

Модифицирование углеродных волокон теломерными растворами тетрафторэтилена

М. И. Бирюкова, Г. Ю. Юрков, Д. П. Кирюхин,
А. А. Ашмарин, С. В. Кондрашов

Проведена модификация волокон углеродной ткани фторполимерной (ФП) компонентой. Доказано образование сплошной ФП пленки толщиной от 10 до 1000 нм в зависимости от концентрации теломера. Представлены данные сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: фторполимеры, углепластик, волокна, электронная микроскопия.

Fibers of carbon fabrics were modified using a fluoropolymer. A continuous fluoropolymer film was proven to form; its thickness varied from 10 to 1000 nm depending on the telomer concentration. XRD, scanning and transmission electron microscopy data are provided.

Keywords: fluoropolymers, carbon fiber composite, fibers, electron microscopy.

Введение

Полимерные композитные материалы, включая углепластики, находят применение в качестве конструкционных материалов во многих отраслях: строительство, машиностроение, авиастроение, электро- и радиотехника, электроника, сельское хозяйство, медицина, спортивная индустрия и т.д. Важной областью использования углепластиков могут стать трибологические узлы и изделия, уже нашедшие применения в качестве высоконагруженных подшипников судовых и гидроэнергетических установок [1].

К таким материалам относятся наполненные углеродным волокном реактопласты и термопласты. Основа матриц первых — фенолоформальдегидные, эпоксидные, эпоксикремнеорганические, фурановые смолы, вторых — полиэтилен высокой плотности, полиамиды, полиацетали, полиарилаты, полиимиды, ФП. Для повышения триботехнических свойств в антифрикционные материалы в качестве дисперсных наполнителей вводят графит, дисульфид молибдена, гексагональный нитрид бора, фторопласты, углеродные волокна, металлические порошки и другие наполнители.

Высокие триботехнические свойства имеют волокнистые антифрикционные слои, изготовленные на основе двух- и многослойных тканей. Антифрикционный лицевой слой получают из фторопластовых нитей, тогда как нижний слой состоит из волокон с высокими механическими показателями, позволяющих приклеивать материал к твердой поверхности.

Основу волокнистых композиционных материалов составляют армирующие волокнистые наполнители, объединенные в монолитный композиционный материал матрицей — вторым важным компонентом.

Однако исследованию триботехнических характеристик углепластиков посвящено значительно меньше работ [2, 3].

Углепластики на основе терморезистивных полимерных связующих являются фрикционными материалами, сочетающими в себе высокую конструкционную прочность, ударостойкость, размерную стабильность на уровне металлических сплавов и способность работать с водяной смазкой. Углеродные ткани, в отличие от всех известных наполнителей антифрикционных полимеров, имеют высокую прочность, модуль упругости, теплопроводность, не изменяют размеров в воде (не набухают),

образующиеся в процессе трения продукты диспергирования углеродных тканей обладают свойствами твердой смазки (графита) [4].

Перспективными добавками для модификации фрикционных углепластиков являются политетрафторэтилен (ПТФЭ) и его модификации. Однако ПТФЭ инертен и плохо связывается с матрицей и волокнами, его непосредственное введение в композит связано с известными техническими трудностями [5].

В значительной мере эти трудности могут быть преодолены при использовании растворов теломеров тетрафторэтилена, полученных радиационно-химическим способом. В [6 – 9] продемонстрирована возможность успешного применения полученных теломеров тетрафторэтилена для создания тонких защитных гидрофобных, антифрикционных, термостойких покрытий на различные материалы и изделия, а так же получения различных фторполимерных нанокompозитов со свойствами близкими к промышленному ПТФЭ.

