

**ВЛИЯНИЕ ТРЕНИЯ НА СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА
И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ
НАПОЛНИТЕЛЕМ Al–Cu–Fe**

© 2020 г. Е. А. Головкова^{1,*}, А. А. Теплов¹, **М. Б. Цетлин¹**, С. А. Тихомиров¹, С. И. Белоусов¹

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: eagolovkova@gmail.com

Поступила в редакцию 15.07.2019 г.

После доработки 15.07.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

Проведены рентгенодифракционные исследования образцов композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и политетрафторэтилена с квазикристаллическим наполнителем Al–Cu–Fe. Образцы с различным содержанием наполнителя подвергались воздействию трения. По результатам рентгенодифракционного исследования определялось изменение степени кристалличности полимерной матрицы. Сравнение дифрактограмм, измеренных методом симметричной съемки и при скользящем падении пучка, показало различие в структуре поверхностных слоев и объема образца.

DOI: 10.31857/S0023476120040098

ВВЕДЕНИЕ

Преимуществами полимерных материалов разного назначения являются высокая химическая стойкость, низкий удельный вес, хорошие прочностные характеристики и низкая стоимость.

Чтобы улучшить функциональные характеристики полимеров, изготавливают композиты из полимерных матриц и специальных добавок. Для триботехнических применений в качестве матриц широко используются такие полимеры, как сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), имеющий очень высокую износостойкость и достаточно низкий коэффициент трения, и политетрафторэтилен (ПТФЭ) с очень низким коэффициентом трения. В качестве наполнителей перспективным представляется применение материалов, сочетающих в себе высокие твердость и прочность с малыми коэффициентами трения, что позволяет увеличить износостойкость композита по сравнению с полимером, не сильно повышая коэффициент трения. Недавно открытые сплавы с квазикристаллической структурой [1] обладают именно таким сочетанием свойств и в ряде работ [2–11] исследуются в качестве наполнителей для полимерных матриц. В [2, 3] отмечалось, что композиты на основе СВМПЭ и квазикристалла Al–Cu–Fe (QC) обеспечивают меньший абразивный износ контртела, чем другие

наполнители. В [11] наблюдалось повышение износостойкости полиэтилена низкой плотности на 57% при его наполнении QC.

Высокая хрупкость является недостатком при применении QC в виде отдельных массивных изделий и дает положительный эффект в триботехнических применениях его в качестве дисперсного наполнителя, так как при трении значительная доля его частиц разрушается и измельчается до суб- и наномикронных размеров, усиливая эффект дисперсности. В [10] показано, что введение в ПТФЭ квазикристаллического наполнителя Al–Cu–Fe в оптимальной концентрации повышает износостойкость композитных образцов в 3000 раз по сравнению с ненаполненным ПТФЭ, причем коэффициент трения увеличивается незначительно. Повышение износостойкости связывалось с образованием на поверхности трения тонкой корки (толщиной 0.5–1 мкм), обнаруженной методами растровой электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионным анализом и содержащей квазикристаллические частицы размером 0.2–0.3 мкм [10].

Измельчение частиц наполнителя и модификация поверхности являются проявлениями совокупности сложных процессов, идущих в приповерхностных слоях и связанных с сильными энергетическими воздействиями, испытываемы-

ми трущимися телами. Энергия может выделяться, например, в виде локальных температурных всплесков. Они могут достигать нескольких сотен градусов Цельсия в контакте частиц наполнителя с контртелом и приводить к инициированию трибохимических и трибохимических процессов. Расчет тепловых процессов [12], основанный на результатах измерения температур на поверхности ПТФЭ, наполненного волокнами алюмосиликатов кальция, с диском из высокоуглеродистой стали, привел к заключению, что температура в точке контакта волокон с диском достигала $\sim 1000^\circ\text{C}$, в то время как измеренная температура контакта образцов композита с диском была меньше 120°C . Это может значительно изменить структуру, состав и физико-химические свойства как приповерхностных слоев трущихся материалов, так и их структуру в более глубоких слоях.

