

УДК 621.763.678.019.34

## Морфология и триботехнические свойства полимерных нанокомпозитов на основе высокомолекулярного политетрафторэтена и карбоновых нанотрубок

Н.В. Садовская<sup>1</sup>, Ю.Э. Сахно<sup>2</sup>, М.С. Самохин<sup>1</sup>, Е.М. Конова<sup>1</sup>, С.Т. Сычкова<sup>2</sup>, Т.В. Сахно<sup>2</sup>, С.А. Хатипов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НИФХИ им. Л.Я. Карпова

3-1/12, пер. Обуха, Москва, 105064, Россия

<sup>2</sup>Полтавский университет экономики и торговли

3, ул. Коваля, Полтава, 36014, Украина

*Методами высокоразрешающей растровой электронной микроскопии (РЭМ) установлено, что добавка карбоновых нанотрубок (КНТ) к политетрафторэтену (ПТФЭ) приводит к изменению морфологии: пористость, наличие поликристаллических фибриллярных ламелей, рыхлость упаковки элементов структуры, адгезия наполнителей с матрицей невысока, переходный слой слабо выражен. Коэффициент трения для образцов с различным процентным содержанием КНТ отличается более чем на 70 %. Интенсивность линейного износа для всех композиций ПТФЭ/КНТ уменьшается от исходного значения при содержании КНТ 1,0; 2,5 и 5,0 % приблизительно в 6, 17 и 65 раз соответственно.*

**Ключевые слова:** политетрафторэтен, РЭМ, композит, карбоновая нанотрубка, морфология.

### Введение.

После открытия карбоновых наноструктур (КНТ) в 1991 году [1] стала актуальной проблема получения и использования композитных материалов, представляющих собой полимер с добавлением некоторого количества КНТ. Число публикаций, посвященных получению и исследованию композиционных материалов, содержащих те или иные количества нанотрубок, довольно велико (см., например, [2]). Использовались как полимеры, так и нанотрубки различного типа, а также те и другие отличающиеся своими исходными характеристиками, степенью очистки и концентрацией нанотрубок, вводимых в полимер, характером исследования, выполняемого с полученным композиционным материалом.

Исследование добавок различных соединений Карбона в ПТФЭ проводится давно [3]. Полимерная матрица ПТФЭ, имеющая благоприятные для практического использования электро- и теплофизические характеристики, перспективна для равномерного распределения и преимущественной ориентации КНТ в её объеме. Электропроводность пленок ПТФЭ с нанотрубками введенными из суспензии на водном растворе целлюлозы, возрастает с увеличением концентрации нанотрубок [4, 5]. Гомогенность матрицы и электропроводность фторопласта Ф-4 с содержанием КНТ 5, 10 и 20 % вес. изучали методом ЯМР <sup>19</sup>F-спектроскопии [6–8]. Методом позитронной

спектроскопии показано, что введение КНТ во фторопласт приводит к залечиванию нанопор, но при этом появляются области свободного объема на границе с КНТ. Исследовано взаимодействие электромагнитного излучения микроволнового диапазона частот 1,5–2,0 ГГц со структурами КНТ, дозированными в матрицу фторопласта-4. Улучшение тепловой стабильности и электрической проводимости наблюдали в композитах ПТФЭ с наполнением многостенными КНТ [9].

Различные методы получения нанокомпозитов фторопласт 4 (Ф-4) – КНТ изучены в работе [10], исследованы их степень кристалличности и механические характеристики в зависимости от концентрации КНТ. Методики и результаты комплексной характеристики КНТ описаны в [11]. Показано, что воздействие наноразмерных наполнителей различной природы (КНТ и аэросил) вызывают подобное изменение структуры нанокомпозита на основе Ф-4. В области малых концентраций (до 2 % масс.) наблюдается резкий максимум степени кристалличности, а затем, очевидно, после достижения порога протекания, монотонное увеличение прочностных характеристик с ростом концентрации КНТ. Морфологические особенности роста покрытий ПТФЭ из активной газовой фазы на подложках, обработанных различными способами, приведены в работе [12].

