

На правах рукописи



Олифиров Леонид Константинович

**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ**

Специальность 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (металлургия и
материаловедение)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва-2017

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Физической химии» в Научно-исследовательском центре композиционных материалов Федерального учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
Калошкин Сергей Дмитриевич,
профессор кафедры физической химии НИТУ «МИСиС»,
директор института новых материалов и нанотехнологий
НИТУ МИСиС»

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
Самойлов Владимир Маркович
Начальник отдела инновационного развития и
перспективных разработок, Акционерное общество
«Научно-исследовательский институт конструкционных
материалов на основе графита «НИИГрафит»

кандидат химических наук,
Герасин Виктор Анатольевич
Заведующий лабораторией «Полимерных
нанокомпозитов», Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС
РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук

Защита диссертации состоится «17» марта 2017 г. в 15:00 на заседании Диссертационного
совета Д 212.132.12 при НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 4 в
конференц-зале (ауд. А305)

С диссертацией можно ознакомиться на официальном сайте НИТУ «МИСиС»:
<http://misis.ru/science/dissertations/2016/3338>

Автореферат разослан: «__» ____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук



Горшенков М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Широкое распространение инженерных полимеров с особыми физико-механическими и функциональными свойствами приводит к широкому внедрению этих материалов в области, где традиционно используются другие классы материалов, такие как металлические или керамические. К ним относятся, например, детали конструкций, антифрикционные узлы, износостойкие покрытия, теплоотводящие элементы и др. Еще большего эффекта удастся достичь при использовании композитов на основе инженерных полимеров. Свойства подобных композитов в гораздо большей степени зависят от структуры и взаимодействия структурных элементов, чем для традиционных материалов. Например, при ориентационном вытягивании полимерных молекул прочность материала может увеличиваться в сотни раз. И чем меньше размерный масштаб, на котором можно контролировать структуру материала и характер взаимодействия структурных элементов, тем большего уровня функциональных свойств можно достичь при создании композита. Актуальность данной работы заключается в разработке методов создания наноструктурных композитов, обладающих уникальным сочетанием свойств, что позволяет находить для них новые области применения взамен традиционных материалов.

Важным направлением исследований настоящей работы является разработка высоконаполненных теплопроводящих металл-полимерных композитов. На сегодняшний день промышленные марки теплопроводящих композитов имеют недостаточные показатели по теплопроводности и прочностным характеристикам для полноценной замены металлических элементов конструкций. Например, в радиаторах мощных светодиодных приборов для охлаждения кристалла светодиода необходимо, чтобы теплопроводность материала радиатора составляла не менее 10 Вт/мК, что недостижимо для полимерных материалов. Поэтому разработка композитов с высокой теплопроводностью является актуальной проблемой, и основная задача состоит в разработке способов формирования эффективных, с точки зрения теплопередачи, наноструктур из сетки наполнителя.

Другим важным направлением исследований диссертационной работы является разработка высокотемпературных композитов на полиимидной основе, успешно применяемых в качестве теплоизоляционных и электроизоляционных элементов конструкций, а также в качестве антифрикционных и уплотнительных материалов. Полиимиды (ПИ) на основе пиромеллитового диангидрида (ПМДА) и 4,4-диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ) или полипиромеллитимиды характеризуются одними из самых высоких среди полимеров рабочими температурами эксплуатации (продолжительная до 300 °С, кратковременная до 480 °С), что делает их перспективными материалами для замены в смежных практических областях изделий из металлов, углеграфитов и менее термостойких полимеров. Вместе с тем, изделия из полипиромеллитимидов отличает высокая стоимость (1500-2000 \$/кг), малые объемы выпуска (150-300 т/год), поэтому применяются они, как правило, лишь в наиболее ответственных узлах конструкций. Следовательно, разработка способов получения изделий из полипиромеллитимидов с хорошими прочностными показателями, высокой теплостойкостью при невысокой себестоимости является актуальной проблемой.

Еще одним направлением данной диссертации является разработка полимерматричных композиций триботехнического назначения, содержащих наноструктурные, полимерные и гибридные добавки для функционирования в экстремальных условиях сухого трения, что обусловлено ужесточением требований по скоростям, нагрузкам и усталостным характеристикам к существующим подшипниковым материалам. Большинство подшипников на полимерной основе, в сравнении с подшипниками на металлической основе, имеют относительно невысокие рабочие характеристики и срок эксплуатации. Поэтому создание новых подшипниковых полимерматричных материалов, которые могли бы конкурировать в некоторых отраслях с металлическими, также является актуальной проблемой.

Цель работы: разработка новых функциональных наноструктурных композиционных материалов на полимерной основе с высокими характеристиками теплопроводности, теплостойкости и износостойкости.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Исследовать влияние механоактивационной обработки на свойства высоконаполненных функциональных композитов на полимерной основе с металлическими и квазикристаллическими, наноструктурными наполнителями;
- Исследовать роль наноразмерных добавок углеродных нанотрубок (УНТ) при формировании механических и теплофизических свойств высоконаполненных композиционных материалов;
- Исследовать возможность применения механоактивационного синтеза для переработки отходов термореактивных полиимидных плёнок и получения на их основе блочных теплостойких композитов. Исследовать способы повышения интенсивности диффузионных процессов, протекающих при спекании частиц полиимидных порошков с высокой степенью имидизации;
- Установить закономерности формирования полиимидной порошковой наноструктуры путём твердофазного механосинтеза, обеспечивающей высокие физико-механические и температурные показатели блочного материала;
- Провести структурные, температурные и механические испытания полученных композитов и исследовать влияние морфологии, размера частиц и адгезионных граничных эффектов на их физико-механические и теплофизические свойства;
- Провести испытания трибологических свойств полученных подшипниковых композиций в режиме сухого трения, содержащих наноструктурные гибридные наполнители, а также сформулировать теоретико-эмпирические зависимости износа для разрабатываемых композиционных материалов;
- Разработать высоконаполненные композиты на полимерной основе с максимальным уровнем теплопроводности.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Механоактивационная обработка компонентов позволяет улучшать объемные характеристики композиционных материалов за счёт наноструктурирования компонентов и изменения характера взаимодействия на границе раздела фаз;
- Введение наноразмерных компонентов в композиционные материалы оказывает существенное влияние на физико-механические и теплофизические свойства;
- Механоактивационный твердофазный синтез позволяет получать высоконаполненные композиционные металл-полимерные материалы с высокой теплопроводностью и улучшенными механическими свойствами;
- Механоактивационный твердофазный синтез позволяет получать полиимидные наноструктурированные пресс-порошки, обеспечивающие улучшение физико-механических и температурных свойств блочных изделий, на 85 масс. % состоящих из отходов ПМДА-ДАДФЭ пленок с высокой степенью имидизации;
- Метод повышения антифрикционных свойств полимерматричных композитов за счет использования гибридных наноструктурных добавок.

Научная новизна:

- Установлен положительный эффект улучшения физико-механических свойств высоконаполненных металл-полимерных композитов от изменения характера взаимодействия фаз в результате механоактивационной обработки компонентов и введения наноразмерных добавок (УНТ);
- Показана возможность увеличения теплопроводности (до 23 Вт/мК) высоконаполненных металл-полимерных композитов за счет изменения гранулометрического состава и состояния поверхности порошкового наполнителя (алюминия) при обработке в высокоэнергетических механоактиваторах;
- Установлено повышение износостойкости композитов на основе фторопласта при введении

гибридного наноструктурного наполнителя, сформированного в процессе механохимического синтеза;

- Показана возможность активации инертных отходов ПМДА-ДАДФЭ плёнок в высокоэнергетических механоактиваторах. Сформированные из полиимидных наноструктурированных пресс-порошков блочные образцы показали двукратное увеличение прочности и шестикратное увеличение предельной деформации при изгибе.

Практическое значение полученных результатов:

- Предложен способ получения высоконаполненных теплопроводящих металл-полимерных композитов с теплопроводностью до 23 Вт/мК и прочностью на сжатие до 195 МПа. Это открывает перспективы использования материала в качестве конструкционных охлаждающих элементов в светодиодных приборах, электронных схемах и других высокотехнологичных устройствах, которым необходим эффективный теплоотвод. При этом материал не требует дополнительной химической модификации наполнителя. Его получение отличается простотой и низкими затратами.
- Предложен способ получения теплостойких блочных полиимидных изделий из пленочных отходов ПМДА-ДАДФЭ, что открывает возможность за счёт снижения себестоимости производства расширить сферы применения этих материалов и заменить в некоторых случаях изделия из оригинального ПИ. Возможно изготовление таких деталей, как транспортные пластины для стекольной промышленности, вихревые кольца для плазменных резаков, подвижные детали ткацких станков, пресс-формы для производства изделий из термопластов или резины с высокими требованиями по чистоте.
- Предложенный твердофазный метод механохимического синтеза наноструктурированных полиимидных порошков позволяет избежать экологических проблем, связанных с удалением больших количеств растворителя и имидизационной воды, возникающих в процессе химического синтеза полиимидных порошков.
- Разработанные подшипниковые полимерматричные композиции, содержащие гибридные наноструктурные наполнители, могут найти применение в элементах скольжения и уплотнения в различных механизмах (автомобильные трансмиссии, электромоторы, текстильное оборудование, клапаны и т.д.) как альтернатива металлическим подшипниковым сплавам и замены менее износостойких полимерных подшипниковых композиций.