Цель данной работы — разработка и апробирование технологии модификации углеродной ткани ФП компонентой с использованием растворов теломеров тетрафторэтилена в ацетоне.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов для синтеза теломеров были использованы газообразный тетрафторэтилен (ТФЭ), содержащий 0,02 масс. % примесей (диформетан, трифторэтилен, кислород) и ацетон марки “чда”. Радиационный синтез теломеров ТФЭ в ацетоне проводили в специально сконструированном металлическом реакторе [6], схема которого приведена на рис. 1. Конструктивные особенности реактора позволяют проводить синтез при избыточном давлении ТФЭ. Корпус реактора (1) имеет цилиндрическую форму с полусферическим дном и съемной полусферической крышкой (2). В крышку вмонтированы три штуцера, на которых установлены игольчатые вентили (3, 4) и манометр (5). Вентиль (3) предназначен для обезгаживания ацетона и удаления остатков непрореагировавшего ТФЭ из реактора по завершении процесса. Вентиль (4) — для насыщения ацетона мономером и отбора пробы через барботер (6), установленный на штуцере. Манометр (5) необходим для контроля давления ТФЭ в реакторе.

Размеры и максимальный объем (5 л) реактора рассчитывали исходя из объема рабочей камеры облучателя радиационной установки “Гамматок-100”

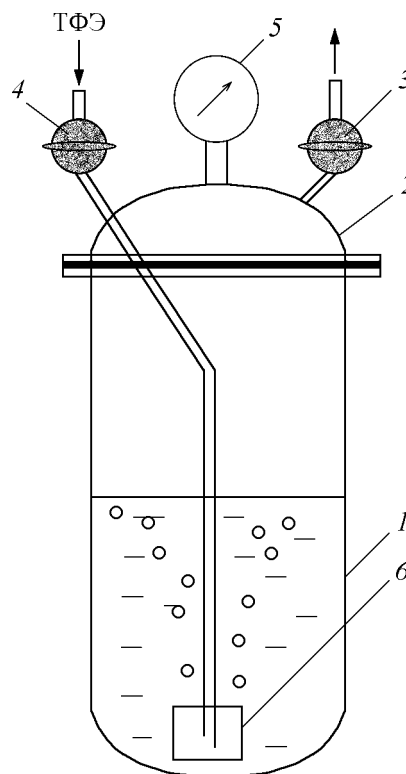


Рис. 1. Схема реактора для синтеза теломеров ТФЭ.

ИПХФ РАН. Для проведения синтеза заполненный реагентами (ацетон и тетрафторэтилен) реактор размещался внутри рабочей камеры установки и подвергался воздействию гамма-излучения ^{60}Co . Мощность дозы излучения составляла 0,13 Гр/с. Синтез теломеров проводили при постоянном давлении мономера в реакторе. Дополнительное пополнение реактора мономером осуществляли по мере его расходования. В результате радиационно-химического инициирования реакции происходит образование теломеров тетрафторэтилена $R_1-(C_2F_4)_n-R_2$, состоящих из n звеньев C_2F_4 , по концам которых находятся фрагменты агента растворителя R_1 и R_2 (H и $CH_3-C=O-CH_2-$), значение $n = 5-20$. Подробное описание получения теломеров тетрафторэтилена с использованием радиационно-химического инициирования реакции содержится в [6, 7, 9].

Изучение морфологии полученных композитов проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM 6380LA. Размер волокон углеродной ткани определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения на установке Carl Zeiss Nvision 40 и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL JEM 1011, при ускоряющем напряжении 80 кВ.

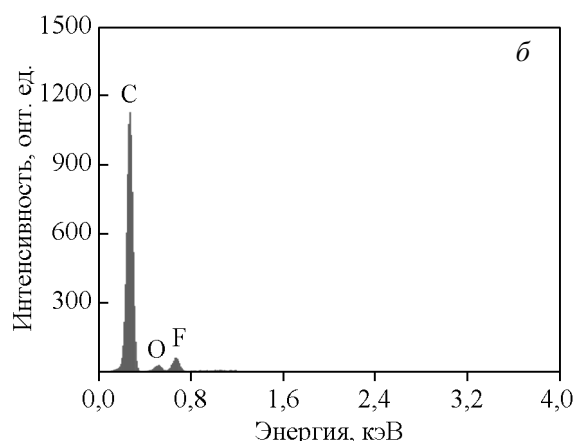
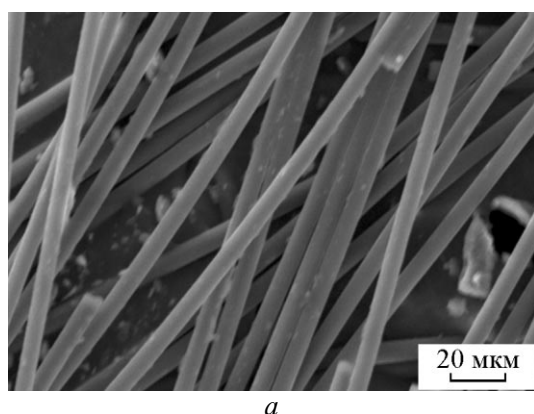


