

УДК 678.073.661.481

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЖИДКОЙ СМАЗКОЙ**

© 2011 П.Н. Петрова*, А.А. Охлопкова, А.Л. Фёдоров

*Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск**ФГАОУ ВПО Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск**Статья поступила 19 апреля 2011 г.**С доработки — 2 июня 2011 г.*

Рассмотрены процессы структурообразования в политетрафторэтилене под действием компонентов жидкой смазки и частиц цеолитов. На основании результатов рентгеноструктурных, электронно-микроскопических, хромато-масс-спектроскопических исследований и атомно-силовой микроскопии предложены механизмы формирования полимерных композитов, полученных жидкофазным наполнением моторными маслами.

Ключевые слова: трибосистема, моторное масло, полимерные композиты, структура, степень кристалличности, прочность, износостойкость, ингибиторы изнашивания.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых полимерных композиционных материалов (ПКМ) базируется на фундаментальных исследованиях физико-химических процессов формирования материалов и эволюции их структуры, обеспечивающей широкий спектр функциональных свойств. Выяснение механизмов формирования ПКМ является одной из актуальных проблем полимерного материаловедения, степень решения которой в значительной мере определяет свойства материалов.

Как свидетельствуют экспериментальные результаты, полученные многими исследователями в области полимерного материаловедения, эффективность модифицирования полимерных материалов с целью улучшения их физико-механических и триботехнических характеристик обусловлена формированием оптимальной структуры материала, участием наполнителей в процессе трения в качестве ингибиторов изнашивания, созданием благоприятных условий для формирования эффективных и работоспособных поверхностных слоев, быстро адаптируемых к условиям динамического фрикционного контакта [1]. Таким образом, модификатор, введенный в полимер, оказывая влияние на процессы структурообразования, тем самым влияет и на поведение материала в процессе эксплуатации. Установление взаимосвязи между характером надмолекулярных структур и свойствами полимеров позволяет направленно регулировать структуру формируемого материала с целью получения оптимальных свойств.

Создание износостойких композиционных материалов на основе полимеров, в том числе политетрафторэтилена (ПТФЭ), связано с проблемой повышения их трибостойчивости. Для повышения трибостойчивости полимеров используют принцип их модифицирования компонентами, повышающими термостабильность, устойчивость к окислительным процессам, улучшающими смазывающие и износные показатели, способствующими в процессе фрикционного взаимодействия с металлом торможению развития радикальных реакций [2–4]. Наиболее перспективным направлением в области стабилизации полимеров является использование эффекта синергизма при выборе таких модификаторов [4]. С одной стороны, эти соединения должны обеспечивать торможение термоокислительной деструкции, с другой — выступать

* E-mail: ppavlina@yandex.ru

в качестве инициаторов структурообразования в полимере и способствовать образованию высокоупорядоченной надмолекулярной структуры.

Данная работа включает изложение и анализ результатов экспериментальных исследований структуры и ее взаимосвязи с физико-механическими, триботехническими свойствами ПТФЭ и композитов на его основе, модифицированных моторными маслами.