Личный вклад автора. В диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором на кафедре Физической химии и НИЦ Композиционных материалов НИТУ «МИСиС». Личный вклад автора в настоящую работу состоит в разработке методик и подготовке экспериментальных образцов, проведении экспериментов, расчетов, анализе, обобщении и опубликовании полученных результатов.

Апробация работы. 6-я Московская международная научно-практическая конференция «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ)» 21-24 апреля 2009 (г. Москва), Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике», (г. Пермь, 17 — 21 мая 2010), 19 International Symposium on metastable, amorphous and nanostructured materials, ISMANAM-2012, Moscow, 23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials ISMANAM 2016, July 3rd-8th, Nara, Japan, the 4th International Conference on Nanomechanics and Nanocomposites (ICNN4) Vicenza, 14 - 17 September 2016

По теме диссертации опубликовано 4 статьи и тезисы 5 докладов.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и списка используемых источников из 152 наименований, изложена на 154 странице, включая 76 рисунков и 16 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** показана актуальность темы диссертации, определены цели и задачи работы, показана ее научная новизна и практическая значимость.

ГЛАВА 1 представляет собой аналитический обзор литературы. Рассмотрены современные достижения в области создания теплопроводящих, теплостойких и антифрикционных полимерматричных композитов. На основе анализа литературных данных для каждого класса материала были сформулированы основные проблемы, с которыми сталкивается современная наука, а также приведены возможные пути их решения. По теплопроводящим композитам рассмотрены факторы, оказывающие наибольший эффект на теплопроводность, включающие способы получения объёмных образцов и смешения наполнителей с полимерным связующим, тип, размер наполнителей, их содержание в композите, реологические и адгезионные свойства матрицы и т.д. В результате были сформулированы основные требования к исходным материалам, методике смешения и получения объёмных изделий, где основной задачей является создание высокоэффективной теплопроводящей сетки из наполнителей в композите.

По теплостойким полимерматричным композитам рассмотрены основные способы получения данных материалов, а также возможные пути улучшения их температурных характеристик. Показано, что одной из серьёзных проблем, препятствующие широкому практическому внедрению данных материалов, является их высокая стоимость. Поэтому одной из приоритетных задач является снижение себестоимости производства высокотемпературных теплостойких полимерматричных композитов. В частности, были рассмотрены материалы на основе неплавких полиимидов (полипиромеллитимидов), а также возможность использования отходов производства полипиромеллитимидных плёнок для получения блочных изделий. Показано, что основной трудностью использования отходов ПИ плёнок при получении качественных блочных изделий из полипиромеллитимидов является их нереакционноспособность/инертность, и, как следствие, неудовлетворительные механические свойства блочных образцов.

По антифрикционным полимерматричным композитам рассмотрены примеры использования наноразмерных и гибридных наполнителей, а также их преимущества перед традиционными наполнителями микронных размеров. Сформулированы основные проблемы увеличения срока службы узлов трения, исходя из чего был сделан вывод о том, что для значительного повышения допустимых скоростей и нагрузок подшипника при сухом трении наиболее эффективным решением является использование высокотемпературных полимерных матриц, а также применение гибридных наполнителей, позволяющих снизить потери на трение, и значительно поднять нагрузочную способность композита. Данные аналитического обзора послужили основой для формулирования конкретных задач диссертационной работы, а также обоснования выбора разрабатываемых материалов.

В **ГЛАВЕ 2** описываются материалы и методы исследования. В качестве базового компонента теплопроводящего наполнителя в высоконаполненных металл-полимерных композитах был выбран алюминиевый порошок марки ПА-1. В качестве наноразмерного наполнителя были использованы многостенные углеродные нанотрубки (УНТ) марки «Таунит-М», (ООО «Технаноцентр», Тамбов, Россия). Внешний и внутренний диаметр УНТ 4–8 нм и 8–15 нм, соответственно. Длина более 2 мкм. В качестве матричной основы высоконаполненных композитов была выбрана эпоксидная смола марки КДА, в качестве отвердителя – Этал-45М.

Базовым материалом для создания теплостойких блочных полиимидов выбраны промышленные отходы производства полиимидных плёнок толщиной 40 мкм, представляющие собой полиимиды на основе пиромеллитового диангидрида (ПМДА) и 4,4-диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ) или полипиромеллитимиды. В качестве модифицирующих добавок использовался полиимидный пресс-порошок марки ПИ-ПР-20 (или ПМ-69), а также полиимидная смола марки СП-97С.

Для получения композитов трибологического назначения в качестве полимерных матриц выбраны высокотемпературные термопласты полифениленсульфид и фторопласт-4МБ. В качестве наполнителя антифрикционных композитов использовались отходы производства полиимидо-фторопластовой плёнки марки ПМФ (со фторопластовым покрытием толщиной 10 мкм) толщиной 50 мкм. В качестве наноразмерных частиц использовались квазикристаллические (КК) порошки системы Al-Cu-Fe, технический углерод со средним размером 20 нм, наноалмазы со средним размером 5 нм.

Для приготовления ориентированных нанокомпозитов в качестве матрицы был выбран сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) марки GUR 4120 (производство Ticona) с молекулярной массой $5 \cdot 10^6$ г/моль. В качестве наноразмерного наполнителя применялись многостенные углеродные нанотрубки УНТ марки «Таунит-М».

В настоящей работе для механоактивационной (далее МА) обработки и синтеза порошковых композитов использовался планетарный активатор АПФ-3: (1) приготовление порошковых наполнителей алюминий/углеродные нанотрубки для создания теплопроводящих нанокомпозитов; (2) приготовление полиимидных пресс-порошков порошков из отходов производства плёнок для создания теплостойких и антифрикционных нанокомпозитов; (3) получение антифрикционных композиций на основе фторопласта (Ф4МБ), полифениленсульфида (ПФС) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ).

Блочные образцы высоконаполненных композитов Al/УНТ-смола получали путём предварительного смешения порошков Al и Al/УНТ с эпоксидным связующим (предварительное ручное смешение смолы с отвердителем в пропорции 2:1) в специальной высокоскоростной контейнере-мешалке в течение 3 мин, после чего производилось отверждение полученной смеси в пресс-форме при температуре 125 °С и давлении 50 МПа. Блочные образцы на основе полиимидов получали методом горячего прессования при температурах 390-400 °С и давлениях 80-100 МПа. Блочные образцы антифрикционных композитов на основе высокотемпературных матриц ПФС и Ф-4МБ получали методом горячего прессования при температурах 265-310 °С и давлениях 20-35 МПа.

Формирование ориентированных нанокомпозиционных материалов осуществлялось в несколько этапов. На первом этапе методом прессования получали монолитные нанокомпозиционные материалы с изотропной структурой ($T=180$ °С, $p=25$ МПа). На втором этапе получали ориентированные прекурсоры нанокомпозитных материалов методом одноосной вытяжки при комнатной температуре до достижения удлинения 200%. На третьем этапе ориентированные прекурсоры формовались в ориентированные нанокомпозиционные материалы методом повторного прессования при 130 °С.

Предложен метод изготовления металл-полимерных подшипников с использованием объемных ориентированных нанокомпозитов в виде радиальной подшипниковой втулки. Получение металл-полимерных подшипников происходило с учётом технологических особенностей изготовления объемных ориентированных нанокомпозитов СВМПЭ/ф-МУНТ

Гранулометрический анализ порошков Al и Al-УНТ проводился в соответствии с рекомендациями ГОСТ 18318-94 на виброустановке Fritch Analizette 3. Сканирующую электронную микроскопию порошковых и блочных образцов материалов проводили на микроскопах Hitachi TM-1000 и JEOL JSM-6610LV. Механические испытания на растяжение, изгиб и сжатие блочных образцов проводили на универсальной машине Zwick/Roell согласно рекомендациям ASTM D638, ГОСТ 4651-2014 и ГОСТ 4648-2014. Плотность объемных композитов определялась методом гидростатического взвешивания. Исследования температуропроводности блочных образцов высоконаполненных композитов Al-УНТ/смола проводились на установке LFA447 NanoFlash. Удельную теплоемкость C_p определяли с помощью калориметра DSC 204 F1. Изучение особенностей молекулярной структуры полиимидных (ПИ) порошков, полученных в результате МА, а также блочных ПИ образцов, проводили с помощью ИК-Фурье спектрометра Thermo Nicolet 380. Для оценки

термостойкости разработанных блочных образцов ПИ использовали совмещённый ДСК-ТГ анализатор TA Instruments Q600. Испытание проводилось на воздухе в двух режимах: нагрев с 30 до 500 °С при 10 °С/мин и выдержка при 300 °С в течении 30 мин. Для изучения температурных особенностей модуля и внутреннего трения блочных ПИ применялся динамомеханический анализатор TA Instruments Q800. Также с помощью ДМА проводилась оценка теплостойкости блочных ПИ при нагрузке 1,8 МПа. Для проведения трибологических испытаний композитов на основе ПИ, ПФС и Ф-4МБ в режиме сухого трения применялся модельный узел трения (геометрия контакта блок-на-кольце), в котором с металлическим контртелом из легированной стали 40Х контактирует модельный образец из антифрикционного композиционного материала. Скорость скольжения на поверхности трения модельного образца составляла 2,6 - 5,0 м/с, нормальная нагрузка 9,6 – 19,2 Н.

