———— ОБЗОРЫ ———

УДК 54.03

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ДРУГИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕН-ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ AI-Cu-Fe

© 2022 г. А. А. Теплов^{1,*}, С. И. Белоусов¹, Е. А. Головкова¹, С. В. Крашенинников¹, Е. К. Голубев², А. Л. Васильев¹, П. В. Дмитряков¹, А. И. Бузин^{1,2}, С. Н. Малахов¹, Д. Р. Стрельцов^{1,2}

¹Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия ²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия *E-mail: ateplo@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2020 г. После доработки 20.10.2020 г. Принята к публикации 06.11.2020 г.

Актуальной задачей в совершенствовании триботехнических материалов на основе полимеров является снижение коэффициента трения и износа при сохранении достаточно высоких физикомеханических характеристик материала. Настоящий обзор охватывает работы, выполненные в НИЦ "Курчатовский институт" по приготовлению и исследованию трибологических, деформационно-прочностных и теплофизических свойств, структуры и морфологии композитов на основе полимера этилентетрафторэтилена, наполненных квазикристаллическим (QC) порошком Al–Cu–Fe. Эти исследования направлены как на получение и анализ информации в целях углубления понимания процессов, происходящих при трении материалов, так и на поиск перспективных сочетаний материалов в паре матрица–наполнитель. Обосновывается перспективность применения QC Al–Cu–Fe в качестве наполнителя.

DOI: 10.31857/S0023476122020254

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Приготовление композитов

1.1. Приготовление QC-порошков и их диагностика

1.2. Получение композиционных образцов полимер/OC Al-Cu-Fe

2. Методика исследований

- 2.1. Механические свойства
- 2.2. Методика теплофизических измерений

2.3. Растровая электронная микроскопия

- 2.4. Трибологические испытания
- 3. Физико-механические свойства
- 3.1. Композиты СВМПЭ/QC Al-Cu-Fe
- 3.2. Композиты ЭТФЭ/QC Al-Cu-Fe
- 3.3. Композиты ПТФЭ/QC Al-Cu-Fe
- 4. Трибологические свойства
- 4.1. Композиты СВМПЭ/QC Al-Cu-Fe
- 4.2. Композиты ЭТФЭ/ОС Аl-Сu-Fe
- 4.3. Композиты ПТФЭ /QC Al-Cu-Fe

5. Морфология

5.1. РЭМ-изображения сколов образцов композитов СВМПЭ/QC Al-Cu-Fe

5.2. РЭМ-изображения сколов образцов ЭТФЭ

5.3. Изменения морфологии поверхности композитов ПТФЭ/QC Al-Cu-Fe в результате трения

6. Теплофизические свойства и кристалличность полимерной матрицы

7. Рентгенодифракционные исследования кристалличности полимерной матрицы

7.1. Степень кристалличности полимерной матрицы в композитах ПТФЭ/QC Al-Cu-Fe

7.2. Степень кристалличности полимерной матрицы в композитах СВМПЭ/QC Al-Cu-Fe

8. Исследование композитов с наполнителем QC Al–Cu–Fe методами ИК- и КРС-спектроскопии

Заключение

введение

С развитием науки и технологии непрерывно расширяется применение полимеров в качестве конструкционных и функциональных материалов в разных областях человеческой деятельности. Полимеры могут предоставить широкий выбор полезных качеств, таких как прочность, малый вес, гибкость, специфические физические свойства, химическая стойкость, высокие теплои электроизоляционные характеристики, простота переработки в изделия и другие. Создавая композиты, т.е. наполняя полимеры различными добавками, можно усилить те или иные их свойства, не ослабляя или незначительно ослабляя другие.

Для создания антифрикционных композитов в качестве матриц исследуются и находят широкое применение такие полимеры, как сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) и политетрафторэтилен (ПТФЭ) [1–6], обладающие комплексом полезных свойств, в числе которых очень низкий коэффициент трения. СВМПЭ также известен своей высокой износостойкостью.

Актуальным остается вопрос о выборе материалов наполнителя для таких композитов. Твердые прочные наполнители могут повысить износостойкость благодаря тому, что на частицы наполнителя переносится значительная часть нагрузки при трении полимерных композитов. Но для сохранения или уменьшения значения коэффициента трения композита необходимо выбирать наполнители, у которых коэффициент трения также относительно мал и сочетается с высокой твердостью и прочностью. Именно такие наполнители могут повысить существенные для триботехнических применений характеристики композита по сравнению с полимером.

Недавно открытые сплавы с квазикристаллической (**QC**) структурой [7] обладают таким сочетанием свойств и в ряде работ [8–17] исследуются в качестве наполнителей для полимерных матриц.

К числу интересных для применения свойств этих сплавов относятся низкие значения поверхностной энергии, смачиваемости и коэффициента трения [7]. Высокая хрупкость, сохраняющаяся до нескольких сотен градусов Цельсия, препятствует широкому применению квазикристалла в виде компактного материала. Перспективы его применения связывают с полимерными покрытиями и пленками, преципитационным упрочнением сталей и использованием в качестве дисперсного наполнителя в полимерных композиционных материалах [7, 18, 19]. Низкие поверхностная энергия и смачиваемость частиц наполнителя могут играть отрицательную роль в композитах, так как ослабляют адгезию между матрицей и наполнителем. Однако эту трудность можно преодолеть специальными методами активации наполнителей. Высокая хрупкость, которая является недо-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 2 2022

статком при применении QC-сплавов в виде отдельных массивных изделий, при применении в качестве дисперсного наполнителя становится положительным фактором, так как при трении значительная доля его частиц разрушается и измельчается до субмикронных и наноразмеров, усиливая эффект дисперсности [16].

В [8, 9] наполнение полимеров порошком QC сплава Al–Cu–Fe повышало их износостойкость при более низкой абразивности по сравнению с другими наполнителями. В случае матрицы из полиамида-12 значительно снижался и коэффициент трения [10]. В [17] наблюдалось повышение износостойкости полиэтилена низкой плотности на 57% при его наполнении QC Al–Cu–Fe.

В процессе трения приповерхностные слои контактирующих тел подвергаются сильным энергетическим воздействиям, в силу чего их состав и структура могут измениться как в сторону ухудшения, так и улучшения трибологических свойств. В связи с этим в [13-16] исследовали состав и морфологию поверхности композитов СВМПЭ/QC Al-Cu-Fe, этилентетрафторэтилен (ЭТФЭ)/QC Al-Cu-Fe и ПТФЭ/QC Al-Cu-Fe сцелью найти корреляцию с трибологическими свойствами, а в [20, 21] изучили приповерхностные слои СВМПЭ и ПТФЭ с QC-наполнителем методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и исследовали влияние трения на степень кристалличности полимерной матрицы (далее – степень кристалличности). Поскольку механические свойства являются важными характеристиками материала, определяющими возможность его практического использования, были проведены испытания методом статического растяжения и получены такие параметры, как модуль упругости, верхний предел текучести, предел прочности на растяжение и деформация при разрушении.