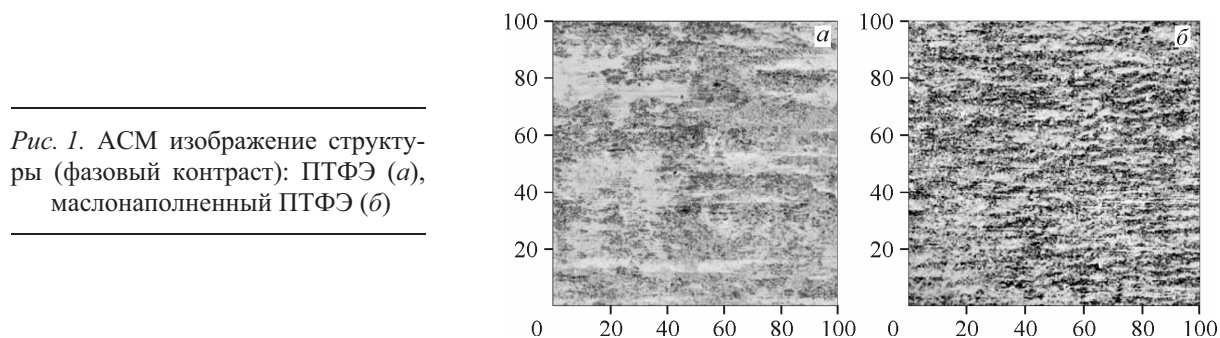
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись ПТФЭ (ГОСТ 10007-80) и ПКМ на его основе с активированными природными наполнителями, модифицированных моторными маслами марки М-8В и Ravenol 5W-40 на основе поли- α -олефинов. В качестве природных наполнителей были использованы активированные в планетарной мельнице АГО-2 природные цеолиты и шунгит. Выбор этих наполнителей обусловлен не только их высокой адсорбционной способностью, что позволяет в данном случае использовать их в качестве поглотителей жидкой смазки, но и тем, что они в ряде работ показали себя как структурно-активные наполнители полимеров [5–7].

В работах [8, 9] показана перспективность модифицирования моторными маслами ПТФЭ и композитов на его основе с активированными цеолитами с целью получения композитов с повышенной прочностью, износостойкостью (в 1000 раз) и нагрузочной способностью. Технология получения износостойких ПКМ заключается в пропитке пористых полимерных заготовок жидкими моторными маслами различного происхождения с последующим затвердением жидкой фазы в процессе переработки композита. Пропитка пористых материалов жидкой смазкой осуществляется самопроизвольно без приложения внешних сил за счет иммерсионного смачивания под действием капиллярного давления, возникающего из-за искривления поверхности жидкости. Самопроизвольная (свободная) пропитка полимерных пористых каркасов осуществляется при их полном погружении в жидкую фазу.

Известно [10, 11], что повышение износостойкости при введении любого наполнителя находится в непосредственной зависимости от степени структурирования композита. В связи с этим методами атомно-силовой и электронной микроскопии, рентгеновского рассеяния под малыми и большими углами изучены процессы структурообразования ПТФЭ под действием компонентов жидкой смазки и твердофазных частиц цеолитов. Исследование закономерностей структурно-фазовой модификации ПТФЭ поможет изучить и понять физические причины изменения свойств модифицированного полимера и взаимосвязь между изменением структуры и свойствами ПКМ.

Исследования методом АСМ показали существование в композите двух структур, которые на изображении поверхности имеют разный контраст (рис. 1). Темная область на полученном изображении относится к аморфному состоянию полимерного композита. Данная аморфная структура принадлежит к области в структуре ПКМ с хаотичным расположением полимерных цепочек. Светлые области на АСМ изображении поверхности соответствуют кристаллической фазе ПКМ. На изображении фазового контраста модифицированного моторным маслом ПТФЭ зарегистрированы контрастные упорядоченные структуры, отсутствующие в исходном полимере. Это свидетельствует о том, что при таком способе модифицирования происходит значи-



Результаты рентгеноструктурного анализа ПКМ

Композит	2θ , град.	B^0	d , нм	α , %	L , нм
ПТФЭ	20,95	0,170	0,491	72	9,66
ПТФЭ + 5 % цеолита	21,04	0,203	0,489	66	8,09
ПТФЭ + 5 % цеолит + масло	21,05	0,222	0,487	65	7,46
ПТФЭ + масло	21,02	0,229	0,490	63	7,17

Примечание: 2θ — угол дифракции рентгеновского излучения; B^0 — полуширина дифракционного профиля линии; d — межплоскостное расстояние; α — степень кристалличности; L — размер кристаллитов. Относительная погрешность в определении величин θ , B^0 , d составляет в среднем 2—5 %. Методическая погрешность определения степени кристалличности и размеров кристаллитов, по оценкам авторов, не превышает 4—5 %.