Рис. 2. СЭМ изображение волокон углеродной ткани, покрытой теломером при 90 °С (а), энергодисперсионный спектр образца (б).

Дифрактометрические исследования проводили на вертикальном рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000 при комнатной температуре в монокроматизированном медном излучении с длиной волны $\lambda_{K\alpha\text{cp}} = (2\lambda_{K\alpha1} + \lambda_{K\alpha2})/3 = 1,54178 \text{ \AA}$. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных ICDD-2003.

Обсуждение результатов

Создание тонких покрытий на основе теломеров ТФЭ

Модификацию поверхности углеродной ткани осуществляли с использованием технологии аэрозольного нанесения теломерных растворов ТФЭ в ацетоне, с помощью пульверизатора, с последующей термической полимеризацией теломера ТФЭ при температурах 90, 100 и 120 °С. После испарения

ацетона на поверхности углеродной ткани марки УГЭТ-МФ-1 остается белый осадок ФП продукта.

Исследования (ИК-, ЯМР-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, атомно-силовая микроскопия) показали, что этот продукт по молекулярному строению близок к высокомолекулярному промышленному ПТФЭ Ф-4. Вещество на углеродных волокнах состоит из спиральных цепей CF_2 -групп, но цепи более короткие и имеют концевые группы $\text{CH}_3\text{--C=O--CH}_2\text{--}$. Спираль содержит более пяти CF_2 -звеньев, поскольку лишь в этом случае возможно спиральное закручивание цепи [7, 9].

На рис. 2 приведены стандартные микрофотографии ткани, полученные методом СЭМ. Отчетливо видны филаменты нитей ткани покрытые теломером.

По результатам данных энергодисперсионного анализатора, совмещенного со сканирующим электронным микроскопом (рис. 2б), для одного из конкретных образцов обработанной теломером ткани показывают, что в ее составе присутствуют С, О, и F. По количеству F возможно определение концентрации теломера, адсорбированного на ткани.

Исследования с помощью ПЭМ (рис. 3) дали дополнительную информацию о размере волокон, из которых состоит углеродная ткань. Длина углеродных волокон не превышала 1000 нм, ширина — не более 300 нм.

Детальное исследование состава и строения продуктов, образующихся в теломерном растворе ТФЭ в ацетоне было проведено методами ИК и ЯМР спектроскопии. На основе полученных результатов можно заключить, что по данным ИК спектроскопии в растворах теломера ТФЭ присутствуют цепи из фрагментов CF_2 , сворачивающиеся в спирали. Согласно данным [7–9] и присутствию в ИК-спектре

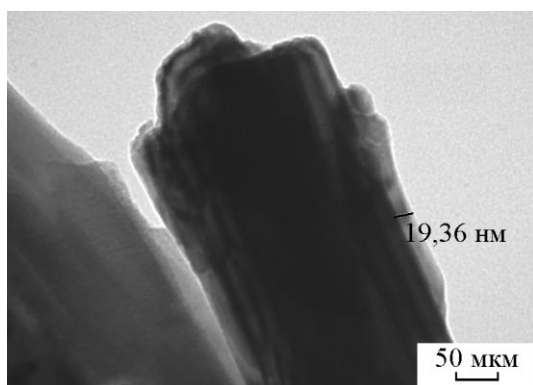


Рис. 3. ПЭМ изображение углеродного волокна модифицированного теломером ТФЭ.

