

УДК 678.0675:621.892

**ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРОИДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ**

Д.В. Пихуров, В.В. Зуев

Исследовано влияние фуллероидных модификаторов и углеродных волокон на трибологические свойства полимерных нанокompозитов на основе термопластичных (полиамид 6) полимерных матриц. Показано, что введение фуллероидных модификаторов позволяет значительно снизить коэффициент трения полимерных композиций при повышении их механических характеристик. Использование углеродных волокон для модификации полиамида 6 при росте механических характеристик приводит к росту коэффициента трения по стали более чем вдвое по сравнению с исходной полимерной матрицей.

Ключевые слова: фуллерен C_{60} , полиамид 6, нанокompозиты, трибологические свойства, коэффициент трения.

Введение

Надежность и долговечность узлов и механизмов во многом определяется явлениями трения и износа. Внедрение новых конструкционных материалов обеспечивает создание технических изделий с заданными эксплуатационными характеристиками, причем важное место среди этих материалов занимают полимерные нанокompозиты. Преимуществом полимерных нанокompозитов как материалов для узлов трения являются их повышенные прочностные характеристики, связанные с особенностями взаимодействия полимер–наночастица [1]. Повышение прочностных характеристик полимерных материалов обычно приводит к снижению коэффициента трения и износа в парах трения [2]. Однако эта закономерность не выполняется для полимерных композитов, наполненных микроразмерными наполнителями (в частности, волокнами) [3]. Это связано с тем, что в процессе износа микроразмерные наполнители вырываются из полимерной матрицы, что приводит к росту абразивных свойств поверхности и, как следствие, к росту коэффициента трения. Это проблему можно решить при использовании полимерных нанокompозитов, так как наночастицы прочнее удерживаются в матрице, и их отрыв не приводит к изменению свойств микроповерхности (образованию задиров). Целью настоящей работы является сравнительное изучение трибологических свойств полимерных нанокompозитов на основе полиамида 6 (ПА-6), модифицированного микроразмерными наполнителями (углеродные волокна), микроразмерными наполнителями, содержащими наночастицы (фуллереновая сажа), наночастицами–наполнителями (фуллерен C_{60}).

Экспериментальная часть

Полимерные нанокompозиты получали методом полимеризации *in situ* в соответствии с методом [4] после смешивания наполнителя и мономера, и смешением в экструдере готового ПА-6 марки Волгамид® 32 (ПА-6-210/310 [5]) с наполнителем. В качестве наполнителей использовались фуллерены C_{60} (чистота 99,0%) и фуллероидная сажа (содержание фуллеренов 10,5%; 68% фуллерена C_{60} , 30% фуллерена C_{70} по весу, сумма высших фуллеренов около 2%) производства закрытого акционерного общества «Инновации Ленинградских институтов и предприятий» (Санкт-Петербург). Фуллероидная сажа представляет собой ультрадисперсный углерод – продукт сжигания графитовых электродов в дуге в атмосфере инертного газа со средним размером частиц 0,5–2,0 мкм. Фуллероидная сажа является основным сырьем для получения фуллеренов. Как наполнитель было использовано фракционированное рубленое вискозное углеродное волокно (средняя длина 400 мкм) производственного объединения «Химволокно» (Светлогорск, Белоруссия).

Испытание на машине трения МТУ-01 проводили по схеме «ролик–пластина». Ролик диаметром $D = 19$ мм изготовлен из стали марки 40Х, термообработанной на твердость примерно 58 HRC. Верхний ролик вращался с частотой $n=60$ об/мин, что соответствовало линейной скорости скольжения 0,06 м/с. Ролик при трении прижимался к пластине размером 40×40×5 мм с усилием 400 Н.

Модуль Юнга и предел прочности определяли также на разрывной машине UTS 10 (UTStestsysteme, Германия) при сжатии для образцов в виде полуцилиндра диаметром 8–9 мм и высотой 9–12 мм в интервале нагрузок от 0,001 Н до 10 кН и диапазоне скоростей деформирования образцов от 1 мкм/мин до 1 м/мин. Все измерения проводились для серий из не менее чем 5 образцов, полученных при разных синтезах нанокompозитов.