тельное изменение в структуре, увеличение плотности упаковки структурных элементов, что приводит к повышению триботехнических свойств [12, 13].

Таким образом, методом АСМ показано изменение кристаллизации ПТФЭ при его модифицировании моторным маслом и образование упорядоченной кристаллической структуры.

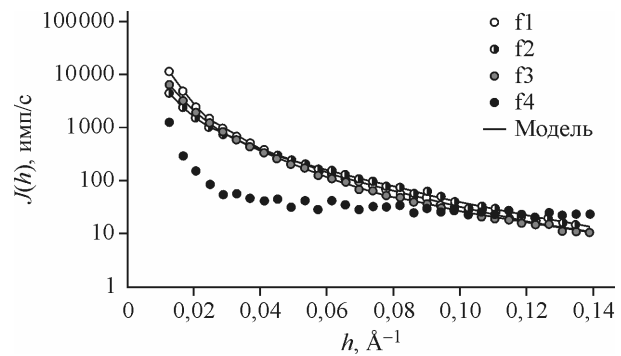
Для оценки соотношения кристаллической и некристаллической фаз в объеме ПКМ проведены рентгеноструктурные исследования в больших углах (рентгеновские дифрактограммы получены на дифрактометре URD-6 (Германия) на излучении $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda_{\text{ср}} = 1,7889 \text{ \AA}$) с шагом $0,1^\circ$ и временем накопления в каждой точке 5 с). Изменение уширения дифракционных максимумов, их смещение и изменение интенсивности рентгеновских линий может быть использовано как характеристика степени структурирования и дефектности кристаллической структуры ПКМ [13].

Результаты РСА показали, что как наполнение твердыми дисперсными наполнителями (цеолитами), так и жидкофазное наполнение моторными маслами сохраняет аморфно-кристаллическую структуру полимера. Зарегистрировано, что при наполнении происходит уширение рентгеновских линий (табл. 1), что связано с увеличением уровня искажений кристаллической структуры полимера. Дефектность структуры полимера связана со снижением его молекулярной подвижности при наполнении, влияющим на процессы перестройки и упорядочения жестких макромолекул. Уширение линии может быть связано как с деформацией решетки (изменением межатомных расстояний), так и с уменьшением размера кристаллитов [14]. Если принять во внимание, что межплоскостные расстояния кристаллической решетки полимера при наполнении практически не изменяются, то можно предположить, что уширение рентгеновских линий связано с уменьшением размера кристаллитов.

Установлено, что размеры кристаллитов полимера в присутствии компонентов жидкой смазки уменьшаются по сравнению с исходным полимером и цеолитсодержащим композитом без масла, о чем свидетельствует улучшение условий кристаллизации в присутствии компонентов жидкой смазки, приводящее к повышению скорости кристаллизации с образованием упорядоченной структуры ПКМ.

Известно [15], что изменения в степени кристалличности связующего могут быть связаны с влиянием не только наполнителя на собственно процессы кристаллизации, так и межфазного слоя. В первом случае возможно как увеличение, так и уменьшение степени кристалличности, тогда как во втором значение этого параметра может только снижаться, так как часть полимера, перешедшего в граничный слой вблизи поверхности наполнителя, не участвует в процессе кристаллизации. Таким образом, снижение степени кристалличности ПКМ при модификации жидкими смазками может быть связано с образованием развитого межфазного слоя, так как межфазная составляющая имеет аморфную структуру и ее часто называют жесткой аморфной фазой. Уменьшение степени кристалличности и размеров кристаллитов ПКМ при модификации моторными маслами свидетельствует о структурной активности компонентов моторного масла

Рис. 2. Экспериментальные рентгенограммы ПКМ в координатах $J(h)$ и $h(\text{Å})$: f1 — ПТФЭ + 5 % цеолит + моторное масло М8-В; f2 — ПТФЭ + 5 % шунгит + моторное масло Ravenol 5W-40; f3 — ПТФЭ + 5 % цеолит + моторное масло Ravenol 5W-40; f4 — ПТФЭ + моторное масло. Линии соответствуют модельным рентгенограммам МУРР



и интенсификации процессов кристаллизации с формированием развитого переходного слоя и мелкосферолитной структуры композита.

