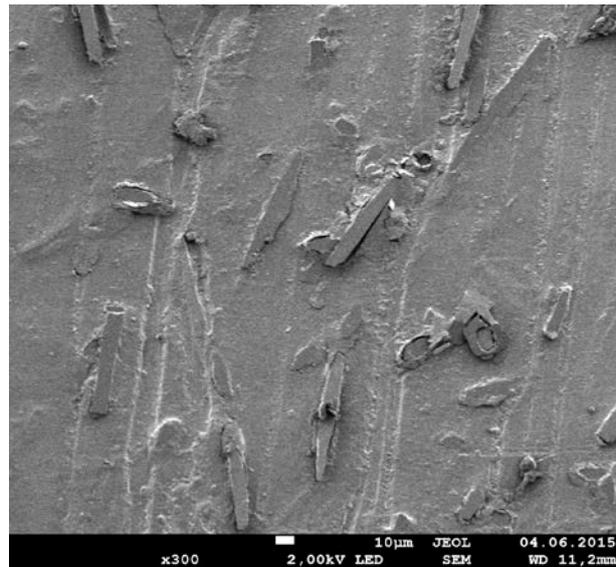
Таблица 2 — Триботехнические характеристики ПКМ
Table 2 — Tribotechnical characteristics of PCM

ПКМ	<i>I</i> , мг/ч	<i>f</i>
ПТФЭ исходный	97,5	0,22
ПТФЭ + УКН-М 2 мас. %	2,5	0,16
ПТФЭ + УКН-М 3 мас. %	0,5	0,18
ПТФЭ + УКН-М 5 мас. %	0,5	0,18
ПТФЭ + УКН-82 БР 1 мас. %	2,6	0,16
ПТФЭ + УКН-82 БР 2 мас. %	1,4	0,18
ПТФЭ + УКН-82 БР 3 мас. %	0,7	0,18
ПТФЭ + УКН-82 БР 5 мас. %	0,6	0,18

Примечание: *I*, мг/ч — скорость весового износа; *f* — коэффициент трения



а



б

Рисунок 4 — Микрофотографии поверхностей трения ПКМ: а — ПТФЭ + УКН-М (5%), б — ПТФЭ + УКН-82 БР (5%)
Fig. 4 — Micrographs of friction surfaces PCM: а — PTFE + UKH-M (5%), б — PTFE + UKH-82 BR (5%)

Обозначения

ВВ — вискозное волокно; ПАН волокно — полиакрилонитрильное волокно; ПКМ — полимерный композиционный материал; ПТФЭ — политетрафторэтилен; УВ — углеродные волокна; E_p , МПа — модуль упругости при растяжении; f — коэффициент трения; I , мг/ч — скорость весового износа; R , МПа — напряжение; ε_p , % — относительное удлинение при разрыве; σ_p , МПа — прочность при растяжении; $\sigma_{сж}$, МПа — прочность при сжатии.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Госзаказа 0377-2018-0001.

Литература

1. Машков Ю. К., Овчар З. Н., Суриков В. И., Калистратова Л. Ф. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация. М.: Машиностроение, 2005. 240 с.
2. Мелешко А. И., Половников С. П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. М.: САЙНС-ПРЕСС, 2007. 197 с.
3. Охлопкова А. А., Васильев А. П., Стручкова Т. С., Алексеев А. Г., Гракович П. Н. Влияние углеродных волокон и дисульфида вольфрама на свойства и структуру политетрафторэтилена // Полимерные материалы и технологии. 2018. Т.4, №3. С. 26–34.
4. Зеленский Э. С., Куперман А. М., Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г., Берлин А. А. Армированные пластики — современные конструкционные материалы // Российский химический журнал. 2001. Т. XLV, № 2. С. 56–74.
5. Перепелкин К. Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. СПб: НОТ, 2009. 380 с.
6. Zhang R. L., Huang Y. D., Liu L., Tang Y. R., Su D., Xu L. W. Effect of emulsifier content of sizing agent on the surface of carbon fibres and interface of its composites // Applied Surface Science, 2011, no. 257, pp. 3519–3523.
7. Токарева И. В., Мишаков И. В., Ведягин А. А., Корнеев Д. В., Петухова Е. С., Саввинова М. Е. Модифицирование углеволокон для армирования трубного полиэтилена ПЭ80 // Композиты и наноструктуры. 2014. Т. 6, № 3. С. 158–167.
8. Охлопкова А. А., Петрова П. Н., Попов С. Н., Слепцова С. А. Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена // Российский химический журнал. 2008. Т. LII, №3. С. 147–152.
9. Охлопкова А. А., Адрианова О. А., Попов С. Н. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. Якутск, 2003. 224 с.
10. Кочнев А. М., Заикин А. Е., Галибеев С. С., Архиреев В. П. Физикохимия полимеров. К.: Фэн, 2003. 512 с.