1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ КОМПОЗИТОВ

1.1. Приготовление QC-порошков и их диагностика

Для приготовления композитов всех составов в качестве наполнителя использовали QC Al₆₅Cu₂₂Fe₁₃, полученный способом, подробно описанным в [22], который размалывали в шаровой планетарной мельнице МП/05 (ООО Техно-Центр, г. Рыбинск). Скорость вращения барабана мельницы 200 об./мин. Фазовый состав исходного материала и порошков, полученных при различных режимах помола, проверяли с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Adavance (Bruker AXS, Германия). Распределение частиц порошка по размерам исследовали с помощью лазерного измерителя размера частиц Analysette 22 microtecplus (Fritch, Германия) и методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Исходный QC Al-Cu-Fe представлял собой порошок грубого помола с размером частиц ~20 мкм. После помола в шаровой планетарной мельнице появилась заметная доля частиц субмикронных размеров, максимум кривой распределения частии по размерам сдвинулся в сторону меньших размеров, средний модальный размер частиц стал равным 6 мкм. При помоле происходило не только измельчение, но и механическая активания наполнителя. Механоактивания является одним из перспективных методов модифицирования дисперсных материалов, существенно изменяющая их физико-химические свойства и, вследствие этого, характер и степень взаимодействия наполнителя с матрицей, что влияет на свойства наполненных ими композитов [23, 24]. Подобная механоактивация успешно применялась для модификации поверхности частиц различных наполнителей полимеров, в том числе в СВМПЭ [25] и ПТФЭ [26].

1.2. Получение композиционных образцов полимер/QC Al—Cu—Fe

В качестве матриц композитов использовали: СВМПЭ марки 21606-000, ЭТФЭ марки Ф-40 (ТУ 301-05-17-89), ПТФЭ марки Ф4ПН.

Процедуру приготовления композитов начинали со смешивания порошка полимера в определенной пропорции с механоактивированным порошком QC Al–Cu–Fe в двухшнековом смесителе при комнатной температуре и скорости вращения шнеков 50 об./мин в течение 10 мин. Полученную смесь порошков матрицы и наполнителя использовали для приготовления композитов.

При приготовлении композитов СВМПЭ/QC Al–Cu–Fe [14] смесь прессовали в гидравлическом прессе при температуре выше температуры плавления СВМПЭ с последующим охлаждением без снятия давления. Условия прессования: температура 180°С, давление 200 кгс/см², скорость охлаждения пластин под давлением 30°С/мин. Заготовки изготавливали в форме дисков диаметром 50 мм и толщиной 2 мм. Были изготовлены образцы композита, содержащего 1, 10, 30 и 50 об. % наполнителя и СВМПЭ без наполнителя.

Для получения композитов ЭТФЭ/QC Al– Cu–Fe [15] смесь порошков матрицы и наполнителя помещали в камеру капиллярного вискозиметра SmartPheo 2000 Cheast, плавили при T = $= 300^{\circ}$ C и продавливали через капилляр длиной 10 мм и диаметром 2 мм. Полученный пруток (стренг) резали на грануляторе HAAKE PolyLab OS. Из гранул композита на термопрессе HAAKE Mini Jet II изготавливали заготовки в виде дисков диметром 25 мм, толщиной 1.5 мм и двусторонние лопатки по стандарту ASTM D 638 тип V с длиной рабочей части 10 мм. Температура формования 340° С, температура формы 200° С, давление впрыска 600 кгс/см², давление постформования 300 кгс/см², время постформования 30 с. Затем пресс-форму охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Были приготовлены образцы композитов с содержанием QC-наполнителя 1, 2, 4 и 8 об. %, а также ненаполненного ЭТФЭ.

В процессе получения композитов ПТФЭ/QC Al–Cu–Fe [16] из смеси порошков при помощи гидравлического ручного пресса изготавливали заготовки – диски диаметром 50 мм, толщиной 2 мм при комнатной температуре и удельном давлении 29.4 \pm 2.4 МПа (300 \pm 25 кгс/см²), выдерживая под давлением в течение 10 мин. Затем пресс-форму с заготовкой помещали в электропечь. Температуру поднимали до 350°C со скоростью 6°C/мин, затем до 375°C со скоростью 6°C/мин. При температуре 375 \pm 5°C образец выдерживали в течение 13 ч, после чего охлаждали до 200°C со скоростью 6°C/мин. Затем печь выключали, и после охлаждения до температуры 50°C образец вынимали из печи.

Из полученных заготовок вырубали образцы необходимых размеров для исследований.

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Механические свойства

Механические испытания на одноосное растяжение проводили с помощью универсальной испытательной машины Instron 5965 по стандарту ASTMD 638 в режиме постоянной скорости движения зажимов (1 мм/мин) при непрерывной фиксации деформации и нагрузки на образце вплоть до разрыва.

2.2. Методика теплофизических измерений

Для определения энтальпии плавления использовали дифференциальный сканирующий калориметр PerkinElmer DSC8500, снабженный механической системой охлаждения Intracooler III. Измерения проводили в потоке азота (скорость потока 20 мл/мин), скорость нагрева 20°С/мин. Для определения термостабильности использовали термогравиметрический анализатор PerkinElmer Pyris 1 TGA. Измерения проводили в динамическом режиме со скоростью нагрева 10°С/мин в потоке азота 100 мл/мин.

2.3. Растровая электронная микроскопия

Исследование морфологии и состава образцов проводили с помощью растровых электронноионных микроскопов Helios 600 и Versa 3D (Thermo Fisher Scientific, США) при ускоряющем на-

Таблица 1. Модуль упругости *E*, верхний предел текучести $\sigma_S = \sigma_B$, относительное удлинение при пределе текучести ε_S и относительное удлинение при разрыве ε_R ненаполненного СВМПЭ и с разной степенью наполнения *c*

с, об. %	<i>Е</i> , МПа	$\sigma_S = \sigma_B,$ M Πa	ε _s , %	ε _{<i>R</i>} , %	
0	490 ± 110	19.1 ± 1.2	23.3 ± 2.2	235 ± 70	
1	422 ± 12	20.5 ± 1.2	21.5 ± 2.6	115 ± 31	
10	714 ± 67	19.3 ± 0.9	22.5 ± 0.4	31 ± 5	
30	700 ± 100	18.3 ± 2.0	11.7 ± 2.0	14 ± 5	
50	768 ± 11	21.8 ± 3	13.3 ± 2.2	13.3 ± 2.2	

пряжении 2–30 кВ, оборудованных системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (**ЭРМ**) (EDAX, США) и детекторами вторичных и обратно рассеянных электронов. В последнем случае более тяжелые частицы наполнителя на изображениях благодаря Z-контрасту выглядят более светлыми и хорошо выделяются на фоне полимерной матрицы. В то же время режим регистрации вторичных электронов позволяет получать изображения с более высоким пространственным разрешением и более отчетливым топографическим контрастом.

Для получения информации о поперечном профиле поверхностного слоя применяли методику травления фокусированным ионным пучком (ФИП): с его помощью вытравливалась лунка с вертикальной стенкой, электронно-микроскопическое изображение которой давало возможность проследить изменение морфологии в приповерхностной области. Для устранения артефактов перед ионным травлением на поверхность образца в камере микроскопа при помощи газоинжекционной системы напыляли пленку платины, финишное травление стенки проводили при малой величине ионного тока.

Материал для исследований методом РЭМ вырезали из образцов, подвергавшихся разрыву при механических испытаниях (из шейки разрыва и неповрежденной части). Перед экспериментом образцы надрезали и раскалывали в жидком азоте. На поверхность скола в большинстве случаев напыляли аморфный углерод, чтобы уменьшить эффект зарядки поверхности при исследованиях в РЭМ. Для получения информации об изменении морфологии и состава поверхности в процессе трения исследовали образцы после трибологических экспериментов. В этом случае на поверхность образца также напыляли аморфный углерод.

2.4. Трибологические испытания

Коэффициент трения измеряли с помощью прибора T-01M (Institute for sustainable technolo-

gies, Poland) для определения коэффициента трения и износостойкости материалов по схеме "штифт-диск", при этом образец в форме диска диаметром 4 мм (в случае CBMПЭ/QC Al-Cu-Fe 5 мм) и толщиной 2 мм (в случае ЭТФЭ/QC Al-Cu-Fe 1.5 мм) прижимали к стальному вращающемуся диску диаметром 70 мм. Диаметр дорожки трения составлял 50 мм, нагрузка 20 H, скорость вращения 300 об./мин. До и после измерений коэффициента трения образец взвешивали, потеря веса служила мерой износа.