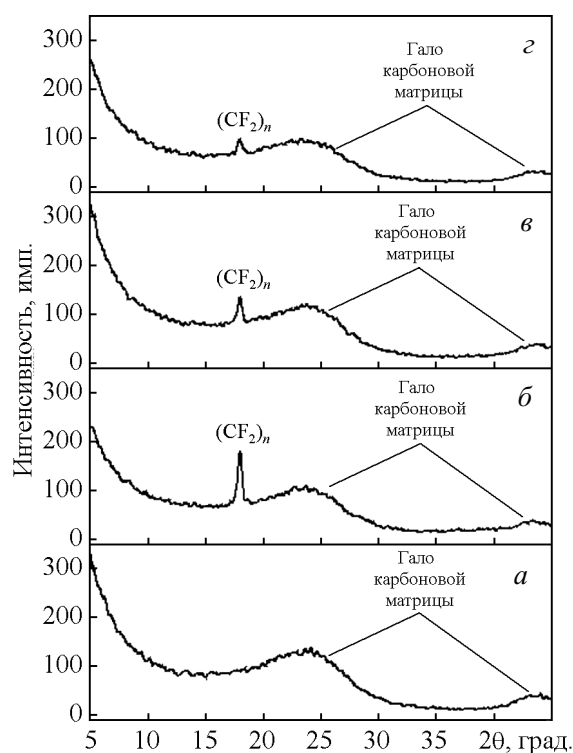


Рис. 4. Дифрактограммы образцов исходной углеродной ткани (а) и модифицированной теломером ТФЭ при °С: б – 90, в – 100, г – 120.

полосы 625 см^{-1} можно констатировать, что в растворе теломера присутствуют цепи содержащие более пяти CF_2 -звеньев.

Более детальная информация о строении фтормолекулярных образований в растворах теломера получена методом ЯМР. В спектре имеется значительное число резонансных линий разной мультиплетности в области от -110 до -140 м.д. Наряду с узкими спектральными линиями шириной около 1 Гц имеются компоненты шириной порядка 50 Гц и более. Наблюдаемое уширение может быть обусловлено наличием фторуглеродных олигомеров с разным количеством CF_2 -групп [7].

Проведены дифрактометрические исследования исходной углеродной ткани и модифицированной ФП компонентой, прокаленной ткани. В интервале температур от комнатной до 90°C (рис. 4а, б) в модифицированной ткани кристаллизуется ФП $(\text{CF}_2)_n$ (54-1594). При прокаливании образца 100 и 120°C (рис. 4г) наблюдается уменьшение рефлекса ФП относительно прокалывания при 90°C , приблизительно в два и в четыре раза, соответственно, это вызвано пропорциональным уменьшением количества ФП. Полуширина наиболее интенсивного рефлекса ФП остается практически постоянной в интервале температур $90 - 120^\circ$, что говорит о ста-

бильности размера области когерентного рассеяния в выбранном интервале температур и изменении только количества ФП. На рис. 4 приведены дифрактограммы образцов исходной и модифицированной углеродной ткани.

Информацию о характере упорядочения макромолекул исследуемого продукта дают рентгеновские дифрактограммы полученных покрытий, на которых наблюдается интенсивный максимум, соответствующий брэгговскому углу 18° , и диффузное гало в области $25 - 45^\circ$, остальные максимумы, характерные для кристаллического ПТФЭ по своей интенсивности крайне малы и практически теряются в шумах, что указывает на малую долю кристаллической фазы в образце. Следует отметить, что соотношение интенсивностей основного рефлекса и гало для порошка существенно меньше, чем для образцов промышленного ПТФЭ, что свидетельствует о топологическом разупорядочении в покрытии.

Прогрев теломеров ТФЭ приводит к потере концевых ацетоновых фрагментов макромолекулы, размягчению ФП и растеканию его по поверхности волокон ткани, в которой теломер модифицировался. В результате образуется сплошная ФП пленка толщиной от 10 до 1000 нм в зависимости от концентрации теломера, имеющая строение и свойства, близкие к строению и свойствам ПТФЭ.