Результаты и их обсуждение

В качестве термопластичной матрицы был выбран ПА-6 как полимер, широко применяемый для изготовления подшипников скольжения. Оптимальным способом получения нанокompозитов является

полимеризация *in situ* [6], так как другие методы их создания связаны с трудно преодолемыми проблемами агрегации частиц наполнителя, затрудняющей их равномерное распределение в полимерной матрице. В то же время смешение готового полимера с наполнителем в экструдере является наиболее распространенным методом приготовления полимерных композитов, поэтому нами были получены полимерные композиции с использованием обоих методов. ПА-6 получают анионной полимеризацией с использованием металлического натрия в качестве инициатора и толуилендиизоцианата в качестве сокатализатора [7]. Фуллерен C_{60} химически неустойчив в этих условиях, и в результате при получении полимерных композитов методом полимеризации *in situ* получается химически модифицированный полимер, в котором наночастицы химически связаны с полимерной матрицей. Это тем более делает интересным сравнение трибологических свойств композиций, полученных разными методами. Как показали ранее проведенные авторами исследования [4], введение фуллерена C_{60} в матрицу ПА-6 при синтезе методом полимеризации *in situ* обеспечивает рост модуля Юнга и прочности примерно на 20% при уровне наполнения 0,01–0,1 вес.%. Нами были проведены подобные испытания для полимерных нанокомпозитов, полученных методом смешения расплава полимера с другими компонентами в экструдере. Данные испытаний приведены в таблице. Как видно из приведенных данных, метод смешения не приводит к существенному росту прочностных характеристик ПА-6 при содержании фуллерена C_{60} 0,01 вес.% (рост на 3%); введение и фуллерена C_{60} , и фуллереновой сажи в количествах 1 вес.% приводит к падению механических свойств. Резкое падение механических характеристик ПА-6, наполненного 1 вес.% фуллерена C_{60} , связано с тем, что недостаточно равномерное распределение фуллерена C_{60} в полимерной матрице вызвало необходимость введения совместителя (Эрукамид 0,05 вес.%), который одновременно действует как пластификатор и препятствует кристаллизации ПА-6, что и приводит к падению механических характеристик. Снижение механических свойств нанокомпозитов при больших степенях наполнения обусловлено неравномерным распределением наполнителя в полимерной матрице [8].

Содержание модификатора	Модуль Юнга (E), МПа	Разрушающее усилие (σ_n), МПа	Удлинение (ϵ), %	Коэффициент трения, (η)
ПА-6 без добавок	693 ± 17	63 ± 1	290 ± 6	0,27–0,31
C_{60} 0,01 вес.%	714 ± 22	65 ± 1	301 ± 6	0,185–0,19
C_{60} 1 вес.% ; Эрукамид 0,05 вес.%	265 ± 14	11 ± 1	287 ± 2	0,27–0,3
Фуллереновая сажа 1 вес.%	622 ± 45	62 ± 1	286 ± 14	0,29–0,32

Таблица. Механические свойства нанокомпозитов на основе ПА-6, полученного методом экструдирования

Авторами были исследованы трибологические свойства полимерных нанокомпозитов (рис. 1–3). Для композита (0,01 вес.% фуллерена C_{60}), полученного методом полимеризации *in situ*, происходит существенное снижение коэффициента трения (с $0,30 \pm 0,02$ до $0,19 \pm 0,05$) по сравнению с чистым ПА-6, синтезированным в аналогичных условиях. Это можно связать с ростом механической прочности полимерного нанокомпозита. Однако для ПА-6, наполненного 10 вес.% углеродного волокна, наблюдается существенный рост коэффициента трения (до $0,55 \pm 0,05$). Для объяснения полученного результата нами были изучены оптические фотографии пятен износа (рис. 4).

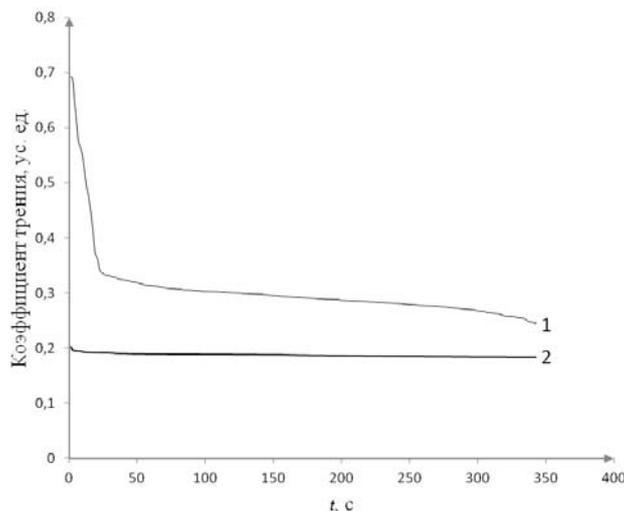


Рис. 1. Зависимость величины коэффициента трения от времени для чистого ПА-6 (1) и ПА-6 с 0,01 вес.% фуллеренов C_{60} (2), полученных методом полимеризации *in situ*