Получено два типа металл-полимерных радиальных подшипников скольжения на основе СВМПЭ, отличающихся содержанием ф-МУНТ в полимерном слое: слой ориентированного ненаполненного СВМПЭ и слой объемного ориентированного нанокompозита СВМПЭ/1%ф-МУНТ. В качестве вкладыша подшипника скольжения было использовано стальное металлическое кольцо марки AISI304. Испытания радиальных подшипников скольжения проводились на испытательном подшипниковом стенде при скорости 0,696 м/с и нагрузке от 57.3 кПа до 100 кПа, путь трения 2,5 км

В ГЛАВЕ 3 представлены результаты разработки высоконаполненных теплопроводящих нанокompозитов Al-УНТ/смола. В **первой части** главы проведено исследование влияния

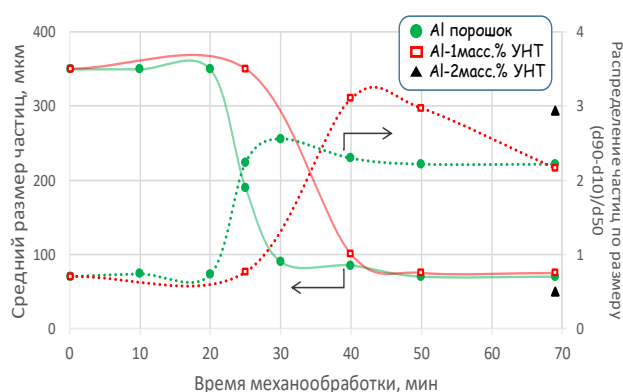


Рис.1 Изменение среднего размера частиц и распределения частиц по размеру порошков Al и Al/УНТ в процессе МА в активаторе АПФ-3

промежуточной стадии МА смещается с 25 до 40 мин, стационарной стадии МА – с 30 до 70 мин. После 40 мин МА порошки Al/УНТ имеют более широкое распределение частиц по размерам по сравнению с чистым Al. Введение 2 масс.% УНТ приводит к формированию после 70 мин МА более мелких Al/УНТ порошков со средним размером 50 мкм. Предполагается, что введение УНТ, имеющих высокую жёсткость, может инициировать рост трещин, дефектов в алюминиевых частицах в процессе их совместной МА, тем самым увеличивая интенсивность измельчения Al порошка в процессе МА. Применение МА для получения Al/УНТ порошков способствует преодолению проблемы агломерации УНТ и, тем самым, приводит к равномерному распределению УНТ в композите. Порошки Al/УНТ, полученные методом МА, могут иметь улучшенное взаимодействие с эпоксидной матрицей за счет более развитой поверхности.

Во второй части проведено исследование механического поведения высоконаполненных композитов Al/смола и Al-УНТ/смола при сжатии. Влияние среднего размера частиц Al и содержания УНТ на прочность при сжатии показано на рис. 2: с

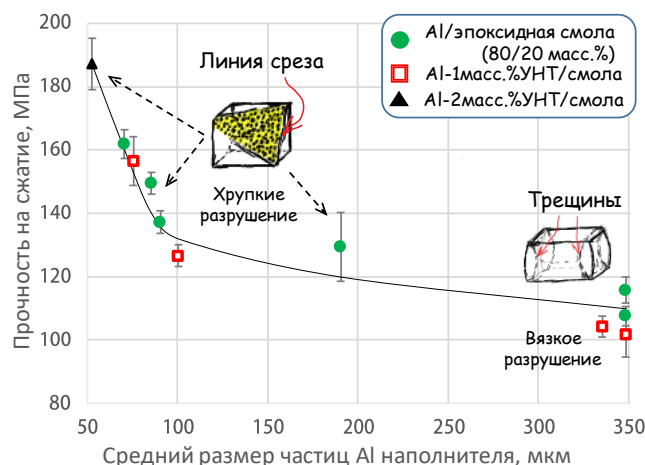


Рис.2 Влияние размера частиц Al наполнителя и содержания УНТ на прочностные характеристики высоконаполненных композитов Al/УНТ-эпоксидная смола

выконаполненных композитов, имеющих мелкодисперсную структуру (средний размер Al менее 100 мкм), обнаружена линейная корреляция прочности с плотностью образцов. Плотность образцов высоконаполненных композитов определяется содержанием наполнителя, и зависит от наличия пор и других структурных дефектов в материале. При условии, что содержание эпоксидной смолы является достаточным для полного смачивания частиц Al наполнителя, механическое поведение композитов с мелкодисперсной структурой характеризуется большей чувствительностью к граничным дефектам, нежели в крупнодисперсных структурах, вследствие большей протяженности границ наполнитель-матрица. Последнее может находить отражение в зависимости прочности от плотности образцов.

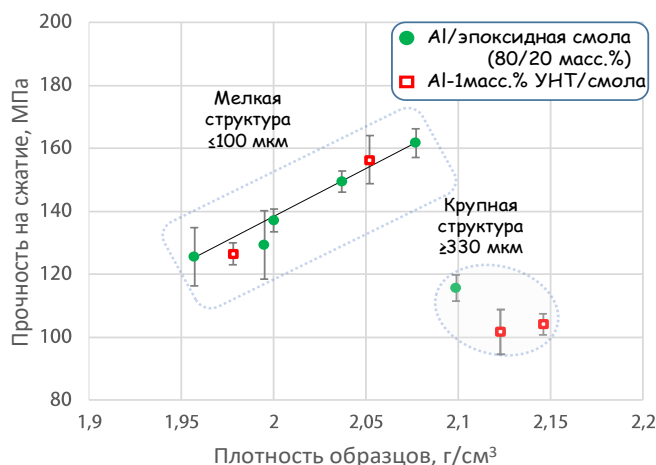


Рис.3 Влияние плотности заготовок на прочностные характеристики высоконаполненных композитов Al/УНТ-смола

В третьей части представлены результаты исследований теплопроводности и микроструктуры высоконаполненных композитов Al/смола и Al-УНТ/смола (рис. 4). Обнаружено сильное влияние на температурные свойства размера частиц Al наполнителя и содержания УНТ в материале. Теплопроводность композита возрастает от 10 до 23 Вт/мК при уменьшении среднего размера частиц Al до 100 мкм. Дальнейшее уменьшение среднего размера частиц Al до 50 мкм не приводит к улучшению теплопроводности. Введение 1-2 масс. % УНТ приводит к снижению теплопроводности композита с 23 до 16-13,5 Вт/мК. Анализ блочных микроструктур композитов Al/смола и Al-УНТ/смола показал, что содержание Al наполнителя в материале может варьироваться от 63 до 70 об. %, в зависимости от плотности упаковки частиц наполнителя Al или Al/УНТ. Последнее, в свою очередь, напрямую связано с распределением частиц по размерам и формой частиц наполнителя.