Целью настоящей работы является исследование структурных изменений, происходящих под действием трения, в приповерхностных слоях композитов на основе ПТФЭ и СВМПЭ с квазикристаллом. Структура изучалась методом рентгеновской дифракции (РД) как при симметричной съемке, так и при скользящем пучке. Сопоставление результатов проведенного исследования позволяет получить информацию о структуре полимерной матрицы в слоях, находящихся на разном расстоянии от поверхности. Количественным параметром структуры служила степень кристалличности полимерной матрицы (далее – степень кристалличности) в зондируемых слоях, толщина которых определяется глубиной проникновения рентгеновского излучения. Сравнение также проводилось со степенью кристалличности, полученной методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), характеризующей структуру в объеме композита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика приготовления образцов композитов СВМПЭ и ПТФЭ с квазикристаллическим наполнителем подробно описана в [8] и [10] соответственно. Основными операциями были смешение порошков полимера и квазикристалла в двухшнековом смесителе, прессовка и цикл высокотемпературной обработки. В случае СВМПЭ прессовку проводили при температуре 180°C , затем образцы охлаждали без снятия давления в течение 30 мин. В случае ПТФЭ прессовку проводили при комнатной температуре, затем прессформу с образцом помещали в печь и выдерживали при 375°C в течение 13 ч с последующим охлаждением со скоростью $6^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для рентгеновских исследований вырезали пластинки толщиной 2 мм площадью 1 см^2 . Были получены образцы композитов ПТФЭ с 0, 1, 2, 4, 8, 16 и 32 об. % QC и СВМПЭ с 0, 0,1, 1 и 10 об. % QC.

Воздействие трением осуществляли при нагрузке $\sim 20\text{ Н}$ и линейной скорости $\sim 4\text{ м/с}$. С ростом концентрации квазикристалла время воздействия увеличивали от 10 мин для чистого ПТФЭ до 30 мин для композита ПТФЭ/QC с 32 об. % наполнителя, а для композитов СВМПЭ/QC оно составляло 30 мин при всех концентрациях.

Рентгенодифракционные исследования (РДИ) структуры проводили на установке Rigaku Smart-lab с вращающимся медным анодом методами симметричной съемки ($\theta-2\theta$) и скользящего пучка (угол падения 3°) с шагом 0.05° . Величину степени кристалличности определяли как отношение интегральных интенсивностей кристаллических пиков полимера (одного самого сильного в ПТФЭ в композитах ПТФЭ/QC и суммы всех кристаллических пиков в СВМПЭ в композитах СВМПЭ/QC) к сумме интегральных интенсивностей, включающей в себя кристаллические пики и аморфное гало. Пики и аморфное гало были описаны функциями Войта с помощью программы Fituk 1.3.1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведена типичная дифрактограмма, полученная для одного из исследованных композитов ПТФЭ/QC. Отмеченные пики соответствуют полимерной матрице и квазикристаллическому наполнителю. Аналогичная дифрактограмма для одного из композитов СВМПЭ/QC приведена на рис. 1б.

Исследование воздействия трения на степень кристалличности полимерной матрицы в композитах ПТФЭ/QC. Степень кристалличности α в композитах ПТФЭ/QC определяли по отношению интегральных интенсивностей самого сильного кристаллического пика ПТФЭ при $2\theta = 22^\circ$ к сумме интегральных интенсивностей этого пика и аморфного гало в области $15^\circ-29^\circ$.

На рис. 2 представлены зависимости степени кристалличности образцов композитов ПТФЭ/QC от концентрации квазикристаллического наполнителя $\alpha(c)$ для образцов, не подвергавшихся воздействию трением. Зависимость $\alpha_{sym}(c)$ получена при симметричной съемке, $\alpha_{gr}(c)$ – при съемке под скользящим пучком, зависимость $\alpha_{DSC}(c)$ – методом ДСК [10]. В то время как α_{DSC} при $c \geq 2$ об. % слабо зависит от c , α_{sym} и α_{gr} заметно снижаются с увеличением c , начиная от значений $c \sim 16$ об. %.