3.ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

3.1. Композиты СВМПЭ/QC Al-Cu-Fe

Механические характеристики, полученные в результате испытаний на статическое растяжение, модуль упругости *E*, верхний предел текучести σ_S и предел прочности на растяжение σ_B , относительная деформация при разрушении ε_R сведены в табл. 1.

Характерной особенностью деформационных кривых образцов ненаполненного СВМПЭ и СВМПЭ/QC Al–Cu–Fe с концентрацией QC Al–Cu–Fe c = 1 об. % является пик текучести (при деформации $\varepsilon = \varepsilon_S$), за которым следует плато вынужденной эластичности, заканчивающееся спадом напряжения и разрывом образца. Поскольку с ростом деформации после пика текучести напряжение при всех *с* остается ниже σ_S , предел прочности σ_B (максимальное напряжение) совпадает с σ_S . Все расчеты инженерные, т.е. на исходное сечение образца.

Начиная с c = 10 об. % характер кривых меняется: после максимума напряжение σ не выходит на плато, а после непротяженного участка небольшого снижения круто падает вниз до разрыва. При c = 50 об. % разрыв происходит уже в точке максимума. Величина верхнего предела текучести $\sigma_S = \sigma_B c$ увеличением *c* почти не меняется, относительная деформация ε_S остается приблизительно постоянной при c = 0, 1 и 10 об. % и спадает приблизительно наполовину при c = 30 и 50 об. %, а максимальное удлинение ε_R при разрыве образца сильно сокращается. На рабочей части образцов при испытании на растяжение при малых с образовывалась шейка, при увеличении количества наполнителя длина шейки, остающейся при разрыве образа, уменьшалась, а начиная с 10 об. % шейка не наблюдалась. При увеличении количества наполнителя модуль упругости растет с 490 \pm 110 при c = 0 до 768 \pm 11 МПа при c == 50 об. %. Таким образом, совокупность полученных данных по механическим свойствам композитов СВМПЭ/QC Al-Cu-Fe приводит к выводу, что с увеличением с в области около 10 об. % наполнителя наблюдается переход от пластического течения и вынужденной эластичности к хрупкому разрушению.

3.2. Композиты ЭТФЭ/QC Al-Cu-Fe

На деформационных кривых всех образцов ЭТФЭ и композитов ЭТФЭ/ОС Al-Cu-Fe наблюдается линейный участок упругости, затем плавный переход ко второму линейному участку с меньшим наклоном, продолжаюшемуся почти до точки максимального напряжения, область падения напряжения без выхода на плато, оканчивающаяся разрывом. Предел прочности σ_{R} в этом случае совпадает с пределом текучести σ_s . Во всех испытанных образцах разрыв происходил по дефектам, что приводило к большому разбросу величин, характеризующих механические свойства. Как видно из табл. 2, наполнение ЭТФЭ QC Al-Cu-Fe существенно не изменяет механических характеристик. Особенностями механических свойств композитов ЭТФЭ/ОС Al-Cu-Fe и чистого ЭТФЭ являются высокие значения модуля упругости, 1.4 ГПа, и два линейных участ $κa \sigma(ε)$.

3.3. Композиты ПТФЭ/QC Al-Cu-Fe

На деформационных кривых (рис. 1) образцов ПТФЭ и композитов на его основе с небольшой концентрацией наполнителя. до 8 об. %. наблюдаются четыре участка: (а) линейный участок, по наклону которого определяли модуль упругости, затем (б) отклонение от линейности и (в) участок, близкий к линейному, но с менее крутым наклоном – область вынужденной эластичности, в которой структуры кристаллической части полимера и сегменты цепей в аморфной части переориентируются в направлении растяжения. При дальнейшем растяжении этих образцов наблюдается (г) более крутой подъем (участок деформации ориентированного полимера). Наконец, напряжение достигает максимального значения предела прочности ов, после чего происходит разрыв. На образце с c = 1 об. % слабо проявляется размытый пик текучести. Кривые для образцов с более высоким содержанием наполнителя, $c \ge$ ≥ 16 об. %, отличаются тем, что участки вынужденной эластичности и деформации ориентированного полимера не наблюдаются, а σ_{B} и максимальное относительное удлинение при разрыве \mathcal{E}_{R} (табл. 2) с ростом с быстро падают (от 20-30 МПа и 390–420% при *с* = 0–4 об. % до ~5 МПа и 15% при c = 32 об. % соответственно). Модуль упругости возрастает от ~150 МПа при c = 0 до ~300 МПа при 8 об. %, затем снижается до ~190 МПа при 32 об. %. Во всех испытанных образцах разрыв происходил по дефектам, что увеличивало разброс σ_{R} и ε_{R} . Эволюцию характера деформационных кривых с увеличением с можно трактовать

Таблица 2. Модуль упругости *E*, предел прочности (максимальное напряжение) σ_B и относительное удлинение при разрыве $\varepsilon_R \Im T \Phi \Im$ и ПТ $\Phi \Im$ с разной степенью наполнения *c*

Матрица	с, об. %	Е, МПа	σ _{<i>B</i>} , МПа	ε _{<i>R</i>} , %
ЭТФЭ	0	1370 ± 50	24.1 ± 1.6	7.0 ± 1.6
	1	1450 ± 70	18.5 ± 3.1	4.4 ± 0.8
	2	1440 ± 20	22.9 ± 0.5	7.9 ± 1.0
	4	1300 ± 100	27.3 ± 3.5	16.1 ± 6.3
	8	1400 ± 100	28.3 ± 2.7	8.3 ± 1.5
ПТФЭ	0	145 ± 6	29.5 ± 3.4	390 ± 50
	1	152 ± 3	21.9 ± 1.4	450 ± 30
	2	160 ± 8	22.5 ± 0.7	450 ± 20
	4	166 ± 22	19.2 ± 2.4	420 ± 80
	8	299 ± 18	15.5 ± 0.4	230 ± 30
	16	221 ± 10	10.4 ± 0.4	85 ± 10
	32	185 ± 41	4.7 ± 0.5	15 ± 2

как следствие снижения подвижности макромолекул благодаря их взаимодействию с частицами наполнителя: сначала исчезает участок с деформацией ориентированного полимера, затем сокращается участок вынужденной эластичности. При высоких *с* характер кривых становится типичным для хрупкого разрушения.

Особенностью кривых $\sigma(\varepsilon)$ ненаполненного ПТФЭ и композитов ПТФЭ/ОС Al-Cu-Fe при малом наполнении является наличие участка деформации ориентированного полимера. Хотя переход к хрупкому разрушению при увеличении концентрации наполнителя, начинающийся при c = 10 - 15 об. %, свойственен всем исследованным нами композитам, только в наполненном ПТФЭ при этом падает предел прочности на разрыв. Известно, что в наполненных полимерах большая разница в модулях упругости приводит в процессе деформирования на границе раздела полимернаполнитель к локальным перенапряжениям, способствующим преждевременному образованию магистральных трещин. Это характерно для наполненных систем, в которых размер частиц наполнителя превышает некую критическую величину (как правило, несколько сотен нанометров) [27]. В связи с этим отметим, что из всех исследованных композитов ПТФЭ/QC Al-Cu-Fe имеют наименьшие значения модулей упругости. Также известным является факт преимушественной концентрации введенного наполнителя в аморфных областях полимера, что может затруднить ориентирование макромолекул в этих областях при растяжении и привести к снижению прочности с увеличением содержания наполнителя [28]. Как будет показано ниже при рассмотрении результатов, полученных методом РЭМ, в



Рис. 1. Деформационные кривые образцов ПТФЭ и композитов ПТФЭ/QC Al–Cu–Fe. ПТФЭ без наполнителя (1); композиты ПТФЭ/QC Al–Cu–Fe с содержанием наполнителя: 1 (2), 4 (3), 8 (4), 16 (5) и 32 (6) об. %. Стрелки и буквы в скобках возле кривой 1 обозначают типичные участки деформационных кривых, пояснения даны в тексте.