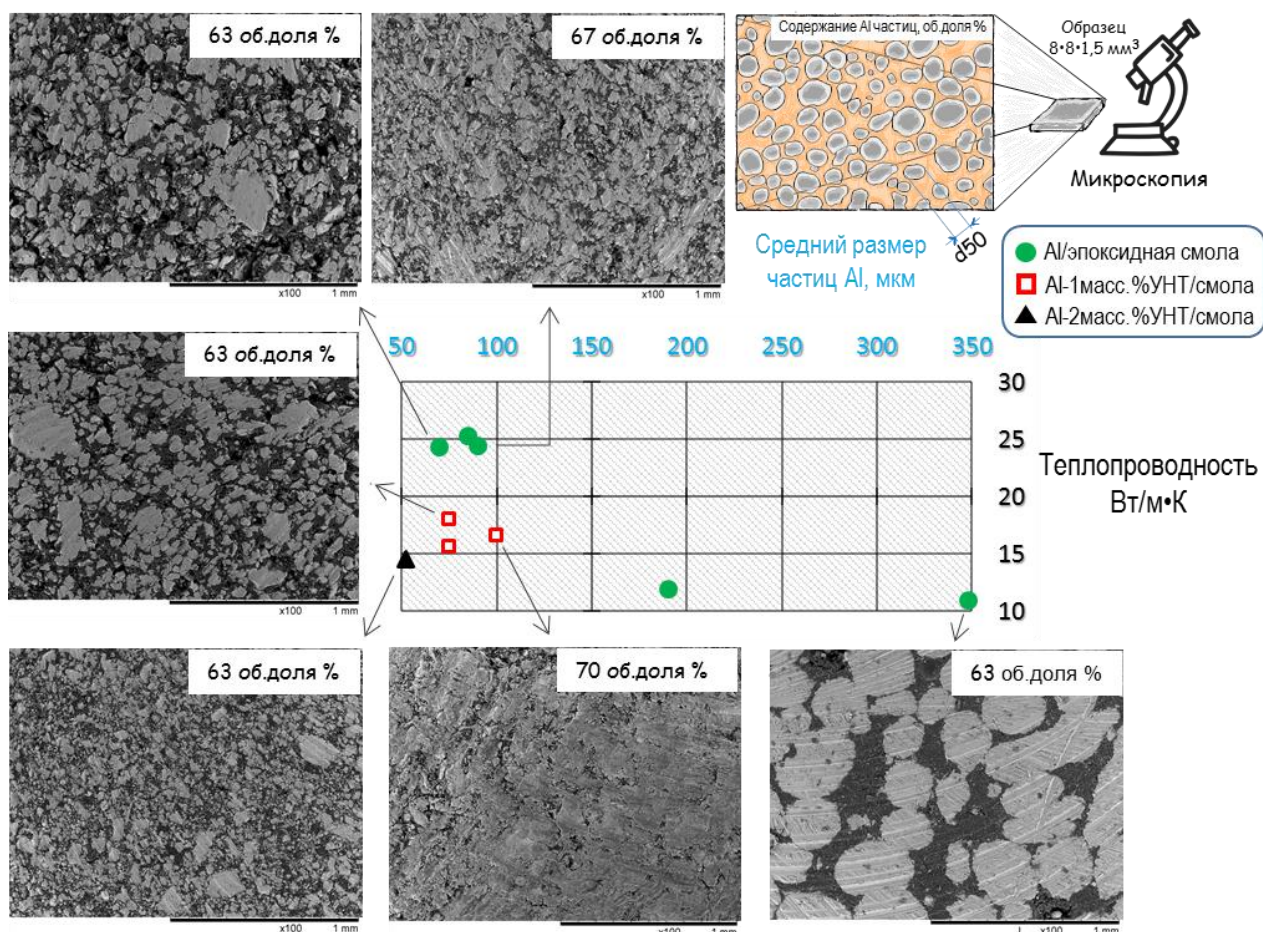


Рис.4 Теплопроводность высоконаполненных композитов Al/смола и Al-УНТ/смола

Применение метода МА позволяет повысить плотность упаковки наполнителя в композите посредством расширения распределения частиц Al по размерам. В общем случае, чем выше плотность упаковки наполнителя, тем выше максимальная степень наполнения, и, как следствие, выше теплопроводность композита. С одной стороны, теплоперенос через крупные частицы происходит легче, чем через мелкие вследствие меньшей протяжённости границ. С другой стороны, мелкие частицы, при идентичных степенях наполнения, расположены ближе друг к другу в композите, что означает формирование более тонкого межфазного полимерного слоя. Отсюда более низкое граничное теплосоппротивление наполнитель-матрица, и, как результат, теплопередача через сетку частиц наполнителя становится более эффективной.

Схематичная иллюстрация влияния размера частиц Al наполнителя на теплопроводность в высоконаполненных композитах Al/ смола представлена на рис. 5. Мелкодисперсные Al частицы (<100 мкм) формируют в материале значительно более разветвлённую теплопроводящую сетку, чем в случае грубодисперсных частиц Al (> 330 мкм), что выражается в резком увеличении теплопроводности с 10 до 23 Вт/мК. Также мелкодисперсные Al порошки с широким распределением по размерам могут образовывать в материале кластеры с более высокой способностью к теплопередаче как результат некоторой деформации мягких Al частиц в процессе цикла изготовления блочных образцов. Введение 1-2 масс.% дисперсных УНТ приводит к снижению теплопроводности высоконаполненных композитов Al / эпоксидная смола с 23 до 16-13,5 Вт/мК, что, как предполагается, обусловлено ростом граничного теплосоппротивления Al-УНТ и УНТ-УНТ контактов.

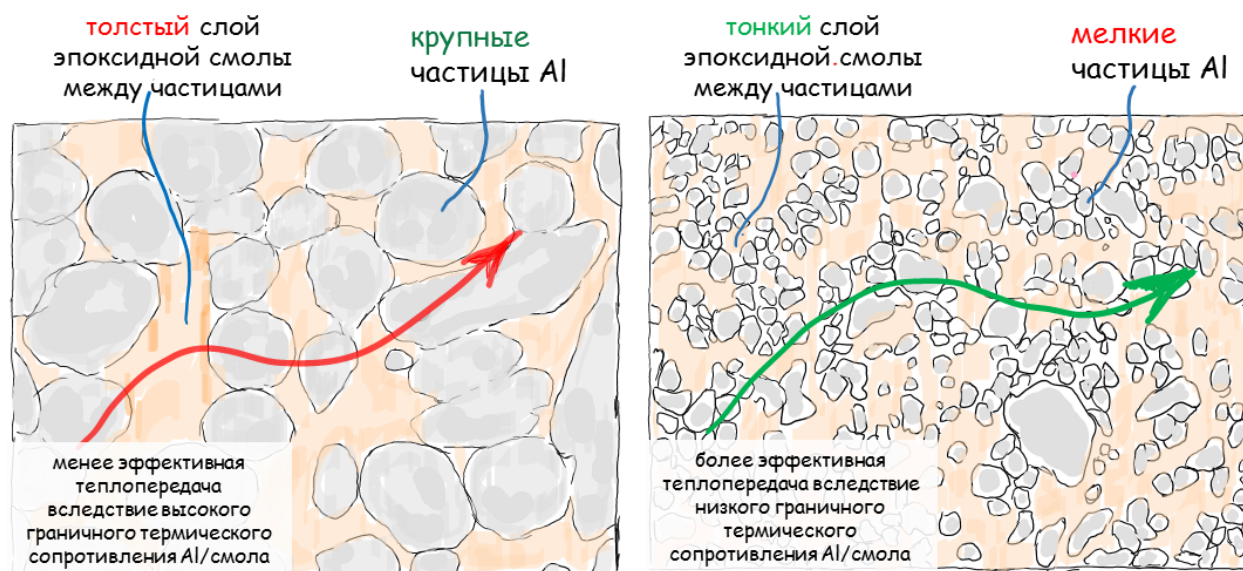


Рис.5 Схематичное влияние размера частиц дисперсного наполнителя на теплопроводность высоконаполненного полимерматричного композита

В ГЛАВЕ 4 представлены результаты разработки теплостойких блочных полиимидных (ПИ) нанокомпозитов. В **первой части** главы проведено исследование влияния механоактивационной обработки на морфологию, средний размер и распределение частиц по

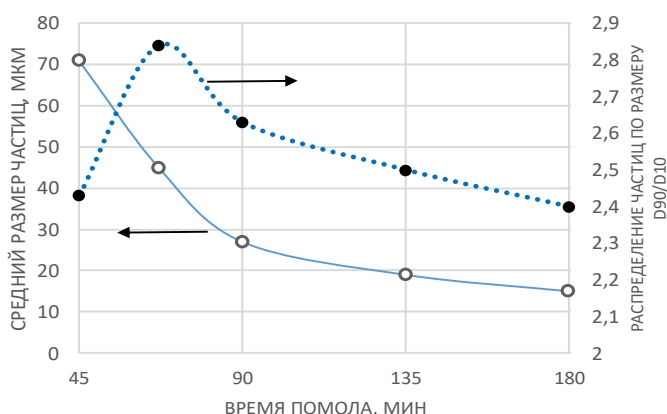


Рис. 6 Изменение среднего размера и распределения частиц по размеру ПИ порошка в процессе МА

размерам порошков ПИ, полученных из отходов производства плёнок (рис. 6). Средний размер частиц ПИ быстро уменьшается с 70 до 30 микрон в интервале 45-90 мин МА, а затем медленно уменьшается до 18 микрон в интервале 90-180 мин. Кривая распределения частиц ПИ по размерам имеет экстремум в районе 67 мин МА, соответствующей максимальному распределению ПИ частиц по размеру, и точку перегиба в районе 90 мин МА, указывающую на переход от промежуточной к финальной стадии МА

(распределение частиц по размерам сужается, средний размер частиц достигает предельно малых значений). С целью изучения структурных изменений ПИ в процессе МА проведена инфракрасная спектроскопия (ИК) исходной плёнки и ПИ порошка. (рис. 7). Интенсивность всех главных пиков ПИ возрастает после МА обработки пленки. Это может быть связано как с различной ориентацией макромолекул ПИ в плёнке и полученных методом МА порошках. так и со структурными изменениями ПИ. В процессе МА обработки ПИ плёнки может происходить разрыв макромолекул, приводящий к образованию свободных радикалов. Последние вступают в реакцию с кислородом, вызывая окисление ПИ, что сопровождается увеличением концентрации кислород содержащих групп (соответствует ИК-пикам при 1716,

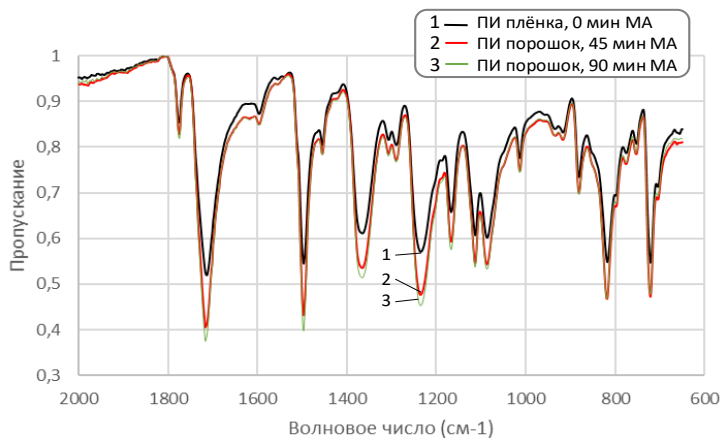


Рис. 7 ИК-спектры ПИ плёнки и порошка, полученного в результате МА плёнки в планетарном активаторе АПФ-3

1236 см^{-1}). Прохождение процессов аморфизации и кристаллизации можно оценить по изменению величин пиков при 721, 881 см^{-1} (аморфная часть) и 800 см^{-1} (кристаллическая) соответственно. Как следует из ИК-спектров, интенсивности пиков при 721, 881 см^{-1} возрастают, тогда как пик при 800 см^{-1} отсутствует, что указывает на увеличение степени аморфизации структуры ПИ в процессе МА.