11. Кулезнев В. Н., Шершнев В. А. Химия и физика полимеров. 2-е изд., перераб. и доп. М.: КолосС, 2007. 367 с.

References

1. Mashkov Yu. K., Ovchar Z. N., Surikov V. I., Kalistratova L. F. *Kompozitsionnye materialy na osnove politetraftoretilena. Strukturnaya modifikatsiya* [Composites on the basis of polytetrafluoroethylene. Structural modification]. Moscow: Mashinostroenie Publ., 2005. 240 p.
2. Meleshko A. I., Polovnikov S. P. *Uglerod, uglerodnye volokna, uglerodnye kompozity* [Carbon, carbon fibers, carbon composites]. Moscow: SAYNS-PRESS Publ., 2007. 197 p.
3. Okhlopko A. A., Vasil'ev A. P., Struchkova T. S., Alekseev A. G., Grakovich P. N. Vliyanie uglerodnykh volokon i disulfida vol'frama na svoystva i strukturu politetraftoretilena [Influence of carbon fibers and tungsten disulphide on properties and structure of polytetrafluoroethylene]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2018, vol. 4, no. 3, pp. 26–34.
4. Zelenskiy E. S., Kuperman A. M., Gorbatkina Yu. A., Ivanova-Mumzhieva V. G., Berlin A. A. *Armirovannye plastiki — sovremennye konstruksionnye materialy* [The reinforced plastics is the modern structural materials]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian chemical journal], 2001. vol. XLV, no. 2, pp. 56–74.
5. Perepelkin K. E. *Armiruyushchie volokna i voloknistye polimernye kompozity* [Stratified and fibrous polymeric composites]. Saint-Petersburg: NOT Publ., 2009. 380 p.
6. Zhang R. L., Huang Y. D., Liu L., Tang Y. R., Su D., Xu L. W. Effect of emulsifier content of sizing agent on the surface of carbon fibres and interface of its composites. *Applied Surface Science*, 2011, no. 257, pp. 3519–3523.
7. Tokareva I. V., Mishakov I. V., Vedyagin A. A., Korneev D. V., Petuhova E. S., Savvinova M. E. Modifikatsiya uglevolokon dlya armirovaniya trubnogo polietilena PE80 [Modifying of carbon fibers for reinforcing of pipe polyethylene PE80]. *Kompozity i nanostrukturny*, 2014, vol. 6, no. 3, pp. 158–167.
8. Okhlopko A. A., Petrova P. N., Popov S. N., Sleptsova S. A. Polimernye kompozitsionnye materialy tribotekhnicheskogo naznacheniya na osnove politetraftoretilena [Polymeric composites of tribotechnical appointment on the basis of Polytetrafluoroethylene]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian chemical journal], 2008, vol. LII, no. 3, pp. 147–152.
9. Okhlopko A. A., Adrianova O. A., Popov S. N. *Modifikatsiya polimerov ul'tradispersnymi soedineniyami* [Modification of polymers ultradispersed connections]. Yakutsk, 2003. 224 p.
10. Kochnev A. M., Zaikin A. E., Galibeev S. S., Arkhireev V. P. *Fizikokhimiya polimerov* [Physical chemistry of polymers]. Kiev: Fen Publ., 2003. 512 p.
11. Kuleznev V. N., Shershnev V. A. *Khimiya i fizika polimerov* [Chemistry and physics of polymers]. Moscow: KolosS Publ., 2007. 367 p.

Поступила в редакцию 08.11.2018

© П. Н. Петрова, А. Г. Аргунова, М. А. Маркова, А. А. Охлопкова, 2018