исследованных композитах преимущественная концентрация наполнителя наблюдается в аморфных областях.

4. ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

4.1. Композиты СВМПЭ/QC Al-Cu-Fe

Особенностью кривых зависимости коэффициента трения f от времени t в композитах СВМПЭ/QC Al-Cu-Fe [14] является скачкообразное повышение f, наблюдаемое при c = 10, 30 и 50 об. % (рис. 2а). Эти скачки можно объяснить выкрашиванием (отслаиванием) ОС-частиц из полимерной матрицы. Выкрашивание усиливается с повышением концентрации наполнителя и приводит к повышению износа и коэффициента трения благодаря абразивному эффекту. Для указанных с в установившемся режиме зарегистрированы значения f = 0.19, 0.19 и 0.20 соответственно, тогда как при c = 0 и 1 об. % они равны 0.14 и 0.12 соответственно. При временах скольжения перед скачками f(t) имеет минимум, которому предшествует участок понижения f(t), хорошо заметный на кривых 1, 2 и 3. Понижение объясняется скорее всего формированием пленки переноса (например, [29]) на стальном контртеле. Значения f_{min} составляют 0.11, 0.07 и 0.11, положение минимумов отвечает временам ~2900, 70-100 и 30-80 с, а скачков (по наибольшей крутизне) -8500, 1300 и 600 с для указанных выше *с* соответственно. Таким образом, выкрашивание наступа-



Рис. 2. Зависимость коэффициента трения *f* от времени трибологического испытания *t*: а – СВМПЭ без наполнителя (*1*); композиты СВМПЭ/QC Al–Cu–Fe с содержанием наполнителя: 1 (*2*), 10 (*3*), 30 (*4*) и 50 (*5*) об. %; 6 – ЭТФЭ без наполнителя (*1*), с наполнителем 4 об. % (*2*); в – ПТФЭ без наполнителя (*1*); композиты ПТФЭ/QC Al–Cu–Fe с содержанием наполнителя: 1 (*2*), 8 (*3*), 16 (*4*) и 32 (*5*) об. %.

ет тем позднее, чем меньше содержание наполнителя. В композите с c = 1 об. % скачка f, связанного с выкрашиванием, не обнаруживается, вероятно, для его наблюдения требуются испытания большей длительности. В СВМПЭ без наполнителя резкого подъема коэффициента трения, естественно, также не наблюдалось.

С выкрашиванием связано, по-видимому, и монотонное увеличение износа с повышением концентрации наполнителя (до 6 раз при c == 50 об. % [14]). Роль выкрашивания QC-частиц из образцов композитов на основе медной матрицы с QC-наполнителем Al-Cu-Fe в процессе трения обсуждалась также в [30]. Понижение f со временем скольжения перед минимумом и низкие значения в минимуме свидетельствуют о потенциальной перспективности композитов СВМПЭ/QC Al-Cu-Fe для трибологических применений, однако сдерживающим фактором в улучшении трибологических свойств этих композитов является выкрашивание частиц наполнителя из полимерной матрицы. Улучшение адгезии QC-наполнителя Al–Cu–Fe с матрицей СВМПЭ может преодолеть этот недостаток.

4.2. Композиты ЭТФЭ/QC Al-Cu-Fe

Характер кривых зависимости коэффициента трения от времени скольжения композитов ЭТФЭ/QC Al-Cu-Fe (рис. 2б) [15] сильно отличается от наблюдавшегося в образцах композитов СВМПЭ/QC Al-Cu-Fe [14]. Отсутствуют участки резкого подъема и, следовательно, эффекта выкрашивания, что было характерно для образцов композитов СВМПЭ/QC Al-Cu-Fe. Это дает основание предположить более высокую адгезию наполнителя к полимерной матрице в композитах $\Im T \Phi \Im / QC$ Al-Cu-Fe [15]. В соответствии с этим в отличие от композитов СВМПЭ/QC Al–Cu–Fe износ снижается с увеличением c (при c = 8 об. % – в 50 раз относительно ненаполненного $\Im T \Phi \Im$). При этом наполнение приводит к понижению коэффициента трения ЭТФЭ вдвое уже при 1 об. % QC Al-Cu-Fe и затем остается на приблизительно постоянном уровне ~0.17 вплоть до 8 об. % [15].

Возможной причиной более высокой адгезии может быть присутствие фтора. Адгезия фторполимерной матрицы к металлу предположительно обусловлена химической связью [31-33]. С учетом данных [34-36] в [15] выдвинуто предположение, что в случае композитов на основе фторполимера и QC Al-Cu-Fe такой связью может быть связь между Al и F. Такое предположение согласуется с экспериментальными результатами [37-40]. Не исключено, что при взаимодействии ЭТФЭ с QC Al-Cu-Fe положительную роль может сыграть тот факт, что последний имеет высокие каталитические свойства, его можно применять для получения водорода методом парового риформингаметанола [41, 42] и диметилового эфира из метанола [43]. Каталитическое влияние

наполнителя может приводить к появлению вблизи поверхности частиц наполнителя активных групп даже в химически инертных полимерах [44, 45]. Активные центры наполнителя могут вступать в химическую связь с этими группами.

4.3. Композиты ПТФЭ/QC Al-Cu-Fe

Так же, как и в композитах СВМПЭ/QC Al– Cu–Fe, в композитах ПТФЭ /QC Al–Cu–Fe на кривых зависимостей коэффициента трения от времени (рис. 2в) наблюдаются участки резкого подъема, однако они наблюдаются в пределах первых четырех минут [16], и в их положении на временной шкале нет регулярной зависимости от степени наполнения. Так что, хотя полностью исключить эффект выкрашивания в данном случае нельзя, и этот вопрос требует более тщательного исследования, скорее их происхождение связано со случайными причинами в процессе приработки.

При увеличении содержания наполнителя коэффициент трения в композитах ПТФЭ/QC Al– Cu–Fe в установившемся режиме (после 2 ч испытания) f_s круто растет при малых *c* от 0.125 при c = 0 до 0.20 при 2 об. % и затем, начиная с c == 4 об. %, продолжает повышаться, принимая значение 0.26 при 32 об. % [16].

Значительно сильнее сказывается наполнение на износостойкости: добавление всего лишь 1 об. % QC Al–Cu–Fe наполнителя снижает износ ПТФЭ в ~70 раз, а 16 об. % – в 2200–3100 раз. Ослабляется этот эффект только при более высоком содержании наполнителя (композит с концентрацией наполнителя 32 об. % превышает износостойкость ненаполненного ПТФЭ уже только в 940 раз).

Таким образом, положительный эффект наполнения полимера QC Al–Cu–Fe в повышении износостойкости ПТФЭ проявляется много сильнее, чем в ЭТФЭ, а в СВМПЭ наполнение вообще приводило к понижению износостойкости. В табл. 3 приведены данные о коэффициенте изнашивания, определенном по формуле:

$$K = V(m/m_0)/(Ps), \tag{1}$$

где V – объем образца, m/m_0 – относительная потеря массы в результате прохождения пути трения *s* при нагрузке *P*.