Таким образом, продемонстрирована практическая возможность использования растворов теломеров ТФЭ для создания тонких трибологических покрытий на поверхности углеродных волокон.

Выводы

Разработан метод модификации поверхности углеродной ткани теломерным раствором ТФЭ в ацетоне, с последующей термической полимеризацией теломера ТФЭ при температурах 90 , 100 и 120°C .

Изучено взаимодействие теломерного раствора ТФЭ с углеродной матрицей.

Предложено использование полученного композита в качестве трибологического материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 12-08-31317-мол-а и 13-03-12039-офи-м).

Литература

1. Бахарева В.Е., Николаев Г.И., Орыщенко А.С. Антифрикционные углепластики для узлов трения скольжения. Вопросы материаловедения, 2012, № 4 (72), с. 15 – 33

2. Flock J., Friedrich K., Yuan Q. On the friction and wear behaviour of PAN- and pitch-carbon fiber reinforced PEEK composites. *Wear*, 1999, v. 229, p. 304 – 311.
3. Никулин А.В., Савёлов А.С., Сачек Б.Я. Сравнительное исследование триботехнических свойств фенольных и эпоксидных углепластиков. *Трение и износ*, 2010, т. 31, № 3, с. 270 – 275.
4. Бахарева В.Е., Уткина В.Ф., Абозин И.Ю. Антифрикционные углепластики для экологически чистых узлов трения. Судостроительная промышленность, серия Материаловедение: Полимерные композиционные материалы, 1991, вып. 17, с. 12 – 19.
5. Николаев А.Ф., Крыжановский В.К., Бурлов В.В. и др. Под общ. ред. В.К.Крыжановского. Технология полимерных материалов. Спб.: Профессия, 2008, 544 с.
6. Большаков А.И., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П. Радиационный синтез теломеров при постоянной концентрации тетрафторэтилена в ацетоне. *Химия высоких энергий*, 2009, т. 43, № 6, с. 512 – 515.
7. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М., Игнатъева Л.Н., Курявый В.Г., Сахаров С.Г. Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена и их использование для создания тонких защитных фторполимерных покрытий. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2008, т. LII, № 3, с. 66 – 72.
8. Мезрин А.М., Морозов А.В., Сачек Б.Я., Горячева И.Г., Кирюхин Д.П., Бирюкова М.И., Бузник В.М., Анисимов А.В., Лишевич И.В., Бахарева В.Е. Трибологические характеристики эпоксидных углепластиков модифицированных раствором теломеров тетрафторэтилена. *Трение и износ*, 2013, т. 34, № 5, с. 483 – 489.
9. Бузник В.М., Игнатъева Л.Н., Ким И.П., Кирюхин Д.П., Курявый В.Г., Меркулов Е.Г., Савченко Н.Н., Слободюк А.Б. Влияние термической обработки на строение фторполимерных продуктов, полученных из растворов теломеров тетрафторэтилена. *Перспективные материалы*, 2009, № 5, с. 69 – 77.

Статья поступила в редакцию 31.03.2014 г.

Бирюкова Марина Игоревна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), аспирант, специалист в области синтеза композиционных наноматериалов. E-mail: marino4cka.b@yandex.ru.

Юрков Глеб Юрьевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (г. Москва), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник ИМЕТ РАН, главный научный сотрудник ФГУП “ВИАМ”, специалист в области создания и изучения композиционных наноматериалов. E-mail: gy_yurkov@mail.ru.

Ашмарин Артем Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области рентгеновских методов анализа. E-mail: ashmarin_artem@list.ru.

Кирюхин Дмитрий Павлович — Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), доктор химических наук, заведующий лабораторией, специалист в области радиационной химии, криохимии, кинетики и механизма цепных химических реакций, криохимических автоволновых и автоколебательных реакций при низких и сверхнизких температурах, синтеза и модификации полимеров и нанокомпозитов, теломеризации. E-mail: kir@icp.ac.ru

Кондрашов Станислав Владимирович — Федеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов”, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области нанотехнологий. E-mail: stasru_59@mail.ru.