Разработка новых полимерных антифрикционных и уплотнительных материалов с усиленными триботехническими характеристиками является важной задачей, затрагивающей ведущие отрасли мировой экономики. Наноккомпозиты на основе высокомолекулярного ПТФЭ и КНТ занимают лидирующие позиции в этой области. Известно, что деформационно-прочностные свойства полимеров зависят от их надмолекулярной структуры. Было бы естественным ожидать корреляции между морфологией и триботехническими характеристиками полимерных материалов.

Цель данной работы:

- исследование морфологии композиционных материалов на основе ПТФЭ с содержанием 1,0; 2,5 и 5,0 % КНТ;
- исследование триботехнических характеристик (коэффициента трения образца, скорости и интенсивности линейного износа) тех же материалов.

#### Методика.

Приготовление композиционной смеси осуществляли в следующем порядке:

- диспергирование порошка КНТ на планетарной мельнице, предназначенной для тонкого и сверхтонкого измельчения порошков;
- диспергирование порошка ПТФЭ на высокоскоростной мельнице ударно-режущего действия;
- взвешивание компонентов на электронных весах;
- смешивание компонентов и гомогенизация смеси на высокоскоростной мельнице ударно-режущего действия.

Прессование заготовок наноккомпозитов ПТФЭ/КНТ в виде цилиндрических блоков осуществляли на гидравлическом прессе KNUTH (Германия) модели hr15 в стальной пресс-форме, внутренняя поверхность которой отшлифована и хромирована. Навеску композиционной смеси для заготовок засыпали в пресс-форму, и прессовали при удельном давлении 30 МПа.

Морфологию образцов ПТФЭ/КНТ исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Объекты исследования препарировали в жидком азоте с целью получения сколов. Для получения изображений поверхности скола использовали сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения с автоэмиссионным катодом JSM-7500 F фирмы JEOL (Япония). Изображения получали в режиме низкоэнергетических вторичных электронов, поскольку этот режим обеспечивал наиболее высокое разрешение (при энергии первичного пучка 1 и 5 кэВ разрешение составляло 1,5 и 1,0 нм соответственно). С целью исключения эффектов зарядки, а также разрушения объектов под воздействием электронного пучка применяли следующие методические подходы: исследования проводили при низком токе электронного

пучка ( $3 \cdot 10^{-11}$  А), что обеспечивалось наличием автоэмиссионного катода с холодной полевой эмиссией; применяли специальный режим Gentle Beam, при котором электроны зонда замедлялись непосредственно у поверхности образца, в результате, энергия первичных электронов уменьшалась до ультра низких значений, что приводило к снижению зарядовых эффектов и исключению разрушения образца, а диаметр электронного зонда оставался небольшим, что способствовало сохранению высокого разрешения; на поверхность скола наносили металлическую пленку платины методом магнетронного напыления.

При напылении платины задавали следующие параметры: электрический ток 30 мкА, время напыления 20 с, расстояние от мишени до образца 40 см, давление 5 Па. При данных условиях получали пленку платины толщиной около 5 нм. С целью исключения артефактов, связанных с нанесением на поверхность скола слоя платины, проводили предварительные эксперименты по нанесению платины в тех же условиях на монокристаллы кремния. Размер частиц платины на гранях монокристалла в заданном режиме напыления составил 4–5 нм.

Увеличение температуры образца при сканировании, оцененное по формуле Кастена [13], не превышало 10 °С. Исследовали области размером от 5,0×4,5 мм до 50×45 мкм при кратностях увеличения до 500000.

Исследования триботехнических характеристик проводили на универсальном трибометре UMT-3 (Universal Material Tester компании CETR, California, USA). Измеряли временную зависимость коэффициента трения и линейный размер образца при нагрузке 5 МПа и линейной скорости скольжения образца относительно диска 1 м/сек. До и после испытания образец взвешивали для определения массового износа. Испытания образцов в режиме палец–диск проводили при сухом (без смазки) трении по металлу. В качестве контртела использовали диск (440-C Stainless Steel) с твердостью  $RW_c = 58$  и  $Ra = 0,1–0,2$ . Образцы вытачивали в виде цилиндров диаметром 6 и высотой 15 мм из блочных исходных промышленных композиций.