Во второй части проведено исследование физико-механических

свойств и микроструктуры блочных полиимидов, полученных методом МА. Результаты по плотности и прочностным характеристикам на изгиб блочных образцов ПИ, а также влияние среднего размера частиц ПИ и модифицирующих добавок полиимидной смолы СП-97 и порошка ПМ-69, представлены на рис. 8. Плотности блочных образцов возрастают с уменьшением среднего размера ПИ частиц (рис.8, а). Плотности блочных образцов ПИ/ПМ-69 (15 масс. %) и ПИ/СП-97 (10 масс. %) имеют более высокие показатели. Это указывает на то, что при добавлении модифицирующих добавок СП-97 и ПМ-69 происходит повышение интенсивности процессов спекания ПИ частиц, в результате чего формируются более плотные структуры. Характер изменения механических свойств на изгиб блочных ПИ материалов различен (рис.8,б,в), и зависит от типа (жидкий СП-97 или порошковый ПМ-69) модификаторов. Для ненаполненного ПИ прочность и деформация при изгибе снижаются с 60 до 50 МПа с уменьшением среднего размера ПИ частиц с 70 до 30 мкм, и при размере ПИ частиц менее 30 мкм остаются неизменными. Для блочной композиции ПИ/СП-97 (10 масс. %) прочность на изгиб составляет 86 МПа в диапазоне среднего размера ПИ 30-70 мкм. С дальнейшим уменьшением среднего размера ПИ частиц прочность заготовки быстро падает с 86 до 65 МПа. Для блочной композиции ПИ/ПМ-69 (15 масс. %) прочность линейно возрастает с 70 до 85 МПа с уменьшением среднего размера ПИ частиц с 70 до 16 мкм. Аналогичное поведение показывают деформационные характеристики блочных образцов ПИ. Микроструктура ненаполненного блочного ПИ, содержащего частицы размером 70 мкм, выглядит рыхлой, с высокой степенью слоистости (рис. 8). Отмечается слабое присутствие признаков спекания между частицами ПИ после горячего прессования ПИ порошка, что объясняется высокой степенью инертности ПИ. В сравнении с ненаполненным ПИ, микроструктуры композиций ПИ/ПМ-69 и ПИ/СП-97 представляются более плотными, видно прохождение процессов спекания между ПИ частицами, что находит отражение в увеличении плотности, и прочности образцов. Эффективность действия добавки СП-97 по активизации процессов спекания ПИ порошков представляется более высокой, поскольку в ПИ/СП-97 границы между частицами выражены в меньшей степени по сравнению с микроструктурой образца ПИ/ПМ-69.

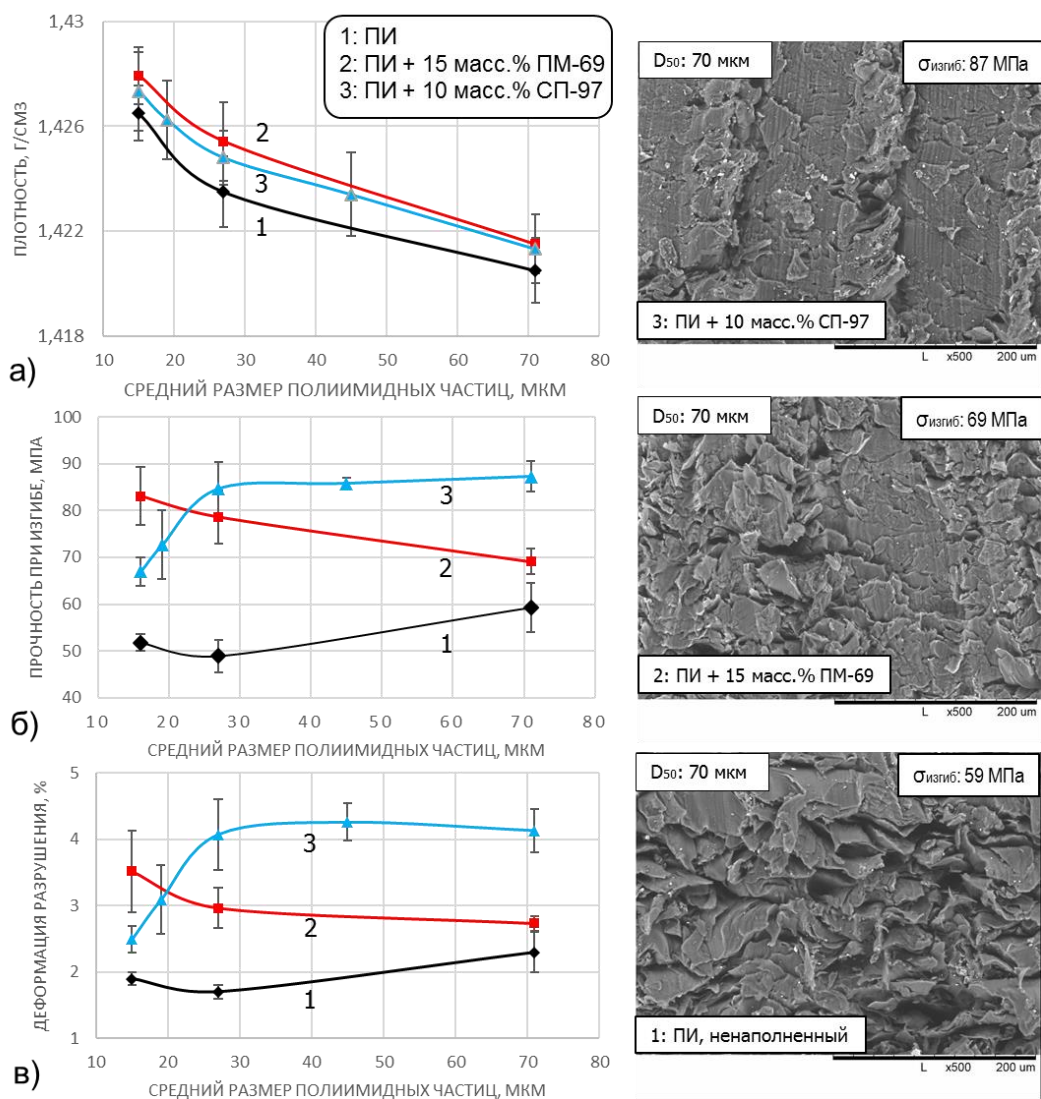


Рис. 8 Влияние среднего размера частиц ПИ порошка на физико-механические свойства блочных образцов ПИ: плотность (а), прочность на изгиб (б), деформация разрушения (в)

Для полученных блочных ПИ образцов была проведена ИК спектроскопия, результаты которой представлены на рис. 9. Структура блочных ПИ имеет высокую степень имидизации. Положение основных линий спектров блочных ПИ, ПИ/СП-97 и ПИ/ПМ-69 совпадает.

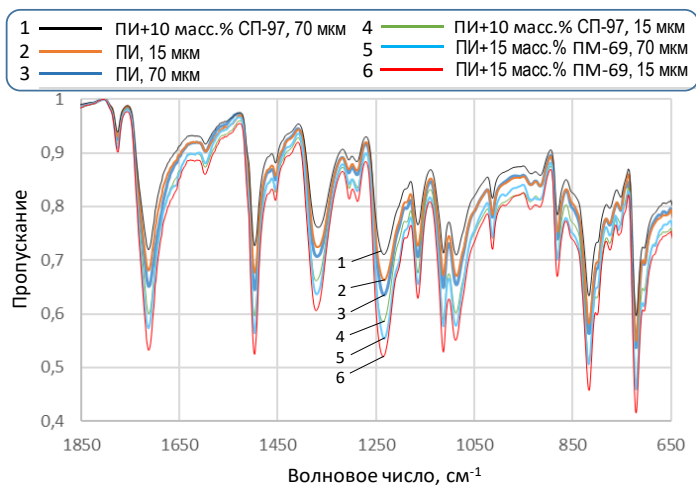


Рис. 9 ИК спектры блочных образцов ПИ

Появление новых пиков не обнаружено, что может говорить о высокой степени однородности структуры полученных блочных ПИ композиций. Основное отличие состоит в величине основных пиков пропускания, свидетельствующих о прохождении в процессе МА процессов аморфизации (рост пиков 721 и 881 см^{-1}) и окисления ПИ (рост пиков 1716, 1236 см^{-1}), что отмечается для мелкодисперсных структур ПИ, полученных при продолжительной МА обработке. На основании исследований сделан вывод, что механизмы действия

модификаторов порошкового типа ПМ-69 и жидкой смолы СП-97 по улучшению процессов спекания и механических свойств блочных образцов ПИ различны (рис.10).