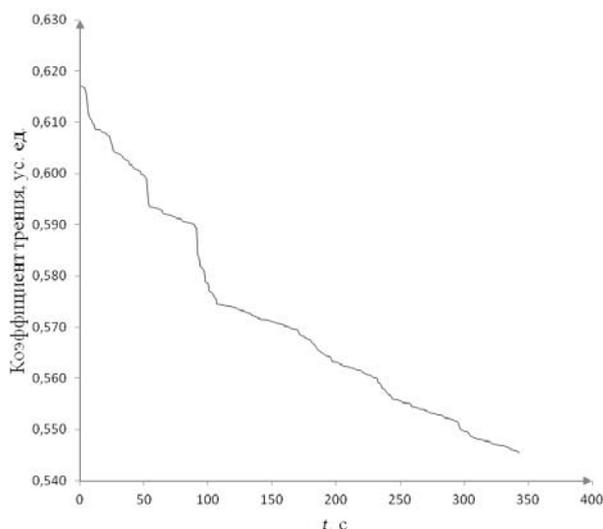


Рис. 2. Зависимость величины коэффициента трения от времени для ПА-6 с 10 вес.% углеродных волокон, полученного методом полимеризации *in situ*

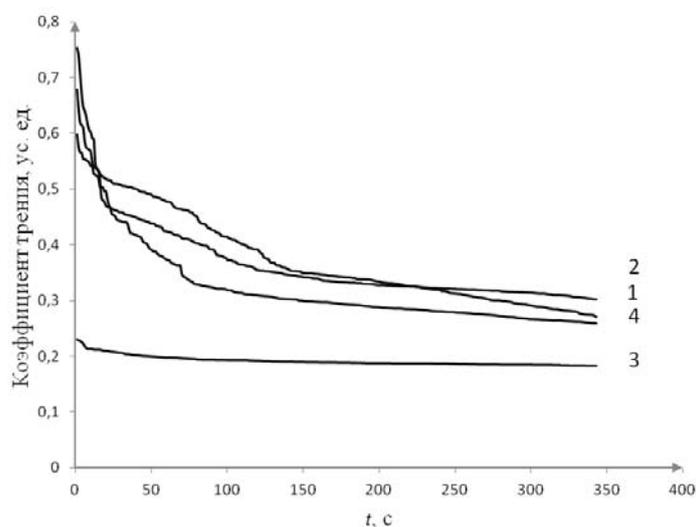


Рис. 3. Зависимость величины коэффициента трения от времени для чистого ПА-6 (2) и полимерных нанокомпозитов, полученных методом экструдирования и содержащих 0,01 вес.% фуллеренов C_{60} (3); 1 вес.% фуллеренов C_{60} и 0,05 вес.% Эрукамида (1); 1 вес.% фуллереновой сажи (4)

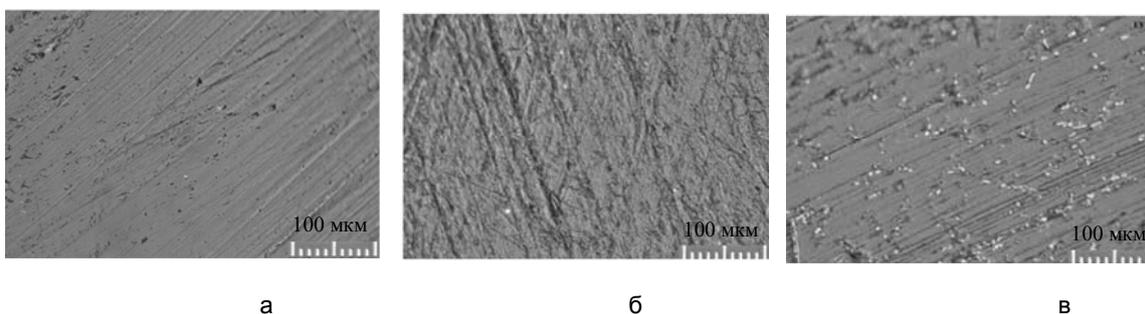


Рис. 4. Фотографии поверхностей трения для чистого ПА-6 (а), ПА-6 с 0,01 вес.% фуллеренов C_{60} (б) и для ПА-6 с 10 вес.% углеродных волокон (в), полученных методом полимеризации *in situ*. Увеличение $400\times$