Исследование физико-механических характеристик композитов ПТФЭ/КНТ проводили на универсальной испытательной машине «Инстрон 3365». Регистрацию величин нагрузки и деформации и расчет измеряемых параметров осуществляли в непрерывном автоматическом режиме с выводом на дисплей. Для исследования деформационных кривых при циклическом нагружении изготавливали цилиндрические образцы диаметром 10 и высотой 15 мм. Технические характеристики производимых измерений: максимальная и минимальная нагрузки в цикле составляли соответственно 25,0 и 0,1 МПа при скорости нагружения/разгрузки 5 МПа/мин; определение модуля упругости на сжатие проводили в соответствии с

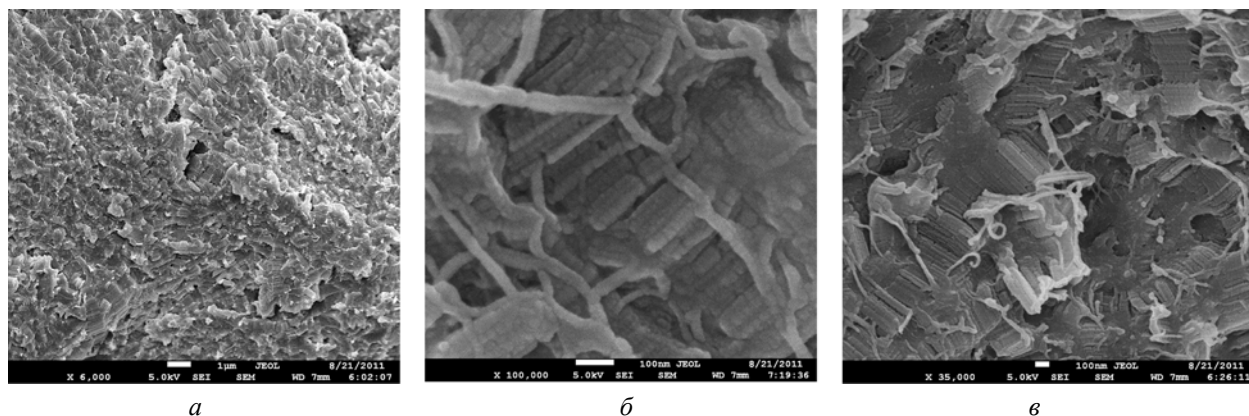


Рис. 1. РЭМ изображения скола исходного ненаполненного образца ПТФЭ

ГОСТ 9550-81; геометрические размеры образцов перед испытанием измеряли микрометром МК С 25 с дискретностью показаний 1 мкм и пределом допускаемой погрешности 4 мкм; нагружение образцов осуществляли до 1 %-ной относительной деформации.

**Результаты и их обсуждение.**

Была изучена надмолекулярная структура исходного ненаполненного ПТФЭ. На рис. 1 представлены типичные РЭМ-изображения поверхностей сколов исходного ПТФЭ. Как видно из рис. 1а, при небольшом увеличении поверхность скола является рыхлой, имеются поры микронного масштаба. Дальнейшее увеличение (рис. 1б, в) выявляет упорядоченные структуры в виде лентообразных кристаллических структур (полосок) шириной 100–300 нм. Увеличение ( $\times 100000$ , рис. 1в) показывает тонкую

структуру полосок: они состоят из упорядоченно уложенных нанотрубок, кроме того, имеют место одиночные нанотрубки. На рис. 2 показаны РЭМ-изображения КНТ, использованных при синтезе ПТФЭ/КНТ. При небольших увеличениях видно, что имеются как отдельные нанотрубки, так и агломераты нанотрубок в виде клубков. Нанотрубки полые, о чем свидетельствует их прозрачность на РЭМ-изображении. Размер поперечного сечения варьируется в диапазоне 7–20 нм (рис. 2в).