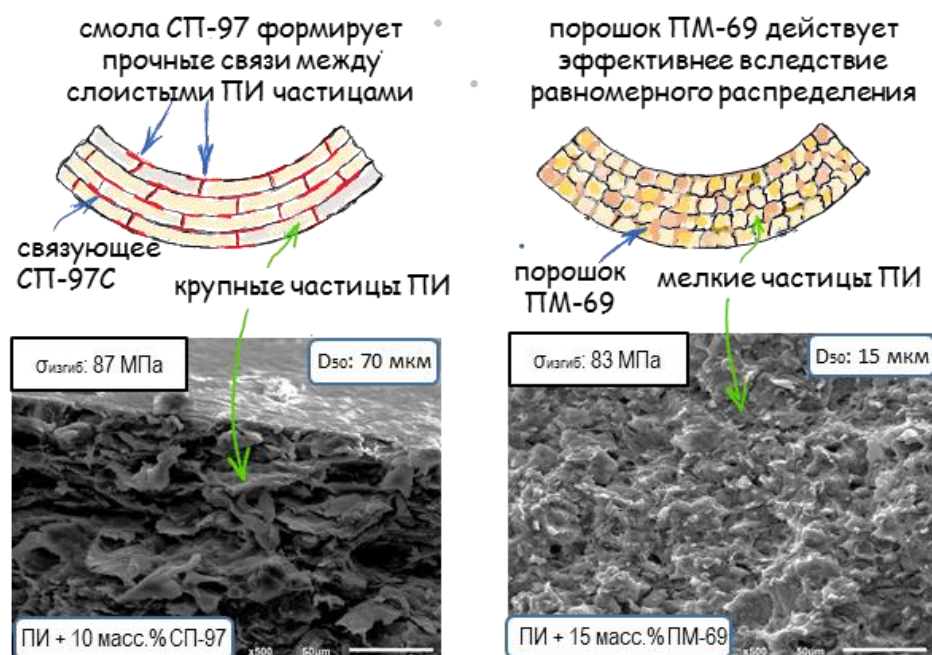


Рис.10 Влияние наполнителей жидкого и порошкового типа по улучшению механических свойств блочных ПИ, в зависимости от степени дисперсности исходного ПИ порошка

Связующее СП-97 эффективнее работает на крупных структурах (средний размер частиц ПИ 50-70 мкм), что может быть обусловлено формированием слоистых структур с сильным перекрытием частиц, где связующее СП-97 формирует прочные связи в процессе горячего прессования. С другой стороны, порошковая добавка ПМ-69 даёт лучший эффект на более мелких структурах (средний размер ПИ 15-30 мкм), что может быть связано с более равномерным распределением ПМ-69.

После того, как были исследованы особенности физико-механического поведения двухкомпонентных систем ПИ/СП-97 и ПИ/СП-97, были получены трехкомпонентные системы блочных ПИ/СП-97/ПМ-69 с целью дополнительного повышения прочностных показателей. Полученные с помощью метода МА трехкомпонентные ПИ композиции имеют более высокие прочностные показатели, нежели двухкомпонентные системы за счет синергетического эффекта СП-97 и ПМ-69. В результате оптимизация по составу и среднему размеру ПИ позволила повысить прочности образцов с 87 до 110 МПа (рис.11).

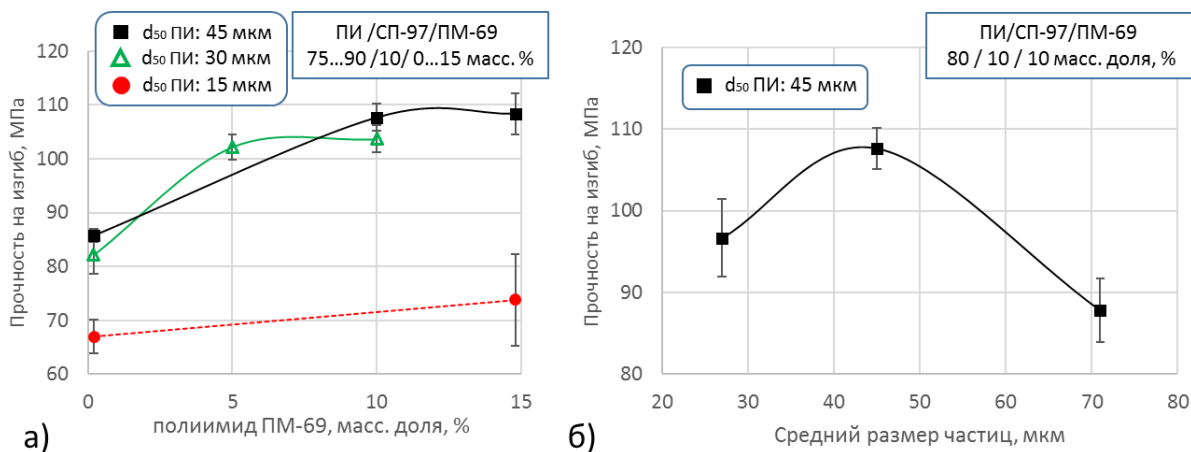


Рис.11 Оптимизация прочности на изгиб трехкомпонентной системы блочного ПИ/СП97/ПМ-69 по составу (а) и среднему размеру ПИ частиц (б)

В третьей части проведено исследование температурных характеристик блочных полиимидов, полученных методом МА. Результаты ДМА анализа блочных ПИ различного состава представлены на рис.12. Ненаполненные блочные ПИ, а также ПИ/СП-97 характеризуются линейным поведением модуля упругости в интервале температур 50-350 °С, после чего модуль снижается более интенсивно, что является типичным для полиимидов на основе пиромеллитового диангидрида (ПМДА) и 4,4-диаминодифениловый эфира (ДАДФЭ).

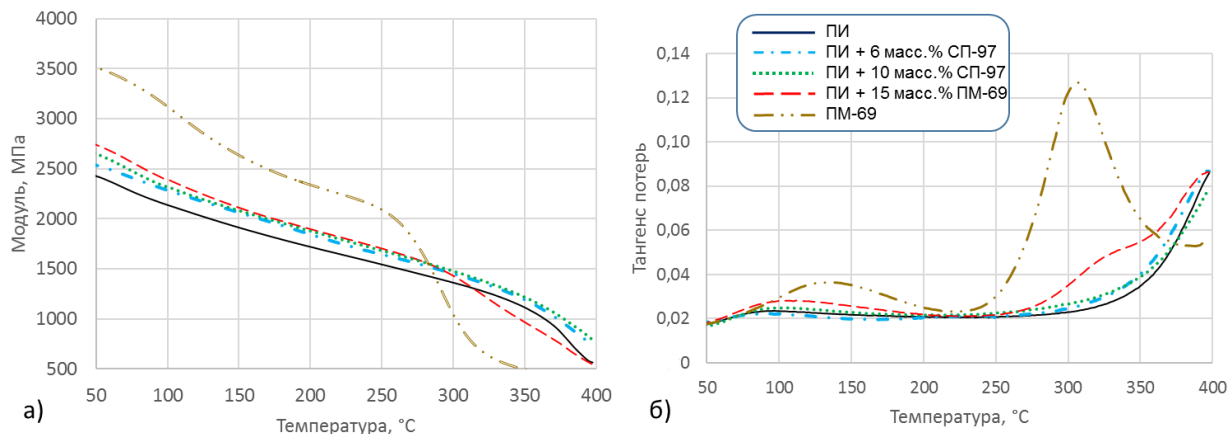


Рис. 12 Динамический механический анализ (ДМА) образцов ПИ: модуль упругости (а), тангенс потерь (б)

Кривая тангенса потерь ПИ имеет небольшой пик около 100-125 °С, возникающий из-за β -релаксации ПИ и сильный рост при температуре 360 °С вследствие начала прохождения α -релаксации (размягчения) ПИ. При добавлении связующего СП-97 динамический модуль и тангенс потерь ведут аналогично ненаполненному ПИ. Однако динамический модуль (жесткость) ПИ/СП-97 возрастает, что свидетельствует о сильном взаимодействии между матрицей ПИ и связующим СП-97. Добавление ПМ-69 приводит к изменению в поведении модуля и тангенса потерь в области высоких температур: для ПИ/ПМ-69 наблюдается релаксационный пик при 320 °С, связанный с размягчением ПМ-69. Таким образом, согласно данным ДМА было установлено, что микроструктура ПИ/СП-97 однофазная, тогда микроструктура ПИ/ПИ-69 двухфазная.

С помощью ДМА метода проведена оценка теплостойкости полученных блочных ПИ материалов (рис.13). Показано, что теплостойкость блочного ПИ материала находится в районе 290 °С, что уступает коммерческому полиимиду Весел (Дюпон), но соответствует уровню промышленного полиимид ПМ-69. Оценка термостойкости на воздухе

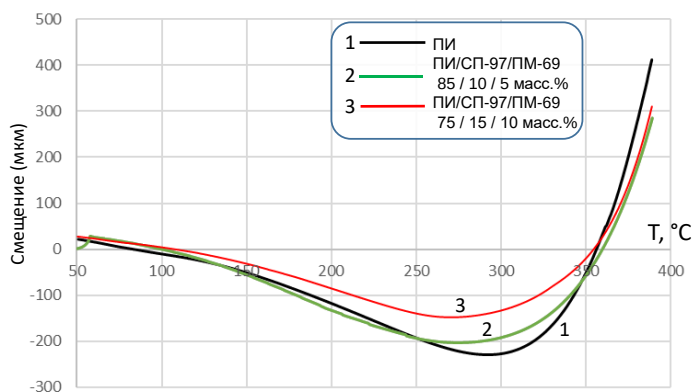


Рис. 13 Оценка теплостойкости блочных ПИ материалов с помощью метода ДМА. 3-х точечный изгиб, нагрузка 1,8 МПа

разработанного блочного ПИ проводилась путём при нагреве образцов до 500 °С, а также выдержки при 300 °С в течении 30 мин. Для сравнения в тех же условиях были проведены испытания блочных образцов коммерческих ПИ марок Веспел и ПМ-69. Результаты измерений показали, что разработанный ПИ материал выдерживает 300 °С без потери массы, а при нагреве до 450 °С, потеря массы составляет менее 1 %, что соответствует уровню промышленных аналогов.