Методом малоугловой рентгеновской дифрактометрии (МУРР) исходного ПТФЭ и маслonaполненных композитов с активированными природными наполнителями были оценены размеры кристаллических областей в нанометровом масштабе. Измерения рентгенограмм МУРР ПКМ проводили на малоугловых рентгеновских дифрактометрах Kristalloflex-805 (Siemens, Германия) с линейным фокусом и S3-MICRO (Hecus, Австрия) с точечным фокусом с возможностью термостабилизации образцов от -30 до 300 °С с точностью до $\pm 0,1$ °С. В качестве источников излучений использовали рентгеновские трубки с медным анодом ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54$ Å).

На рис. 2 приведены рентгенограммы МУРР, полученные от ПКМ в координатах $J(h)$ — h , где $J(h)$ — интенсивность рентгеновского рассеяния; $h = 4\pi\sin(\Theta)/\lambda$; 2Θ — угол рассеяния; λ — длина волны излучения.

Предварительный анализ приведенных на рис. 2 графиков рентгенограмм МУРР маслonaполненных композитов с содержанием твердофазных наполнителей показал, что для этих композитов можно использовать форм-факторы близких к однородным равноосным наночастицам (отношение осей не более чем 1:3). Структурными моделями таких частиц могут являться однородные сферы [16—18]. Рентгенограмма композита, полученного пропиткой моторным маслом в отсутствие твердофазного наполнителя, не соответствует этой структурной модели. Это указывает на то, что жидкая смазка приводит к формированию в объеме полимера кристаллитов более сложной формы, чем груборавноосные однородные частицы, обнаруженные в структуре исходного полимера и композитов с твердыми наполнителями.

Таким образом, методом рентгеноструктурного анализа установлено, что улучшение триботехнических характеристик полимерных композиционных материалов на основе ПТФЭ, полученных пропиткой в моторных маслах, связано с изменением степени кристалличности, формированием более сложных кристаллитов в объеме полимера и снижением их размеров.

Структурные исследования материалов методом электронной микроскопии показали, что изменение трибологических характеристик коррелирует с трансформацией надмолекулярной структуры ПТФЭ. Методом растровой электронной микроскопии установлено, что при модификации ПТФЭ моторными маслами происходит трансформация ленточной структуры исходного полимера в сферолитную (рис. 3).

Морфология кристаллических областей ПТФЭ резко отличается от морфологии других термопластичных полимеров, так как у ПТФЭ сферолитная структура — типичная фактически для всех кристаллических полимеров — отсутствует. Главной особенностью введения наполнителей в ПТФЭ является повышение износостойкости. Столь значительное влияние наполнителей на износостойкость при сравнительно незначительном изменении других свойств характерно только для ПТФЭ и не наблюдается у других полимеров [12]. Причиной значимого изменения износостойкости ПТФЭ при наполнении является коренная реорганизация структуры полимера, т.е. трансформация ленточной структуры в сферолитную [19, 20]. Особенности химического строения и структуры ПТФЭ (стереорегулярность, способность к кристаллизации, высокая гибкость и эластичность) позволяют легко перестраивать фазовую морфологию полимера при тех или иных воздействиях, добиваясь получения материала с заранее заданными свойствами.