На рис. 3 представлены микро- и наноструктура композита ПТФЭ/КНТ (1 %). При малых увеличениях видно, что нанотрубки хаотично разбросаны по поверхности скола нанокомпозита, причем сохранились как отдельные нанотрубки, так и агломераты в виде клубков (рис. 3а, б). Как и в случае ненаполненного ПТФЭ поверхность скола полимерной

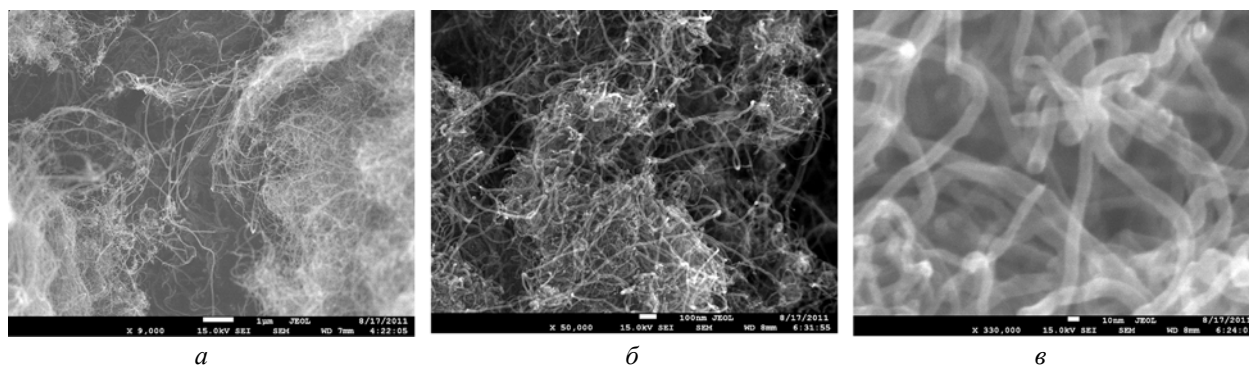


Рис. 2. РЭМ изображение карбоновых нанотрубок

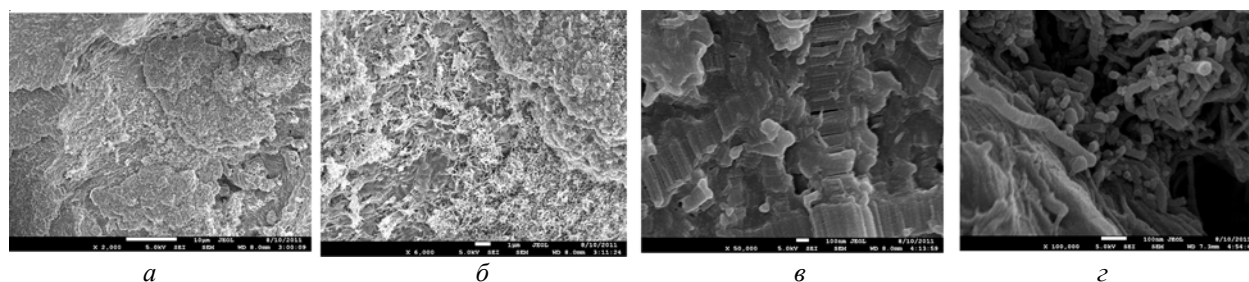


Рис. 3. РЭМ изображение скола композита ПТФЭ+1%КНТ

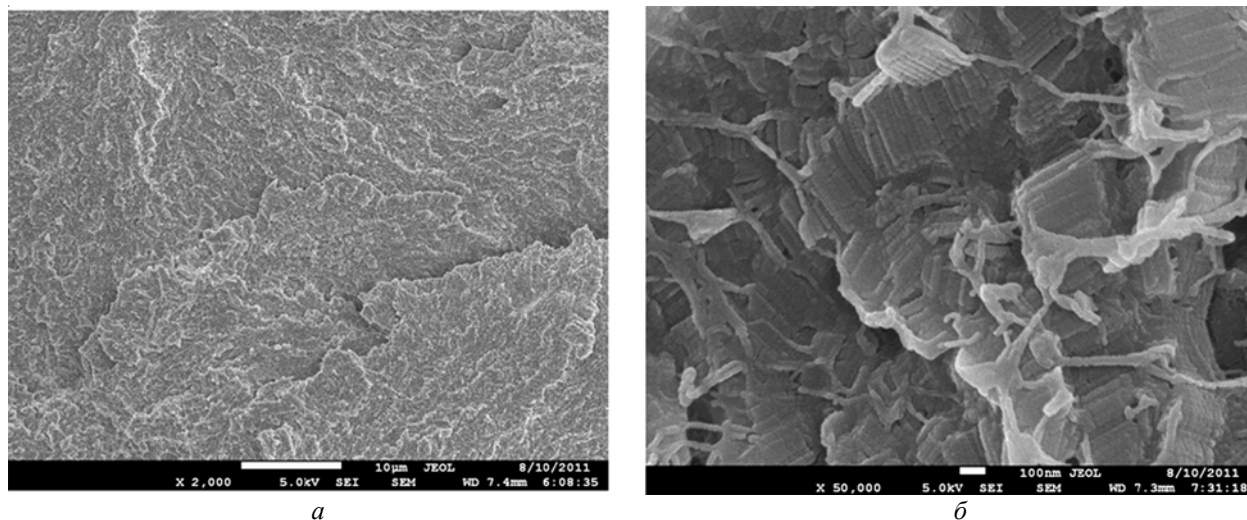


Рис. 4. РЭМ изображение скола композита ПТФЭ+2,5%КНТ

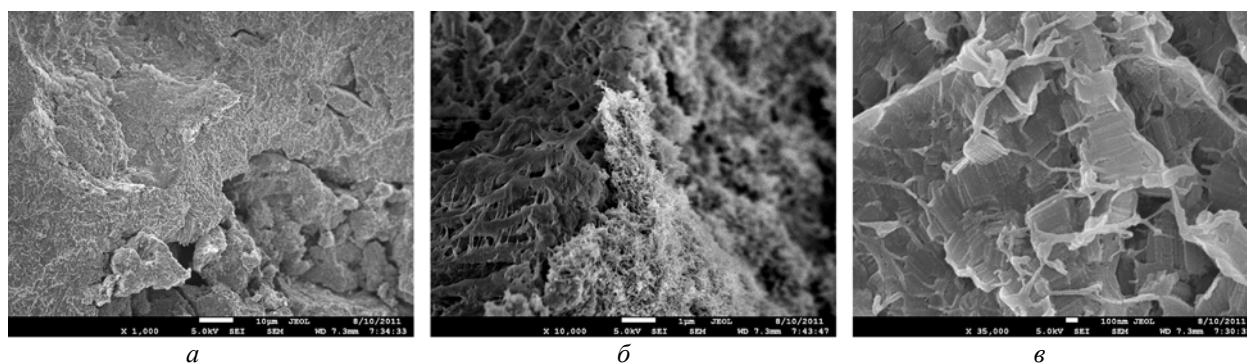


Рис. 5. РЭМ изображение скола композита ПТФЭ+5%КНТ

матрицы является рыхлой, пористой. Дальнейшее увеличение выявляет идентичность микро- и наноструктуры полимерной матрицы (рис. 3в) и ненаполненного ПТФЭ (рис. 1).

Кроме того, отсутствует переходный слой между наполнителем и полимерной матрицей, это хорошо показано при увеличении  $\times 100\,000$  (рис. 3г). Из рисунка также следует, что адгезия между нанотрубками и полимером плохая, другие – нет. Увеличение концентрации КНТ до 2,5 % (рис. 4) не приводит к существенным изменениям надмолекулярной структуры исходных нанокомпозитов относительно ненаполненного ПТФЭ (рис. 1) и ПТФЭ+1%КНТ (рис. 3).

Увеличение концентрации КНТ до 5 % (рис. 5) не

приводит к существенным изменениям надмолекулярной структуры исходных нанокомпозитов относительно ПТФЭ+2,5%КНТ за исключением появления макроскопических агломератов из не смоченных спрессованных нанотрубок (рис. 5а). Можно сделать предположение, что дальнейшее увеличение концентрации КНТ нецелесообразно. При концентрациях наполнителя 5 % и более, на поверхностях сколов образуются макроагломераты из смоченных полимером нанотрубок, которые не являются центрами сферолитов (рис. 1а, б).