В ГЛАВЕ 5 представлены результаты разработок полимерных нанокомпозитов антифрикционного назначения на основе высокотемпературных термопластов. В **первой части** проведено исследование подшипниковых нанокомпозитов на основе фторопласта (Ф4МБ). Механических испытания на сжатие системы Ф4МБ/ПИ в широком интервале концентраций показали, что с увеличением содержания ПИ в интервале 0-50 масс.% предел текучести материала возрастает с 13 до 22 МПа, и далее, при содержании ПИ более 50 масс.%, снижается с 22 до 17 МПа. Последнее связано с ослаблением структуры и возникновением внутренних дефектов композита как результат контактирования неспеченых ПИ частиц в материале. Ещё более заметным является изменение характера пластичности композиции Ф4МБ/ПИ. Ненаполненный фторопласт является вязким материалом, и поэтому при сжатии расплющивается без разрушения при установленном экспериментом интервале деформации

сжатия. С введением ПИ пластичность материала Ф4МБ/ПИ снижается, что становится особенно заметным при содержании ПИ выше 25 масс. %. Исходя из результатов был сделан вывод, что при разработке антифрикционных подшипниковых композиций не следует использовать высокие степени наполнения, что обуславливается снижением демпфирующих характеристик фторопласта. Результаты испытаний на трение и износ композитов на основе Ф4МБ приведены на рис. 14. Исследования двухкомпонентной системы Ф4МБ/ПИ в диапазоне концентраций от 0 до 75 масс. % ПИ показало, что действие одиночной добавки ПИ на трение практически нейтрально (рис.14, составы № 2-4). Износ материала снижается в 2 раза при наполнении 50 масс. % ПИ и более. С увеличением содержания ПИ отмечается рост твёрдости и упругого модуля (рис.14, б), однако высокие степени наполнения ПИ приводят к охрупчиванию композита. Для сохранения пластичности и ударостойкости фторопласта исследована подробнее область

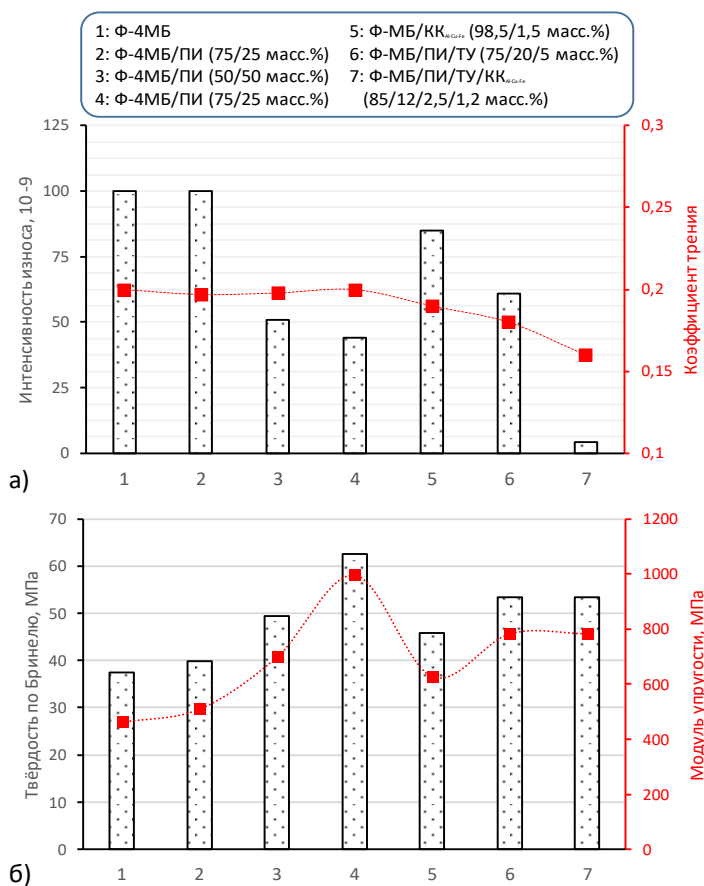


Рис. 14 Результаты трибологических испытаний композиций (2,6 м/с, 19,2 Н) на основе Ф4МБ/ПИ: интенсивность износа и потери на трение (а), твёрдость и модуль упругости (б)

наполнения от 0 до 25 масс. %. Тестировались многокомпонентные композиции, содержащие полиимид (ПИ), технический углерод (ТУ) и квазикристаллы (КК_{Al-Cu-Fe}) (составы № 6, 7). ПИ выступал в качестве полимерного микроразмерного наполнителя, ТУ и КК_{Al-Cu-Fe} выступали в качестве наноразмерных добавок. Исследования двухкомпонентной системы Ф-4МБ/КК_{Al-Cu-Fe} (состав № 5) показали невысокую эффективность одиночной добавки КК_{Al-Cu-Fe} по влиянию на интенсивность изнашивания, что обусловлено недостаточной поверхностной активностью КК_{Al-Cu-Fe} и их выкрашиванием из полимерного связующего в процессе трения композита по контр-телу. Для многокомпонентной системы Ф-4МБ/ПИ/ТУ/КК_{Al-Cu-Fe} (состав № 7) интенсивность изнашивания снижается на два порядка в сравнении с ненаполненным Ф-4МБ и другими тестируемыми композициями на основе Ф-4МБ. Этой композиции соответствует наиболее низкий коэффициент трения. Для объяснения полученного результата предложена

модель износа полимерматричного композита (рис.15), содержащего микроразмерные и наноразмерные частицы (гибридный наполнитель).

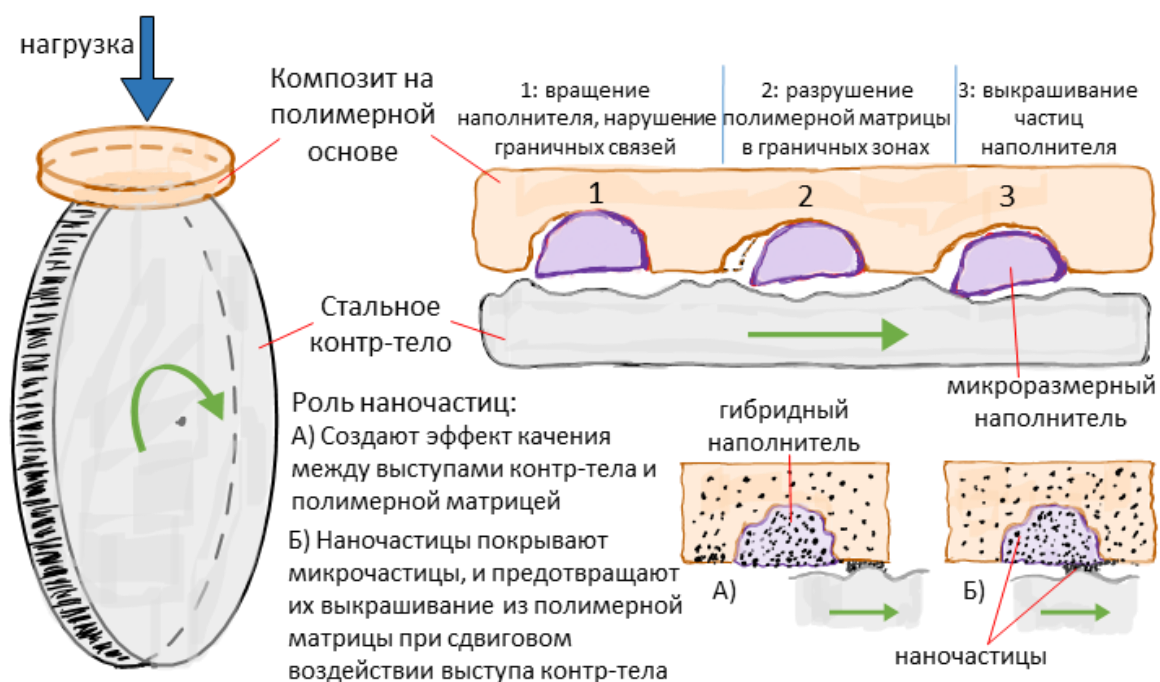


Рис. 15 Модель износа полимерматричного композита, содержащего частицы микронного размера, и роль наночастиц по улучшению трибологических свойств материала

Во **второй части** главы проведено исследование подшипниковых композитов на основе полифениленсульфида (ПФС), результаты которых представлены на рис.16. Исследование