Вероятно, эти результаты можно объяснить слабым влиянием наполнителя на степень кристалличности в объеме образца и наличием вблизи поверхности композита слоя толщиной $\sim 10\text{ мкм}$ с уменьшенной в силу технологии приготовления степенью кристалличности. Глубина проникновения рентгеновского излучения уменьшается при

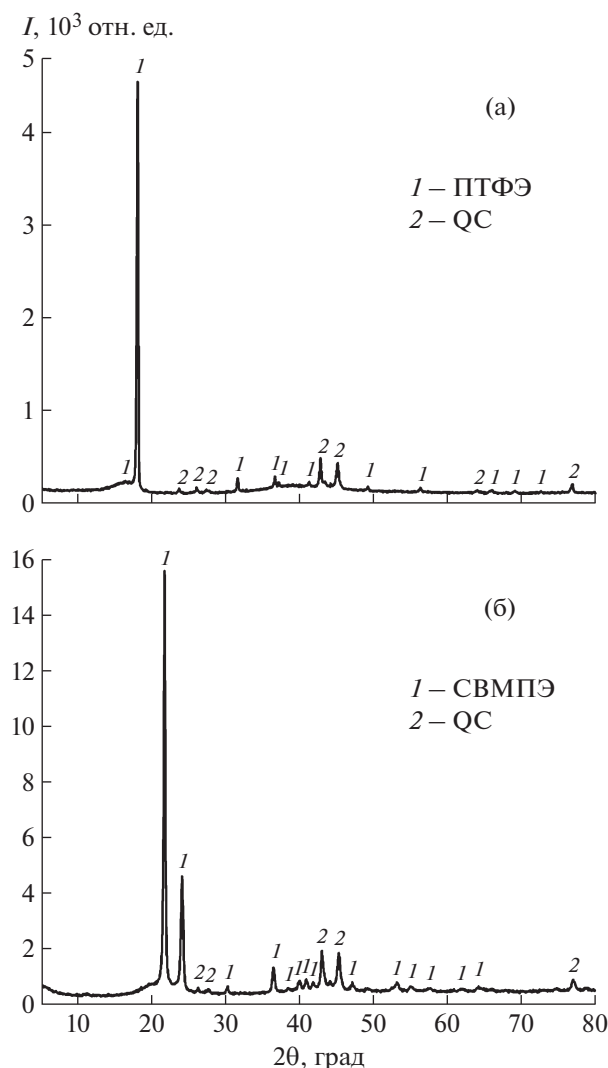


Рис. 1. Дифрактограммы при симметричной съемке образцов композита ПТФЭ/ QC с 32 об. % квазикристалла (а) и СВМПЭ/ QC с 1 об. % квазикристалла (б).

увеличении концентрации квазикристаллического наполнителя и, как показывает оценочный расчет, становится равной ~ 10 мкм при $c \sim 16\%$ для скользящего падения и при $c \sim 32\%$ для симметричной съемки. Из-за уменьшения глубины проникновения рентгеновского излучения вклад поверхностных слоев возрастает с увеличением c , и степень кристалличности, определяемая по дифрактограммам, уменьшается.

Заметная на всех трех кривых концентрационной зависимости тенденция к возрастанию степени кристалличности в начальной области концентраций наполнителя (от 0 до ~ 2 об. %) может объясняться тем, что на поверхности частиц наполнителя имеются активные центры, играющие роль зародышей кристаллической фазы.

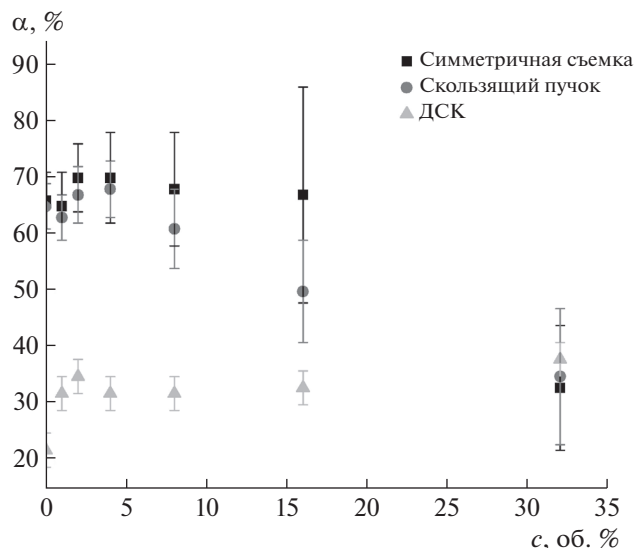


Рис. 2. Зависимость степени кристалличности α образцов композитов ПТФЭ/ QC от концентрации c квазикристаллического наполнителя по дифрактограммам, полученным при симметричной съемке α_{sym} , съемке под скользящим пучком α_{gr} и α_{DSC} по данным ДСК [9].