Результаты исследований физико-механических и триботехнических свойств нанокомпозитов ПТФЭ/КНТ с содержанием КНТ 1,0; 2,5 и 5,0 % приведены в таблице.

Таблица. Результаты исследований свойств образцов нанокомпозитов на основе ПТФЭ и КНТ

КНТ, %	Модуль упругости ( $E$ ), МПа	Циклическое нагружение		Режим «палец-диск»	
		Суммарная деформация ( $\varepsilon_{\Sigma}$ ), %	Обратимая часть деформации ( $\varepsilon_{обр}$ ), %	Коэффициент трения образца ( $k$ )	Интенсивность линейного износа образца ( $L_l$ ), мкм/км
0	450	25–30		0,2700	4608
1,0	465	21,07	3,90	0,1397	792,8
2,5	461	20,15	3,98	0,0811	264,5
5,0	496	19,44	4,25	0,1125	70,8

Как видно из данных таблицы, модуль упругости при сжатии ( $E$ ) для всех композиций ПТФЭ/КНТ растет. Существенной зависимости  $E$  от процентного содержания КНТ не наблюдается (модуль упругости для различного процентного содержания КНТ отличается менее чем на 10 %). Увеличение модуля упругости составляет 2–10 % от величины модуля упругости исходного образца.

Суммарная деформация  $\varepsilon_x$ , % характеризуется практически монотонным убыванием для всех композиций от процентного содержания КНТ. Существенной зависимости  $\varepsilon_x$  от процентного содержания КНТ не наблюдается ( $\varepsilon_x$  для различного процентного содержания КНТ отличается менее чем на 2–3 %).

Обратимая часть деформации для композиций с 1,0 и 2,5 %-ным содержанием КНТ остается примерно одинаковой. Для композиции с 5,0 % КНТ обратимая часть деформации увеличивается на 6,8 %.

Имеет место существенная зависимость коэффициента трения от процентного содержания КНТ. Причём динамика изменений коэффициента трения для образцов с различным процентным содержанием КНТ

существенно отличается. Коэффициент трения для образцов с различным процентным содержанием КНТ отличается более чем на 70 %.

Интенсивность линейного износа для всех композиций ПТФЭ/КНТ уменьшается с содержанием 1,0; 2,5 и 5,0 % КНТ приблизительно в 6, 17 и 65 раз от исходного значения соответственно.

#### Выводы.

В результате проведенной работы установлено, что добавка КНТ приводит к изменению морфологии нанокомпозитов. В исходных образцах морфология характеризуется пористостью, наличием поликристаллических фибриллярных ламелей, а также хорошо различимой методом РЭМ рыхлостью упаковки элементов структуры, адгезия наполнителей с матрицей невысока, переходный слой слабо выражен. После добавки КНТ интенсивность линейного износа для нанокомпозитов уменьшается.

Работа поддержана грантом Министерства образования и науки РФ 02.523.12.3024 и Проектом 14.740.11.0163.