Легко видеть (рис. 4, а, б), что химически встроенный фуллерен C_{60} не меняет скользящих свойств поверхности по сравнению с чистым ПА-6. В тоже время углеродные волокна вырываются из полимерной матрицы и выступают в качестве задиров, которые ухудшают скользящие свойства поверхности. Подобное действие волокон в полимерных композициях известно [9]. Для нанокомпозитов, полученных методом экструдирования (рис. 3), также наблюдается снижение коэффициента трения, хотя и несколько

меньшее, чем для полимера, синтезированного методом полимеризации *in situ* (при введении 0,01 вес.% фуллерена C₆₀ (с 0,30±0,02 до 0,25±0,02). Самым эффективным оказалось введение 1 вес.% фуллереновой сажи, коэффициент трения снижается при этом до 0,20±0,01. Этот эффект, вероятно, обусловлен слоистой структурой сажи, которая действует подобно графиту [3]. Рост коэффициента трения для нанокompозита, наполненного 1 вес.% фуллерена C₆₀ в присутствии Эрукамида (0,33±0,02), связан с ростом вязкости композита при трении (при трении происходит разогрев поверхности, и при снижении температуры стеклования, обусловленной присутствием совместителя, полимер быстрее переходит в вязко-текучее состояние). Это подтверждает изучение пятен трения (рис. 5), где для нанокompозита, наполненного 1 вес.% фуллерена C₆₀ в присутствии Эрукамида, отчетливо видны подтеки.

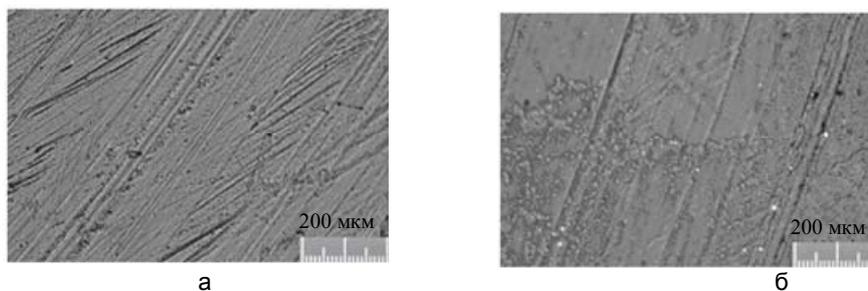


Рис. 5. Фотографии поверхностей трения полимерных нанокompозитов, полученных методом экструдирования и содержащих 0,01 вес.% фуллеренов C₆₀ (а); 1 вес.% фуллеренов C₆₀ и 0,05 вес.% Эрукамида (б). Увеличение 200*

Заключение

В результате выполненных исследований показана возможность создания полимерных нанокompозитов на основе матриц полиамида 6, модифицированных фуллероидными материалами. Показано, что введение фуллероидных модификаторов значительно (вдвое) снижает коэффициент трения полимерных композитов по сравнению с чистым полиамидом 6. Снижение коэффициента трения полимерных нанокompозитов обусловлено повышением механической прочности композитов при отсутствии выноса агрегатов наночастиц на притираемую поверхность.

Литература

1. Treacy M.M.J., Ebesen T.W., Gibson J.M. Nanoparticles as reinforced agents // Nature (London). – 1996. – V. 381. – P. 678–680.
2. Крагельский И.В., Добычин М.Н., Комбалов В.С. Основы расчетов на трение и износ. – М.: Машиностроение, 1977. – 526 с.
3. Горячева И.Г. Механика фрикционного взаимодействия. – М.: Наука, 2001. – 478 с.
4. Зуев В.В., Иванова Ю.Г. Полимерные нанокompозиты на основе полиамида 6, модифицированного фуллероидными наполнителями // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2011. – Т. 53. – № 5. – С. 733–738.
5. ОСТ 6-06-С9-93 «КуйбышевАзот». Полиамид гранулированный. – Введ. 01.06.1994. – Куйбышев: ОАО «КуйбышевАзот», 1994. – 25 с.
6. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites // Macromolecules. – 2007. – V. 40. – № 24. – P. 8501–8517.
7. Антропова Н.И., Власова К.Н., Самохвалова А.В., Павлова Г.И. Капролон, его получение, свойства и применение. – Л.: Наука, 1966. – 457 с.
8. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991. – 260 с.
9. Vijwe J., Logani C.M., Tewati U.S. Influence of fillers and fiber reinforcement on abrasive wear resistance of some polymeric composites // Wear. – 1990. – V. 138. – № 1. – P. 77–92.

Пихуров Дмитрий Витальевич – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, студент, figus07@rambler.ru
Зуев Вячеслав Викторович – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор химических наук, профессор, zuev@hq.macro.ru