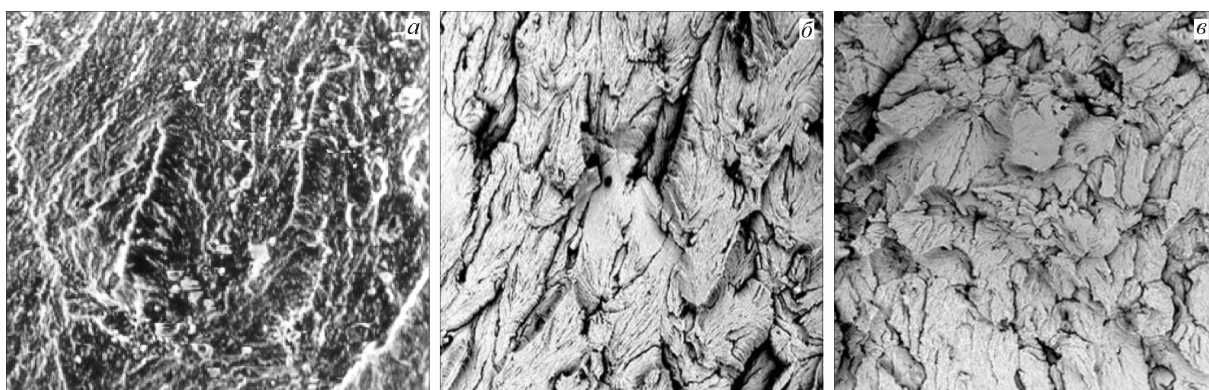


Рис. 3. Надмолекулярная структура ПКМ: исходный ПТФЭ (а); маслonaполненный ПКМ (содержание масла 0,3 мас.%) (б); маслonaполненный ПКМ (содержание масла 2,9 мас.%) (в)

Установлено, что повышение содержания масла в композите приводит к уменьшению размеров сферолитов и увеличению их общего числа, что сопровождается повышением износостойкости полученных композитов. Таким образом, компоненты масла, увеличивая скорость роста сферолитов и создавая препятствия для их агрегации в более сложные структуры типа лент и плоскостей, приводят к тому, что кристаллизация заканчивается образованием мелко-сферолитной структуры с четкими границами раздела. Известно, что мелко-сферолитная структура обеспечивает получение более низких значений коэффициента трения и большую сопротивляемость ПКМ износу [10, 11]. Увеличение общего числа сферолитных образований объясняется тем, что компоненты жидкой смазки выступают в качестве инициаторов зародышей кристаллизации наряду с частицами твердофазных наполнителей.

Для исследования изменения состава и состояния моторного масла в объеме ПКМ после процесса спекания до 370 °С был исследован состав экстракта остатка масла из ПКМ методом газожидкостной хроматографии на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 Plus. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, моторное масло после переработки ПКМ содержит высшие (твердые) алифатические углеводороды, различные кислородсодержащие соединения и полициклические ароматические структуры, которые, возможно, играют роль структурно-активных наполнителей в полимерной матрице. Структурная активность компонентов моторного масла определяется тем, что низкомолекулярные вещества, как известно, концентрируются в некристаллических областях, тем самым способствуют их структурированию, увеличивая долю упорядоченных областей с меньшей подвижностью макромолекул и их сегментов, что ведет к упрочнению наполненной системы [21, 22].

Отсутствие легких углеводородов, находящихся в жидком моторном масле, означает, что в процессе переработки ПКМ они частично испаряются и подвергаются окислению с образованием различных кислородсодержащих соединений. Карбоновые кислоты и спирты, характеризующиеся наличием в молекулах подвижного атома водорода, могут служить ингибиторами изнашивания металлополимерной трибосистемы, так как атом водорода у них легко отрывается и участвует в радикальных реакциях термоокислительной деструкции полимера легче, чем активные атомы молекул полимера. Образующиеся при этом радикалы малоактивны и не могут вызвать продолжение цепи радикальных реакций окисления полимерного материала [2], тем самым предохраняют ПКМ от изнашивания.