В некоторых работах, например в [46], в применении к ряду материалов используется термин "ультранизкий износ" по критерию $K < 5 \times$ $\times 10^{-7}$ мм³/(Н м). К таким материалам относятся композиты на основе ПТФЭ, в основном с наноразмерными наполнителями из α -Al₂O₃, а также из графена, углерода и так далее. ПТФЭ, наполненный QC Al–Cu–Fe, также можно отнести к этим материалам.

Возможной причиной высокой износостойкости могла бы быть достаточно сильная адгезия

Матрица	с, об. %								
	0	1	2	4	8	10	16	32	50
СВМПЭ	1	< 0.4				< 0.1			< 0.06
ЭТФЭ	1	8.7	20	22	49				
ПТФЭ	1	67	640	1100	750-1100		2200-3200	940	
$K_{\Pi T \Phi \Im}, 10^{-7} \mathrm{m}^3/\mathrm{Hm}$	4140	62	6.5	3.9	3.8-5.5		1.3-1.9	4.4	

Таблица 3. Приведенная износостойкость К(0)/К(с)

Примечание. *К* – коэффициент изнашиваемости композитов, пропорциональный относительной потере массы в результате трения, *с* – содержание QC-наполнителя. Для ПТФЭ/QC Al–Cu–Fe приводится также *К*.

матрицы и наполнителя. В этом вопросе есть аргументы за и против. За – то, что в зависимости степени кристалличности от концентрации наполнителя при малых с наблюдается максимум, который может быть обусловлен ролью частиц наполнителя как центров кристаллизации [47]. что предполагает достаточно высокую адгезию. Против – то, что согласно [31–33] усилению взаимодействия фторполимера и металла способствует соседство CF₂- и CH₂-групп в молекуле фторполимера, а это условие в исследованных нами композитах выполняется только в ЭТФЭ/QC Al–Cu–Fe. Высокая износостойкость в ПТФЭ/ОС Al-Cu-Fe обусловлена, возможно, и другим фактором — изменением свойств поверхности трения благодаря фрикционному воздействию (появлению твердой и прочной тонкой "корки"), о чем будет говориться в разд. 5.

5. МОРФОЛОГИЯ

5.1. РЭМ-изображения сколов образцов композитов СВМПЭ/QC Al—Cu—Fe

Исследование морфологии поверхности сколов образцов, подвергнутых механическим испытаниям на растяжение, позволяет сделать вывод о том, что вблизи места разрыва в образцах с небольшим содержанием QC Al-Cu-Fe формируется структура ориентированных фибрилл. В некоторых местах видны частицы наполнителя и вызванные ими продольные трещины, которые, по-видимому, не оказывают влияния на разрушение образцов. В образцах, содержащих 30 и 50 об. % QC, ориентированных фибрилл не видно, изображения мест вблизи и вдали от разрыва имеют один и тот же характер, что коррелирует с механическими свойствами и подтверждает вывод о переходе с увеличением содержания наполнителя от пластического течения и вынужленной эластичности к хрупкому разрушению.

5.2. РЭМ-изображения сколов образцов ЭТФЭ

РЭМ-изображения сколов образцов ЭТФЭ без наполнителя и с 4 об. % QC Al–Cu–Fe приведены

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 2 2022

на рис. За и 3б соответственно. На рис. За наблюдается ячеистая структура с характерным размером около 1 мкм и менее, в то время как на рис. Зб видны сферолиты размером 10-20 мкм с четкими границами и упорядоченной структурой полимера, в центре которых находятся частицы наполнителя с отходящими от них фибриллами размером ~400 нм. Сравнивая рис. За и 3б, можно сделать вывод, что введение наполнителя сильно изменяет структуру полимерной матрицы. Повидимому, частицы наполнителя играют роль центров кристаллизации, что говорит в пользу достаточно высокой адгезии матрицы к механоактивированному QC Al–Cu–Fe.

Тем не менее соотношение объемов кристаллической и аморфной фаз меняется несущественно, что следует из данных дифференциально-сканирующей калориметрии (табл. 4). Следовательно, мелкокристаллическая структура образца без наполнителя превращается в композите в сферолитную с частицами наполнителя в центрах сферолитов.

5.3. Изменения морфологии поверхности композитов ПТФЭ/QC Al–Cu–Fe в результате трения

Исследования с помощью РЭМ показали, что поверхность трения гладкая и состоит из полос, содержащих частицы QC Al-Cu-Fe и вытянутых по направлению трения (рис. 4). О наличии ОС Al-Cu-Fe говорят занимающие большую часть поверхности светлые полосы на РЭМ-изображениях, полученных в режиме регистрации обратно рассеянных электронов (рис. 4б), в котором Zконтраст позволяет отличить частицы наполнителя QC Al-Cu-Fe благодаря тяжелым атомам Cu и Fe от более легкой полимерной матрицы. Частицы настолько мелкие и их так много, что они сливаются в полосы. Между полосами имеются темные участки с линейными размерами ~10 мкм, внутри которых расположены светлые "островки" и пятна микронных размеров, что свидетельствует о значительно меньшем присутствии QC Al-Cu-Fe в этих местах. В результате



Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности скола образца: а – ЭТФЭ без наполнителя, б – ЭТФЭ/QC Al–Cu–Fe с 4 об. % наполнителя. Частицы наполнителя в центрах сферолитов. В середине сферолит размером ~20 мкм с частицей наполнителя диаметром ~5 мкм.

исследований поперечного среза, изготовленного с помощью ФИП (рис. 5), установлено, что непосредственно под поверхностью трения образуется слой толщиной 0.3–1 мкм, представляющий собой своеобразную "корку". На изображении различимы частицы, образующие "корку" размером ~0.2 мкм. Состав частиц Al–Cu–Fe подтверждается данными ЭРМ. Эта "корка", по-видимому, и обеспечивает повышение износостойкости композитов по сравнению с ненаполненным ПТФЭ. Под "коркой" концентрация частиц наполнителя заметно меньше.

Похожая картина наблюдается на поверхности трения образца ПТФЭ с 16 об. % наполнителя



Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение поверхности трения композитного образца $\Pi T \Phi \Im + 1$ об. % наполнителя, полученное в режиме регистрации: а – вторичных электронов; б – обратно рассеянных электронов. В последнем случае благодаря Z-контрасту участки поверхности, обогащенные частицами наполнителя QC Al–Cu–Fe, выглядят более светлыми, чем участки полимерной матрицы.

(рис. 6): образуется тонкая, несплошная "корка", состоящая из QC Al-Cu-Fe (границы участков "корки" показаны стрелками А). В этом случае концентрация QC Al-Cu-Fe выше, во многих местах сквозь нее видны частицы наполнителя (некоторые из них показаны стрелками Б). В разрезе (рис. 7) в одном месте (рис. 7а) под "коркой", границы которой показаны стрелками А, видны крупная частица (стрелка Б) и раздробленные более мелкие (стрелки В), стрелками Г показаны границы защитного платинового слоя, нанесенного перед ионным травлением; в другом (рис. 76) крупные частицы отсутствуют, границы "корки" показаны стрелками Д. От концентрации наполнителя в объеме кристалла толщина корки не зависит. Размер частиц наполнителя, образующих "корку" (~0.2 мкм), меньше, чем их средний размер в объеме (6 мкм). Это можно объяснить дроблением частиц в результате трения. По-видимому, вытянутые в направлении скольжения ряды

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 2 2022

Таблица 4. Температура плавления T_m , теплота плавления всего образца ΔH_t , теплота плавления, пересчитанна
на массу полимера ΔH_p , и степень кристалличности $\alpha_{\rm DSC}$ полимеров с разной концентрацией с QC-наполнител
Al-Cu-Fe

Полимер	с, об. %	T_m , °C	ΔH_t , Дж/г	$\Delta H_{p,}$ Дж/г	$\alpha_{\rm DSC}, \%^*$
СВМПЭ	0	144	236	236	82 ± 3
	1	142	217	226	78 ± 3
	10	142	167	237	82 ± 3
	30	140	80	152	53 ± 3
	50	121, 131 (с плечом)	28	50	17 ± 3
ЭТФЭ	0	289	63.3	63.3	61 ± 3
	1	286	61.4	62.8	61 ± 3
	2	288	54.2	56.8	55 ± 3
	4	283	55.0	60.4	58 ± 3
	8	282	51.9	62.5	60 ± 3
ПТФЭ	0	337	14.9	14.9	22 ± 3
	1	335	21.2	21.6	32 ± 3
	2	341	23.1	24.0	35 ± 3
	4	334	20.2	21.8	32 ± 3
	8	342	18.2	21.8	32 ± 3
	16	336	16.6	22.7	33 ± 3
	32	334	12.8	26.0	38 ± 3

* При расчете использовали значения теплоты плавления для полностью кристаллического полимера: $\Delta H_{f100\%} = 288$ (СВМПЭ), 103.5 (ЭТФЭ) и 68.5 Дж/г (ПТФЭ) [58].