Обращает на себя внимание расхождение между значениями степени кристалличности, полученными РД-методом и методом ДСК.

Степень кристалличности α_{DSC} определяется как соотношение $\Delta H_f / \Delta H_{f100\%}$, где ΔH_f – теплота плавления полимерной матрицы, а $\Delta H_{f100\%}$ – теплота плавления (Дж/г) полностью кристаллического полимера, полученная тем или иным экстраполяционным методом. При расчетах α_{DSC} в ПТФЭ и композитах ПТФЭ/ QC [10] теплота плавления $\Delta H_{f100\%}$ была принята равной 68.5 Дж/г [13], однако в литературе приводятся и другие значения: 93 Дж/г [14], 57–84 Дж/г (ссылки в [14]), 104 Дж/г [15]. Такой разброс данных свидетельствует о сильном влиянии на теплоту плавления способа приготовления и молекулярного веса ПТФЭ. По-видимому, при наличии наполнителя при анализе данных ДСК основное внимание надо обращать на изменение степени кристалличности, а не на ее абсолютную величину.

Влияние трения на степень кристалличности композитов ПТФЭ/ QC при различной концентрации квазикристаллического наполнителя по результатам симметричной съемки представлено на рис. 3а, а по результатам съемки под скользящим пучком – на рис. 3б.

Рисунок 3 показывает, что под воздействием трения при малых концентрациях QC степень кристалличности α понижается, а при концентрации $\alpha = 32$ об. % – повышается. Эти факты можно объяснить, предположив, что существуют

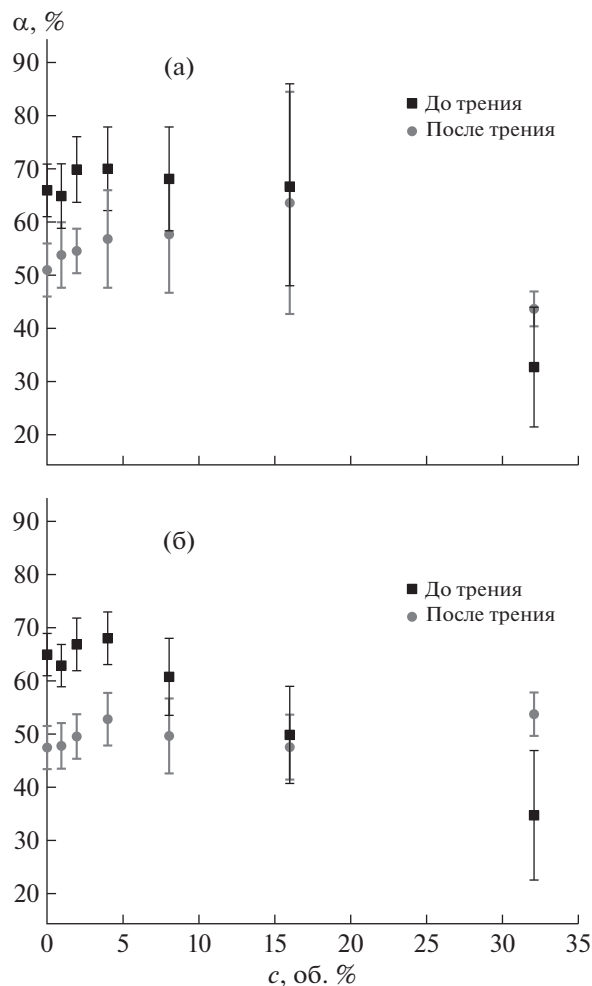


Рис. 3. Зависимость степени кристалличности α образцов композитов ПТФЭ/ЭС от концентрации c квазикристаллического наполнителя: а – при симметричной съемке до и после трения; б – при съемке под скользящим пучком до и после трения.