В работе авторов [23] показано, что при трении фенолформальдегидных полимерных композитов по твердым сплавам улучшение фрикционных свойств контактирующих материалов происходит вследствие карбонизации и частичной графитизации полимера. При модификации ПТФЭ маслами в процессе переработки ПКМ при температуре 375 °С, которая намного выше температуры вспышки моторного масла (180—200 °С), в результате испарения, окисле-

Т а б л и ц а 2

Состав жидкой смазки в объеме ПКМ на основе ПТФЭ

Соединение		Формула	Содержание, %
Предельные углеводороды	Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	0,443
	Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	0,682
	Гептодекан	$C_{17}H_{36}$	0,510
	Октадекан	$C_{18}H_{38}$	0,920
	Нонадекан	$C_{19}H_{40}$	0,335
	Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	0,230
	Трикозан	$C_{23}H_{48}$	0,542
	Гексозан	$C_{26}H_{54}$	0,836
	Гептозан	$C_{27}H_{56}$	0,722
Ароматические углеводороды	1,2,4-Трифенилбензол	$(C_6H_5)_3C_6H_3$	2,534
	Трифенилметан	$(C_6H_5)_3CH$	0,413
Кислородсодержащие органические соединения	Тетрадекановая кислота	$C_{14}H_{28}O_2$	1,036
	Диизобутилфталат	$C_6H_4(COOC_4H_9)_2$	0,779
	Гексадекен-7-овая кислота	$C_{16}H_{30}O_2$	1,298
	<i>n</i> -Гексадекановая кислота	$C_{16}H_{32}O_2$	6,341
	Дибутилфталат	$C_6H_4(COOC_4H_9)_2$	7,558
	1,3-Дифенилпропен-2-он-1	$C_{15}H_{12}O$	0,370
	Октадекен-9-овая кислота	$C_{19}H_{36}O_2$	3,488
	Трифенилкарбинол	$(C_6H_5)_3COH$	4,500
Диоктилфталат	$C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$	8,292	

ния и сгорания моторного масла на поверхности и в объеме ПКМ образуются богатые углеродом соединения — так называемые "лаковые отложения", характеризующиеся наличием плохо испаряющихся высоковязких, практически нерастворимых в масле асфальтено-смолистых веществ, и "нагар", большую часть которых составляют карбены и карбоиды. Исходя из этого, можно предположить, что в процессе формирования ПКМ продукты преобразования моторного масла (углеродистые соединения) выступают в роли структурно-активных агентов в полимерной матрице, а также карбонизация и графитизация поверхности ПКМ при трении, вследствие чего улучшаются триботехнические свойства ПКМ. В последнее время также наметились пути использования асфальтенов в качестве добавок к полимерам, что повышает их термическую и окислительную стабильность [24].

Следующим существенным фактором повышения износостойкости ПТФЭ, модифицированного жидкими моторными маслами, может быть увеличение адгезии пленки переноса к металлическому контртелу. При этом закрепление пленки переноса на контртеле может осуществляться за счет химических связей с образованием солей и связей ион-дипольного типа между поверхностью металла, покрытой гидратированной оксидной пленкой, и функциональными группами полярных компонентов, содержащихся на поверхности масломодифицированного полимерного композита. Это позволяет повысить устойчивость разделительного слоя и управлять параметрами фрикционного взаимодействия компонентов трибосистемы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании этих данных механизм повышения износостойкости ПКМ, модифицированных моторными маслами, можно трактовать следующим образом:

— обогащение поверхности ПКМ алифатическими фрагментами приводит к структурной перестройке поверхностных слоев в направлении трения, что приводит к снижению коэффициента трения;

— кислородсодержащие соединения, такие как карбоновые кислоты и спирты, служат ингибиторами изнашивания в процессе трения, повышая тем самым трибоустойчивость ПКМ в процессе трения металлополимерной трибосистемы, и способствуют формированию прочной и стабильной пленки переноса на поверхности контртела;

— низкомолекулярные соединения могут играть роль "трибохимической смазки", снижая коэффициент трения ПКМ;

— низкомолекулярные компоненты моторного масла, локализуясь в аморфных областях полимера, наряду с частицами активированных дисперсных наполнителей, способствуют структурированию полимерной матрицы с формированием высокоупорядоченной структуры ПКМ.