мелких светлых пятен, соответствующих размерам < 1 мкм (рис. 6б), отображают раздробленные частицы (показаны стрелками В). Повышенная концентрация частиц наполнителя Al_2O_3 меньшего размера, чем в объеме, у поверхности трения композита на основе ПТФЭ зарегистрирована также в [49] методами рентгеновской микротомо-



Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение (в режиме регистрации вторичных электронов) поперечного среза поверхности трения композитного образца $\Pi T \Phi \Im + 1$ об. % наполнителя, полученного ионным травлением. Стрелками показаны границы "корки".

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 2 2022

графии и просвечивающей электронной микроскопии. Обогащение поверхностей трения полимерной матрицы частицами наполнителя наблюдали в композитах на основе ПТФЭ с другими наполнителями в [50–52].

В соответствии с представлениями, развитыми в [46, 47, 49-55], в [16] было выдвинуто предположение, что в данном случае, "корка" состоит из раздробленных до наноразмеров частиц наполнителя, между которыми находятся тонкие слои полимера. Она образуется вследствие повышения адгезии наполнителя к полимеру в результате таких процессов, как трибомеханоактивация, трибодеструкция, трибосинтез. Важную роль в этих процессах играют локальные температурные вспышки, возникающие при соударениях твердых частиц наполнителя с выступами контртела. Эти процессы приводят к усилению зародышеобразования, возможно, формированию сшитой структуры, а вместе с образованием пленки переноса на контртеле – к росту износостойкости. С помощью наноиндентирования зарегистрировано увеличение модуля упругости и твердости фрикционной поверхности и пленки переноса в ультраизносостойких композитах ПТФЭ/Al₂O₃ [46]. Отметим, что для ультранизкого износа существенное значение, по-видимому, имеет не исходный размер частиц наполнителя, а их способность благодаря своей хрупкости раздробиться в



Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение поверхности трения композитного образца $\Pi T \Phi \Im + 16$ об. % наполнителя, полученное в режиме регистрации: а – вторичных электронов; б – обратно рассеянных электронов. Стрелки поясняются в тексте.

результате трения до наноразмеров. Как следствие, повышаются удельная поверхность и число активных центров.

6. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Степень кристалличности является важной характеристикой полимера, оказывающей влияние на многие свойства [56], в том числе, возможно, на трибологические [57].

Если изменение степени кристалличности α при наполнении ЭТФЭ незначительно и не может оказывать существенного влияния на свойства образцов, то в композитах на основе СВМПЭ и ПТФЭ происходят заметные изменения (табл. 4). Причем наполнитель по-разному влияет на кристалличность матриц этих полимеров. Введение 1–2 об. % QC Al–Cu–Fe приводит к росту содержания кристаллической фазы ПТФЭ на 10–12%, в то время как в этой области концентраций наполнителя в СВМПЭ заметных изменений не



Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение поперечного среза поверхности трения композитного образца ПТФЭ + 16 об. % наполнителя, полученного ионным травлением в режиме регистрации вторичных электронов: а – под поверхностью наблюдается крупная частица; б – под поверхностью нет крупных частиц наполнителя. Стрелки поясняются в тексте.

2 мкм

Л

(б)

происходит, даже наблюдается тенденция к понижению α . В области больших наполнений в СВМПЭ степень кристалличности снижается с увеличением *c*, а в ПТФЭ остается приблизительно постоянной или проявляет тенденцию к повышению. Известно, что активные центры на поверхности дисперсных наполнителей могут играть роль зародышей кристаллизации в результате взаимодействия их с полимерной матрицей на основе физической адсорбции или химической связи [47], и во многих полимерах введение таких наполнителей приводит к увеличению степени кристалличности. Причем влияние поверхности как центра образования зародышей реализуется при умеренном взаимодействии: сильное взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя замедляет кристаллизацию, а слабое не влияет на нее [47]. Поэтому в [16] сделано предположение об умеренной адгезии QC Al–Cu–Fe и ПТФЭ. Причиной умеренной адгезии может быть то обстоятельство, что при определенных условиях, как уже говорилось в разд. 4, фторполимер может стать химически активным по отношению ко входящему в состав используемого нами наполнителя алюминию при температурах заметно ниже температуры пиролиза [33].

7. РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

По результатам рентгенодифракционного исследования [21] определялась степень кристалличности полимерной матрицы, полученная при симметричной съемке, α_{sym} , и при съемке под скользящим пучком, α_{gr}. Глубина слоев, характеризуемая этими величинами, определяется глубиной проникновения рентгеновского излучения, которая в свою очередь зависит от концентрации квазикристаллического наполнителя с. Таким образом, величина α_{gr} характеризует поверхностные слои, α_{*sym*} – более глубокие слои. Для сравнения используется и α_{DSC} , полученная из данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ЛСК) и характеризующая объемные свойства. Исследовались зависимости этих величин от концентрации QC Al-Cu-Fe наполнителя с для образцов, подвергавшихся и не подвергавшихся воздействию трением.

7.1. Степень кристалличности полимерной матрицы в композитах ПТФЭ/QC Al-Cu-Fe

В образцах, как подвергавшихся, так и не подвергавшихся воздействию трением, в начальной области концентраций наполнителя (от 0 до $\sim 2-$ 4 об. %) наблюдается тенденция к возрастанию α_{gr} , α_{svm} и α_{DSC} , которое может объясняться тем, что на поверхности частиц наполнителя имеются активные центры, играющие роль зародышей кристаллической фазы. В образцах, не подвергавшихся воздействию трением, α_{gr} , α_{sym} и α_{DSC} в области от 4 до 32 об. % по-разному зависят от *c*: α_{gr} монотонно снижается, α_{DSC} меняется слабо (значительное расхождение между значениями степени кристалличности, полученными рентгенодифракционным методом и методом ДСК, объясняется неоднозначным выбором $\Delta H_{f100\%}$ при расчетах α_{DSC} , о чем говорилось в разд. 6), а α_{sym} до 16 об. % почти не меняется, а затем снижается и приблизительно совпадает с α_{gr} . Эти результаты можно объяснить слабым влиянием наполнителя на степень кристалличности в объеме образца

при $c \ge 2-4$ об. % и наличием поверхностного слоя толщиной ~10 мкм с уменьшенной в силу технологии приготовления степенью кристалличности. Глубина проникновения рентгеновского излучения уменьшается при увеличении концентрации ОС-наполнителя и, как показывает оценочный расчет, становится равной ~10 мкм при $c \sim 16$ об. % для скользящего падения и при *с* ~ 32 об. % для симметричной съемки. Из-за уменьшения глубины проникновения рентгеновского излучения вклад поверхностного слоя возрастает с увеличением с, и степень кристалличности, определяемая по дифрактограммам, уменьшается. Сравнение α_{sym} и α_{gr} до и после трения приводит к предположению, что существуют 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_{sym} и α_{gr} могут уменьшаться в результате трения, например, из-за неравномерного кратковременного местного нагрева, а в более узком поверхностном слое с изначально низкими α_{sym} и α_{gr} степень кристалличности может увеличиваться, возможно, из-за ориентирующего действия трения на полимерные цепи.