два разнонаправленных механизма влияния трения на структуру полимерной матрицы: один влияет на приповерхностный слой ~ 10 мкм, а другой – на более толстый слой. В последнем α может уменьшаться, например, из-за неравномерного кратковременного местного нагрева, а в более узком поверхностном слое с изначально низкой α степень кристалличности может увеличиваться, например, из-за ориентационного воздействия трения на полимерные цепи.

Исследование воздействия трения на степень кристалличности полимерной матрицы в композитах СВМПЭ/ЭС. Степень кристалличности α в композитах СВМПЭ/ЭС определяли по отношению интегральных интенсивностей самых сильных кристаллических пиков СВМПЭ при $2\theta = 21.4^\circ$ и $2\theta = 23.7^\circ$ к сумме интегральных интенсивностей этих пиков и аморфного гало в области 15° – 29° .

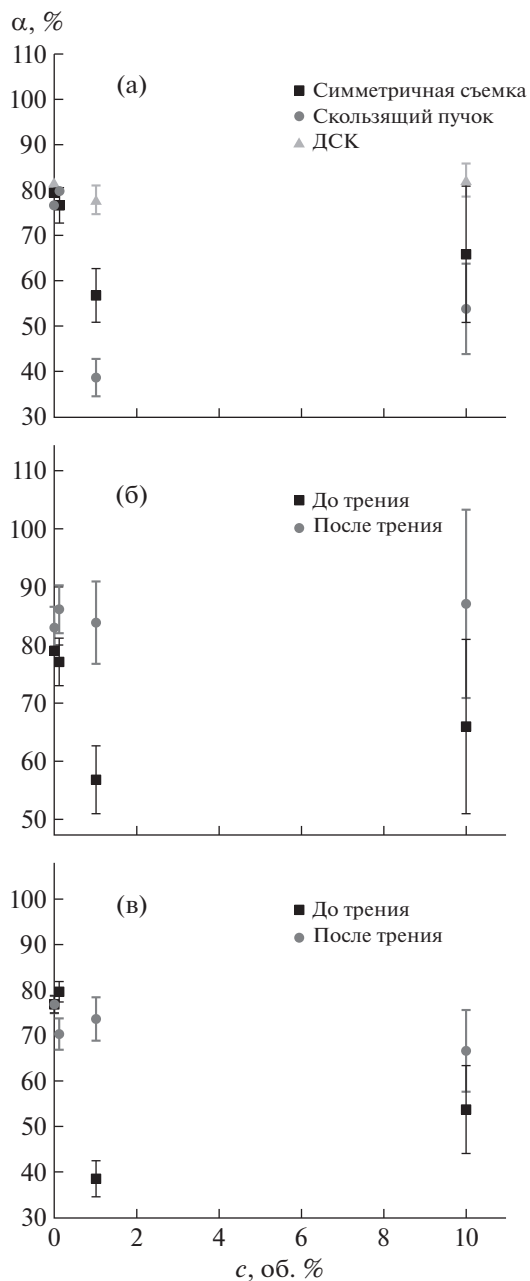


Рис. 4. Зависимость степени кристалличности α образцов композитов СВМПЭ/ЭС от концентрации квазикристаллического наполнителя по дифрактограммам: а – без воздействия трения при симметричной съемке, съемке под скользящим пучком и по данным ДСК [8]; б – при симметричной съемке до и после трения; в – при съемке под скользящим пучком до и после трения.

Зависимость степени кристалличности образцов композитов СВМПЭ/ЭС, не подвергавшихся испытанию на трение, от концентрации квазикристаллического наполнителя представлена на рис. 4а.

Отметим, что в случае СВМПЭ степень кристалличности по данным ДСК практически сов-

падает со степенью кристалличности, полученной при РДИ.

Видно, что в образцах композитов СВМПЭ/ЭС, не подвергавшихся воздействию трения, степень кристалличности меньше при скользящем пучке, что так же, как и в случае ПТФЭ/ЭС, свидетельствует о наличии приповерхностного слоя с пониженной степенью кристалличности. Вклад этого слоя в общую степень кристалличности образца уменьшается с увеличением глубины проникновения рентгеновского излучения при симметричной съемке по сравнению со съемкой скользящим пучком, чем и объясняется взаимное расположение кривых концентрационных зависимостей на рис. 4а. Как и в случае композитов ПТФЭ/ЭС, при концентрациях ЭС ~ 1% наблюдается особенность в зависимости $\alpha(c)$, причем в отличие от случая ПТФЭ для СВМПЭ характерно уменьшение α . Возможно, это связано с различным действием частиц наполнителя на процесс кристаллизации в этих двух полимерах.