## Литература

1. Iijima S. // Nature. - 1991. - V. 354. - P. 56.
2. Елецкий А.В. // Успехи физических наук. - 2007. - 177, №3. - С. 233.
3. Briscoe B.J., Steward M.D. // Wear. - 1977. - 42, N1. - P. 99.
4. Yoshiyuki Show and Hironori Itabashi // Diamond and Related Materials. - 2008. - 17, Issues 4-5. - P. 602.
5. Yoshiyuki Show, Kenta Takahashi // J. of Power Sources. - 2009. - V. 190. - P. 322.
6. Лихторович С.П., Нищенко М.М., Галстян И.Е., Руденко Э.М., Коротаи И.В., Ржешевская О.И., Приходько Г.П., Гаврилюк Н.А. // Металлофизика и новейшие технологии. - 2010. - 32, № 4. - С. 475.
7. Галстян И. Е., Нищенко М. М., Трачевский В. В., Зимица С. В., Приходько Г. П. // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. - 2008. - 6, № 3. - С. 931.
8. Коротаи И. В., Руденко Е. М., Приходько Г. П., Никифоров Ю. М. Ржешевська О. И. // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. - 2009. - 7, № 3. - С. 777.
9. Eun Joo Park, Sanghyun Hong, Dong Wha Park and Sang Eun Shim // Colloid & Polymer Sci. - 2010. - 288, N. 1. - P. 47.
10. Семенов Ю.И., Алексеева Т.А., Пятковский М.Л., Приходько Г.П., Гаврилюк Н.А., Картель Н.Т., Грабовский Ю.Е., Горчев В. Ф., Чунихин А. Ю. // Матер. конф. "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов" ICHMS 2009 (25 - 31 августа 2009 Ялта - Украина). - С. 784.
11. Семенов Ю.И., Мележик А.В., Приходько Г.П., и др. Синтез, структура, физико-химические свойства наноуглеродных материалов// В кн.: Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. т.2 / Под ред. А.П.Шпака, П.П. Горбика.-Киев: Наук. думка, 2007. - С. 116-158.
12. Рогачев А. А., Ярмоленко М. А., Рогачев А. В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2010. - № 10. - С. 39.
13. Castaing R, Guinier A. // Adv. Electronics Phys. - 1960. - V. 13. - P. 317-386.

Поступила в редакцию 3 мая 2012 г.

## Морфологія і триботехнічні характеристики полімерних нанокомпозитів на основі високомолекулярного політетрафторетилену та вуглецевих нанотрубок

Н.В. Садовська<sup>1</sup>, Ю.Е. Сахно<sup>2</sup>, М.С. Самохин<sup>1</sup>, О.М. Конова<sup>1</sup>, С.Т. Сычкова<sup>2</sup>, Т.В. Сахно<sup>2</sup>, С.А. Хатипов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НДФХІ ім. Л.Я. Карпова

3-1/12, пров. Обуха, Москва, 105064, Росія

<sup>2</sup>Полтавський університет економіки і торгівлі

3, вул. Коваля, Полтава, 36014, Україна

*Методами високороздільної растрової електронної мікроскопії (РЕМ) встановлено, що добавка карбонових нанотрубок (КНТ) до ПТФЕ приводить до зміни морфології: пористості, наявності полікристалічних фібрилярних ламелей, рихлості упаковки елементів структури, адгезія наповнювачів з матрицею невисока, перехідний шар слабо виражений. Коефіцієнт тертя для зразків з різним відсотковим вмістом КНТ відрізняється більш ніж на 70 %. Інтенсивність лінійного зношування для всіх композитів ПТФЕ/КНТ зменшується із вмістом 1,0; 2,5 і 5,0 % КНТ приблизно в 6, 17 і 65 разів від початкового значення відповідно.*

**Ключові слова:** політетрафторетен, РЕМ, композит, карбонова нанотрубка, морфологія.

## Morphology and tribological properties of the polymeric nanocomposites on basis of high molecular polytetrafluoroethylene and carbon nanotube

N.V. Sadovskaya<sup>1</sup>, Yu.E. Sakhno<sup>2</sup>, M.S. Samokhin<sup>1</sup>, E.M. Konova<sup>1</sup>, S.T. Sychkova<sup>2</sup>, T.V. Sakhno<sup>2</sup>, S.A. Khatipov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Karpov Institute of Physical Chemistry

3-1/12, Obukha str., Moscow, 105064, Russia

<sup>2</sup>Poltava University of Economics and Trade

3, Koval str., Poltava, 36014, Ukraine

*By the methods of high-resolution raster electronic microscopy (SEM), it is set that addition of carbon nanotubes (CNTs) to PTFE causes a change morphology: porosity, presence of polycrystalline fibrillar lamellas, friability of packing of elements of structure, adhesion of filler, with a matrix is low, a transitional layer is poorly expressed. Coefficient of friction for samples with a different percentage CNTs differs more than on 70%. Intensity of the linear wear down diminishes for all of composites of PTFE/CNT with content 1,0; 2,5 and 5,0 % CNT in ~ 6, 17 and 65 times from an initial value accordingly.*

**Keywords:** polytetrafluoroetene, SEM, composite, Carbon nanotubes (CNTs), morphology.