7.2. Степень кристалличности полимерной матрицы в композитах СВМПЭ/QC Al-Cu-Fe

В образцах композитов СВМПЭ/QC Al–Cu–Fe, не подвергавшихся воздействию трения, степень кристалличности меньше при скользящем пучке, что свидетельствует о наличии приповерхностного слоя с пониженной степенью кристалличности, как и в случае ПТФЭ/QC Al–Cu–Fe. Как и в случае композитов ПТФЭ/QC Al–Cu–Fe, при концентрациях QC ~ 1 об. % наблюдается особенность в зависимости $\alpha(c)$, причем в отличие от ПТФЭ для СВМПЭ характерно уменьшение степени кристалличности. Возможно, это связано с различным действием частиц наполнителя на процесс кристаллизации в этих двух полимерах.

Наполнение может влиять на степень кристалличности как в сторону ее повышения (благодаря зародышеобразующей роли наполнителя, если на поверхности частиц наполнителя находятся активные центры, выполняющие роль центров кристаллизации, как это имеет место, по-видимому, в композитах ПТФЭ/QC Al-Cu-Fe), так и снижения (когда кристаллизация полимера в граничном слое вблизи поверхности частиц наполнителя затруднена и обусловленный этим подавляющий эффект пересиливает зародышеобразующий). Последний случай реализуется, по-видимому, в композитах СВМПЭ/QC Al–Cu–Fe. Это согласуется с предположением, что возможная подавляющая кристаллизацию роль наполнителя проявляется сильнее в том полимере, в котором в отсутствие наполнителя выше степень кристалличности. Аналогичный эффект наблюдался в [59], где при малых концентрациях наполнителя (меди) наблюдалось понижение степени кристалличности в линейном полиэтилене низкой плотности в отличие от разветвленного полиэтилена низкой плотности, имеющего более низкую кристалличность, в котором наблюдалось повышение.

Под воздействием трения степень кристалличности в композитах СВМПЭ/QC Al-Cu-Fe увеличивается. Увеличение, а не уменьшение α, как это наблюдается в ПТФЭ/ОС Al-Cu-Fe при $c \leq$ ≤ 15 об. %, может объясняться рекристаллизацией под влиянием тепла, распространяющегося от трущейся поверхности в глубину образца. Этот эффект в композитах СВМПЭ/ОС Al-Cu-Fe преобладает вследствие значительно более низкой температуры плавления, чем у ПТФЭ/QC Al-Cu-Fe. Более существенное увеличение а при скользящем пучке обусловлено тем, что в этой геометрии вклад слоев, непосредственно примыкающих к поверхности, больше, чем при симметричной съемке. Влияние тепловых эффектов на структуру и свойства полимерных материалов вообще проявляется в большей степени по сравнению с металлами и сплавами. Это объясняется тем, что свойства полимеров в значительной степени определяются особенностями надмолекулярной структуры и уровнем межмолекулярных связей [50].

8. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ С КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ Al-Cu-Fe МЕТОДАМИ ИК- И КРС-СПЕКТРОСКОПИИ

Исследование образцов СВМПЭ [20] с различной концентрацией наполнителя и различной степенью воздействия трением позволило выявить следующие закономерности:

— при малом воздействии трения в ИК-спектрах композита проявляется полоса поглощения при 1710 см⁻¹, при более сильном воздействии вырастают широкие пики в области 1500—1760 см⁻¹, а пик 1710 см⁻¹ становится на их фоне почти не заметным;

– относительная интенсивность полос поглощения в области $1500-1760 \text{ см}^{-1}$, появляющихся в результате трения, растет не только с увеличением степени воздействия трением, но и с ростом концентрации QC Al–Cu–Fe (в диапазоне от 0 до 50 об. %).

Наблюдаемые полосы поглощения в области $1500-1760 \text{ см}^{-1}$ могут быть обусловлены возникновением связей C=O в различном окружении [60]. Возрастание интенсивности этих полос по мере увеличения степени воздействия трением и роста концентрации QC Al-Cu-Fe наполнителя объясняются, по-видимому, трибохимическими процессами (обрыв цепей, отрыв одних групп и присоединение других), сопровождаемыми механо- и термоокислительной деструкцией СВМПЭматрицы [61, 62] с участием частиц наполнителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ОС Al-Cu-Fe полтверждает репутацию перспективного материала, который может применяться в качестве наполнителя в полимерных матрицах для создания композитов триботехнического назначения. Введение ОС Al-Cu-Fe в полимерные матрицы в виде частиц микронного размера при значительной доле субмикронных частиц в определенном диапазоне концентраций увеличивает износостойкость в 50 раз в ЭТФЭ и до 3000 раз в ПТФЭ. Повышение износостойкости композитов ПТФЭ/QC Al-Cu-Fe связано с образованием на поверхности трения тонкой "корки" толщиной 0.5-1 мкм, обнаруженной методами РЭМ-ЭРМ и содержащей QC-частицы размером 0.2-0.3 мкм [16]. В композитах СВМПЭ/QC Al-Cu-Fe некоторое улучшение трибологических характеристик достигается только в непродолжительный период трения, а износостойкость уменьшается при наполнении, что, по-видимому, связано с недостаточной адгезией наполнителя к матрице, приводящей к выкрашиванию QCчастиц из матрицы композита и их абразивному действию. В композитах ЭТФЭ/ОС Al-Cu-Fe и ПТФЭ/ОС Al-Cu-Fe достаточно сильная адгезия обусловлена, по-видимому, присутствием фтора в составе матрицы. Частицы QC Al-Cu-Fe являются центрами кристаллизации ПТФЭ и $\Im T \Phi \Im$, о чем свидетельствуют следующие факты: введение наполнителя приводит к изменению морфологии – вокруг ОС-частиц появляются сферолиты; в композитах на основе ПТФЭ при малых концентрациях наблюдается максимум степени кристалличности в зависимости от степени наполнения. Увеличение износостойкости относительно ненаполненного полимера коррелирует с содержанием фтора в полимерной матрице исследованных композитов. Исследование степени кристалличности комплексом методов дало возможность определить влияние трения на степень кристалличности в приповерхностных слоях и объеме образцов композитов. При исследовании образцов, подвергавшихся воздействию трения, методом ИК-спектроскопии наблюдали появление полос поглощения в области 1500-1760 см⁻¹, которые могут быть связаны с возникновением связей С=О в различном окружении. Интенсивность этих полос возрастает по мере увеличения концентрации QC-наполнителя и степени воздействия трением. В случае КРСспектроскопии воздействие трением приводит к появлению узкого пика при 1550 см⁻¹.

Дальнейшее улучшение трибологических и механических свойств полимеров, наполненных QC Al–Cu–Fe, можно связать с поиском путей повышения адгезии полимера с QC Al–Cu–Fe и уменьшением размеров частиц наполнителя.