Таким образом, наполнение полимеров нетрадиционными модификаторами структуры, такими как жидкие смазки, позволит не только создать новые материалы с улучшенным комплексом свойств, но и обеспечит полное использование имеющихся резервов уже существующих полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-98502-р_восток_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Трибология. Исследования и приложения: опыт США и стран СНГ* / Под ред. В.А. Белого, К. Лудема, Н.К. Мышкина. – М.: Машиностроение, 1993.
2. *Гольдаде В.А., Струк В.А., Песецкий С.С.* Ингибиторы изнашивания металлополимерных систем. – М.: Химия, 1993.
3. *Горбачев Г.Н.* // Нефтехимический комплекс. – 2009. – № 3. – С. 56 – 62.
4. *Краснов А.П., Мить В.А., Афоничева О.В. и др.* // Трение и износ. – 2002. – **23**, № 4. – С. 397 – 410.
5. *Охлопкова А.А., Слепцова С.А.* Разработка триботехнических материалов на основе фторопласта-4 для арктической техники // Мат. Междунар. конф. "Фторполимерные материалы. Научно-техн., производ. и коммерческие аспекты". – Кирово-Чепецк, 2008. – С. 79.
6. *Вахтинская Т.Н., Гуришинович Л.Н., Андреева Т.Н.* // Пластические массы. – 2003. – № 11. – С. 34 – 36.
7. *Охлопкова А.А., Петрова П.Н.* // Материалы, технологии, инструменты. – 2003. – **8**, № 4. – С. 58 – 64.
8. *Охлопкова А.А., Петрова П.Н., Попов С.Н., Федоров А.Л.* // Трение и износ. – 2008. – **29**, № 2. – С. 177 – 180.
9. *Петрова П.Н., Федоров А.Л.* // Трение и износ. – 2010. – **31**, № 3. – С. 276 – 281.
10. *Белый Н.А., Свириденко А.И., Петроковец М.И., Савкин В.Г.* Трение и износ материалов на основе полимеров. – Минск: Наука и техника, 1976.
11. *Охлопкова А.А., Попов С.Н., Слепцова С.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**. – С. 172 – 177.
12. *Bellet-Amelric E., Legrand J.F.* // J. Eur. Phys. B. – 1998. – **3**. – P. 225.
13. *Xingyi Huang, Pingkai Jiang, Chonung Kim et al.* // J. Appl. Polymer Science. – 2008. – **107**, N 4. – P. 2494 – 2499.
14. *Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т.* Методы исследования структуры и свойств полимеров. – Казань: КГТУ, 2002.
15. *Липатов Ю.С.* Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991.
16. *Бекренев А.Н., Терминасов Ю.С.* Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами. – Основы теории и эксперимента. – Куйбышев: Изд-во КПТИ, 1979.
17. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1986.
18. *Tuzikov F.V., Tuzikova N.A., Parmon V.N.* // III International Conference "Catalysis: fundamentals and application". – Novosibirsk, 2007. – **1**. – P. 148 – 149.
19. *Zhang Z.Z., Xue O.J., Liu W.M., Shen W.C.* // Tribology International. – 1998. – **37**, N 7. – P. 361 – 375.
20. *Blanchet T.A., Kennedy F.E.* // Wear. – 1992. – **153**. – P. 229 – 243.
21. *Соломко В.П.* Наполненные кристаллизующиеся полимеры. – Киев.: Наукова Думка, 1980.
22. *Функциональные наполнители для пластмасс* / Под ред. М. Ксантоса. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010.
23. *Сысоев П.В., Близнац М.М., Зайцев А.Л. и др.* Износостойкие композиты на основе реактопластов. – Минск: Наука и техника, 1987.
24. *Магеррамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф.* Нефтехимия и нефтепереработка. – Уч. для высших учебных заведений. – Баку: Изд-во "Баки Университети", 2009.