Зависимости $\alpha(c)$ в композитах СВМПЭ/ЭС до и после трения приведены при симметричной съемке на рис. 4б, а при скользящем пучке – на рис. 4в. Видно, что под воздействием трения степень кристалличности увеличивается как при симметричной съемке, так и при скользящем пучке, причем в последнем случае эффект больше. Это может объясняться тем, что в отличие от ПТФЭ СВМПЭ имеет значительно более низкую температуру плавления. Происходит рекристаллизация полимера под влиянием тепла, распространяющегося от трущейся поверхности в глубину образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлены два различных механизма влияния трения на степень кристалличности полимерной матрицы композитных образцов ПТФЭ с квазикристаллическим наполнителем: один механизм повышает кристалличность в тонком ~10 мкм приповерхностном слое, предположительно, из-за ориентационного действия трения на полимерные цепи, а другой, наоборот, понижает ее в слое значительно большей толщины, вероятно, из-за кратковременного местного нагрева в процессе трения.

В отличие от ПТФЭ-композитов на образцах на основе СВМПЭ наблюдается тенденция к повышению степени кристалличности при воздействии трения во всей области исследованных концентраций и во всем объеме материала, включая поверхностные слои толщиной ~10 мкм. По-видимому, это связано с более низкой температурой плавления СВМПЭ и более сильным влиянием нагрева, возникающего при трении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dubois J.M.* // New Horiz. Quasicrystals [Conf.], World Scientific, Singapore, 1997. P. 208.
2. *Bloom P.D., Baikerikar K.G., Anderegg J.W., Sheares V.V.* // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 360. P. 46.
3. *Bloom P.D., Baikerikar K.G., Anderegg J.W., Sheares V.V.* // Proc. Symp. Mater. Res. Soc. 2001. V. 643. P. K16.3.1.
4. *Liu Y., Bloom P.D., Sheares V.V., Otaigbe J.U.* // Proc. Symp. Mater. Res. Soc. 2002. V. 702. P. 339.
5. *Anderson B.C., Bloom P.D., Baikerikar K.G., Sheares V.V.* // Biomaterials. 2002. V. 8. № 23. P. 1761.
6. *Figueiredo L.R.F., da Silva L.B., dos Passos T.A. et al.* // 22nd Int. Cong. "Mech. Eng. (COBEM 2013) Ribeirão Preto". SP, Brazil, 2013. P. 3685.
7. *Tsetlin M.B., Teplov A.A., Golubev E.K. et al.* // Proc. XII Int. Conf. Nanostructured Materials (NANO 2014), Moscow, Russia. 2014. P. 534.
8. *Tsetlin M.B., Teplov A.A., Belousov S.I. et al.* // J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2015. V. 9. № 5. P. 1077.
9. *Tsetlin M.B., Teplov A.A., Belousov S.I. et al.* // J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2017. V. 11. № 2. P. 315.
10. *Tsetlin M.B., Teplov A.A., Belousov S.I. et al.* // J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2018. V. 12. P. 277.
11. *Uflyand I.E., Drogan E.G., Burlakova V.E. et al.* // Polymer Testing. 2019. V. 74. P. 178.
12. *Tzanakis I., Conte M., Hadfield M., Stolarski T.A.* // Wear. 2013. V. 303. № 1. 2. P. 154.
13. *Привалко В.П.* Справочник по физической химии полимеров. Т. 2. Свойства полимеров в блочном состоянии. Киев: Наукова думка, 1984. 330 с.
14. *Lehnert R.J., Hendra P.J., Everall N., Clayden N.J.* // Polymer. 1997. V. 38. № 7. P. 1521.
15. *Starkweather Jr H.W., Zoller P., Jones G.A., Vega A.J.* // J. Polymer Sci: Polymer Physics Edition. 1982. V. 20. № 4. P. 751.