Исследования методами РЭМ и КРС-спектроскопии выполнены на оборудовании ресурсного центра (РЦ) ЗЭМ, приготовление образцов ЭТФЭ и ПТФЭ и измерения ТГА и ДСК на оборудовании РЦ ОГМ, ИК на оборудовании РЦ ОМС, рентгенодифракционные исследования проводились на оборудовании РЦ лабораторных рентгеновских методов НИЦ "Курчатовский институт" соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Максимкин А.В., Калошкин С.Д., Чердынцев В.В. и др. // Материаловедение. 2011. № 11. С. 13.
- Кириллина Ю.В., Лазарева Н.Н., Слепцова С.А. и др. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2016. Т. 58. № 1. С. 82.
- 3. *Панин С.В., Корниенко Л.А., Нгуен С.Т. и др.* // Трение и износ. 2014. Т. 35. № 4. С. 444.
- Гаврилов Ю.Ю., Селютин Г.Е., Редькин В.Е., Попова О.Е. // Пластические массы. 2018. № 7-8. С. 13.
- Aderikha V.N., Krasnov A.P., Shapovalov V.A., Golub A.S. // Wear. 2014. V. 320. P. 135.
- Заболотнов А.С., Бревнов П.Н., Акульшин В.В. и др. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. № 12. С. 13.
- Dubois J.M. // New Horiz. Quasicrystals [Conf.], World Scientific, Singapore, 1997. P. 208.
- Bloom P.D., Baikerikar K.G., Anderegg J.W., Sheares V.V. // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 360. P. 46.
- Bloom P.D., Baikerikar K.G., Anderegg J.W., Sheares V.V. // Proc. Symp. Mater. Res. Soc. 2001. V. 643. P. K 16.3.1.
- Liu Y., Bloom P.D., Sheares V.V., Otaigbe J.U. // Proc. Symp. Mater. Res. Soc. 2002. V. 702. P. 339.
- 11. Anderson B.C., Bloom P.D., Baikerikar K.G., Sheares V.V. // Biomaterials. 2002. V. 8. № 23. P. 1761.
- Figueiredo L.R.F., da Silva L.B., dos Passos T.A. et al. 22nd Int. Cong. "Mech. Eng. (COBEM 2013) Ribeirao Preto", SP, Brazil, 2013. P. 3685.
- Tsetlin M.B., Teplov A.A., Golubev E.K. et al. // Proc. XII Int. Conf. Nanostructured Materials (NANO 2014), Moscow, Russia, 2014. P. 534.
- 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.
- 15. *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.
- 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.
- 17. Uflyand I.E., Drogan E.G., Burlakova V.E. et al. // Polymer Testing. 2019. V. 74. P. 178.
- 18. *Lutz D.* // The Industrial Physicist. 1996. V. 2. № 4. P. 26.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 2 2022

- Brown M. // Technical Insights Futuretech. 1999 (April 5). № 233.
- Головкова Е.А., Цетлин М.Б., Теплов А.А и др. // Аддитивные технологии: настоящее и будущее. Материалы V международной конференции, Москва, 2019. С. 65.
- 21. Головкова Е.А., Теплов А.А., Цетлин М.Б.и др. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 4. С. 635.
- 22. Брязкало А.М., Гольденберг Р.Е., Михеева М.Н и др. // Б.И. № 29.2009. С. 32.
- Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
- 24. Хайнике Г. Трибохимия. М.: Мир, 1987. 562 с.
- 25. Панин В.Е., Панин С.В., Корниенко Л.А. и др. // Трение и износ. 2010. Т. 31. № 2. С. 13.
- 26. Охлопкова А.А., Слепцова С.А., Парникова А.Г. и др. // Трение и износ. 2008. Т. 29. № 6. С. 635.
- 27. Кочнев А.М., Заикин А.Е., Галибеев С.С., Архиреев В.П. Физикохимия полимеров. Казань: Фэн, 2003. 512 с.
- 28. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989. 432 с.
- 29. *Песецкий С.С., Богданович С.П., Мышкин Н.К.* // Трение и износ. 2007. Т. 28. № 5. С. 500.
- 30. Шайтура Д.С., Теплов А.А., Чикина Е.А. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исследования. 2010. № 11. С. 87.
- 31. *Тарасов А.В., Алиханян А.С., Архангельский И.В. //* Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 7. С. 871.
- 32. *Тарасов А.В., Алиханян А.С., Киракосян Г.А. и др.* // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 12. С. 1443.
- Тарасов А.В. "Взаимодействие фторполимера (сополимера тетрафторэтилена и винилиденфторида) с переходными металлами" Дис. ... канд. хим. наук. М., ИОНХ–МГУ, 2010.
- 34. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справ. / Ред. Кондратьев В.Н. М.: Наука, 1974. 351 с.
- Conesa J.A., Font R. // Polym. Engin. Sci. 2001. V. 41. P. 2137.
- Carlo S.R., Pery C.C., Torres J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2002. V.195. P. 93.
- 37. Wu P.K., Yang G.R., Ma X.F. et al. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. № 4. P. 508.
- Ding S.J., Zaporojtchenko V., Kruse J. et al. // Appl. Phys. A. 2003. V. 76. P. 851.
- 39. Brainard W.A., Buckley D.H. // Wear. 1973. V. 26. P. 75.
- 40. *Cadman P., Gossedge G.M.* // J. Mater. Sci. 1979. V. 14. P. 2672.
- 41. *Tanabe T., Kameoka S., Tsai A.P.* // Appl. Catalysis. A. 2010. V. 384 (1–2). P. 241.
- 42. Jamshidi A.L.C.L., Nascimento L., Rodbari R.J. et al. // J. Chem. Engin. Process Technol. 2014. V. 5. P. 187.
- Agostinho L.C.L., Barbosa C.M.B.M., Nascimento L. et al. // J. Chem. Engin. ProcessTechnol. 2013. V. 4. P. 164.
- 44. *Мельниченко М.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. //* Успехи современного естествознания. 2015. № 11-1. С. 70.

- Пахаренко В.А., Зверлин В.Г., Кириенко Е.М. Наполненные термопласты. Справочник / под ред. Липатова Ю.С. К.: Техника, 1986. 182 с.
- 46. *Ye J., Burris D.L., Xie T.* // Lubricants. 2016. V. 4. № 1. P. 4.
- 47. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
- Кропотин О.В., Машков Ю.К., Егорова В.А. и др. // Журнал технической физики. 2014. Т. 84. № 5. С. 66.
- 49. Krick B.A., Pitenis A.A., Harris K.L. et al. // Tribology International. 2016. V. 95. P. 245.
- Машков Ю.К. Трибофизика металлов и полимеров. Омск: ОмГТУ, 2013. 240 с.
- Han S.W., Blanchet T. // J. Tribology. 1997. V. 119. № 4. P. 694.
- 52. McElwain S.E., Blanchet T.A., Schadler L.S. et al. // Tribology Transac. 2008. V. 51. № 3. P. 247.
- 53. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наукова думка, 1980. 264 с.

- 54. *Плескачевский Ю.М.* // Трение и износ. 1983. Т. 4. № 5. С. 948.
- Гольдаде В.А., Струк В.А., Песецкий С.С. Ингибиторы изнашивания металлополимерных систем. М.: Химия, 1993. 240 с.
- 56. *Дж. Оудиан*. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. 614 с.
- 57. *Conte M., Pinedo B., Igartua A. //* Wear. 2013. V. 307. № 1–2. P. 81.
- 58. *Привалко В.П.* Справочник по физикохимии полимеров. Свойства полимеров в блочном состоянии. Т. 2. Киев: Наук. думка, 1984. 329 с.
- 59. Luyt A.S., Molefi J.A., Krump H. // Polymer Degradation and Stability. 2006. № 91. P. 1629.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул // М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
- 61. Costa L., Luda M.P., Trossarelli L. // Polymer Degradation and Stability. 1997. V. 55. № 3. P. 329.
- 62. Costa L., Luda M.P., Trossarelli L. // Polymer Degradation and Stability.1997. V. 58. № 1–2. P. 41.