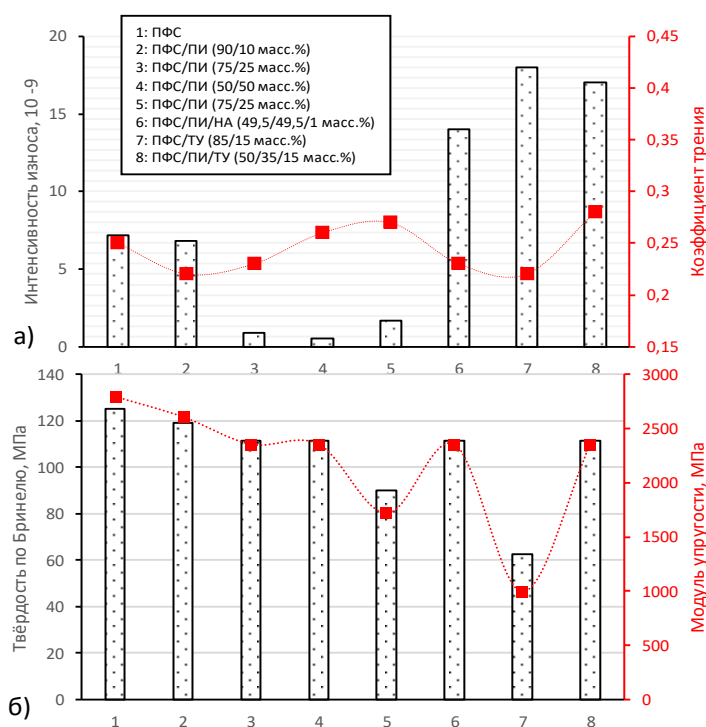


Рис. 16 Результаты трибологических испытаний (2,6 м/с, 19,2 Н) композиций ПФС/ПИ: интенсивность износа и потери на трение (а), твёрдость и модуль упругости (б)

двухкомпонентной системы ПФС/ПИ в широком интервале концентраций показало снижение на порядок интенсивности изнашивания материала при содержании ПИ наполнителя 25 масс.%. При содержании 50 масс.% ПИ износ материала продолжает уменьшаться, несмотря на снижение твёрдости и модуля упругости материала. Исследованы композиции ПФС/ПИ, содержащие добавки ТУ, Ф-4МБ и наноалмазов. Введение 15 масс.% ТУ отрицательным образом влияет на трибологию ПФС (состав №7), что отражается в значительном повышении интенсивности изнашивания, падении твёрдости и упругого модуля. Причиной этого является повышенная

концентрация ТУ, в результате чего образуется ослабляющая сетка из контактируемых друг с другом частиц. В случае тройной системы ПФС/ПИ/ТУ (50/35/15 масс. %) износ остается на высоком уровне, несмотря на повышение твердости и упругого модуля композита (состав №8). Введение 1 масс. доля, % наноалмазов в систему ПФС/ПИ (50/50 масс. %) также не приводит к улучшениям трибологических характеристик. Напротив, они выкрашиваются из полимера в процессе трения, при этом некоторое время оставаясь в контактной зоне трения, вызывают абразивный износ поверхности композита. Таким образом, при данных составах композиций на основе ПФС трёхкомпонентные системы по износостойкости значительно уступают двухкомпонентной композиции ПФС/ПИ. Предполагается, что при сдвиговом воздействии частицы ПИ прочно удерживаются в полимерной матрице, благодаря развитой поверхности как результат механоактивационной обработки, тем самым эффективно противостоят внешним воздействиям со стороны твёрдых выступов контр-тела (рис.17). Механическое поведение системы ПФС/ПИ в значительной степени отличается от Ф-4МБ/ПИ. При содержании ПИ 25 масс. % прочность на сжатие композита ПФС/ПИ находится на уровне ненаполненного ПФС (110 МПа), при этом деформация разрушения возрастает с 1,5 до 2,5 %. В интервале 25-33 масс. % ПИ наблюдается резкое падение прочности материала со 110 до 60 МПа. С увеличением содержания ПИ с 33 до 90 масс.% прочность материала линейно уменьшается с 60 до 30 МПа. Хрупкая матрица ПФС по сравнению с вязким Ф-4МБ имеет более высокую чувствительность к структурным дефектам композита. Таким образом, оптимальным составом можно считать композицию ПФС/ПИ (75/25 масс. %). Полученный материал имеет очень низкий коэффициент температурного расширения в температурном интервале 25-150° С, составляющий 51 мкм/м °С. В интервале 150-225 °С коэффициент вырастает до 155 мкм/м-°С. Полученный материал может быть использован в качестве подшипниковой композиции с отличной размерной стабильностью и износостойкостью для работы при температурах до 150 °С.

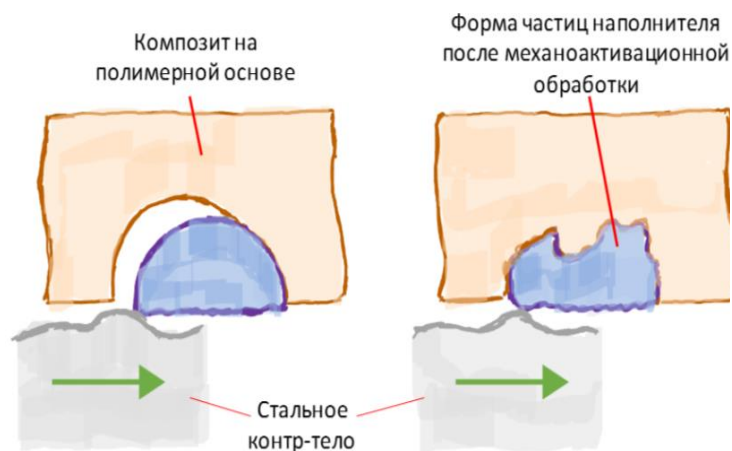


Рис. 17 Роль метода механоактивационной обработки в улучшении сцепления наполнителя с полимерной матрицей при сдвиговом воздействии

Выполнение работ по анализу трибологических характеристик высокотемпературных материалов на основе ПФС и Ф-4МБ проводилось при финансовой поддержке ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы", проект № RFMEFI57815X0108.

В ГЛАВЕ 6 описывается изготовление и результаты испытаний объемных ориентированных нанокомпозитов на основе СВМПЭ с фторированными углеродными нанотрубками. Надмолекулярная структура полимерных материалов и поверхности трения после трибологических испытаний были изучены с помощью СЭМ. Коэффициент сухого трения материалов был исследован в диапазоне нагрузок от 9,64 Н до 16 Н. Объемные ориентированные нанокомпозиты показывают коэффициент трения ниже на 70 % (при нагрузке 9,64 Н) по сравнению с исходным СВМПЭ. С увеличением нагрузки коэффициенты трения для всех исследованных материалов выравниваются. СВМПЭ с изотропной структурой

демонстрировал признаки усталостного износа на поверхности трения. Присутствуют места локального вырывания материала полимера. Добавление углеродных нанотрубок и формирование нановибриллирной структуры способствует формированию гладкой поверхности износа. Была предложена новая технология изготовления металл-полимерных

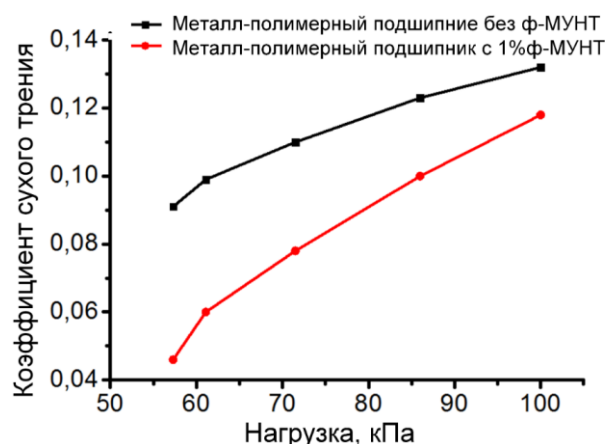


Рис. 18 Коэффициент сухого трения металл-полимерных подшипников скольжения

подшипников с использованием слоя ориентированных нанокompозитов. Проведены натурные испытания изготовленных подшипников, которые продемонстрировали значительное влияние нанотрубок на коэффициент трения и интенсивность износа. Получены металл-полимерные нанокompозиты с очень низким коэффициентом сухого трения 0,046 при нагрузке 57,3 кПа (рис.18). *Выполнение работ по анализу трибологических характеристик СВМПЭ/МУНТ проводилось при финансовой поддержке ФЦП*

“Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы”, проект № RFMEFI57814X0083.

ВЫВОДЫ

1. Получены теплопроводящие высоконаполненные металл-полимерные композиты Al/эпоксидная смола. Применение механоактивационной обработки позволило достичь высоких значений теплопроводности композита (23 Вт/м•К) за счёт наноструктурирования, изменения среднего размера и морфологии частиц Al, а также изменения характера взаимодействия компонентов на границе раздела фаз. Это открывает перспективы использования данных материалов взамен металлических в качестве теплоотводящих элементов конструкций, изготавливаемых по безотходной технологии, характерной для переработки полимерных материалов.

2. Исследовано влияние углеродных нанотрубок на механические и температурные свойства высоконаполненных металл-полимерных композитов. Показано, что с введением в композит 2 масс. доля, % нанотрубок происходит увеличение прочности на сжатие с 160 до 195 МПа, но при этом уменьшается теплопроводность (с 23 до 14 Вт/м•К). Также показано, что с уменьшением размера частиц Al наполнителя повышается плотность композита и, соответственно, возрастают прочностные характеристики.

3. Предложен метод получения теплостойких блочных композитов из отходов производства полипиромеллитимидных пленок. Применение механоактивационной обработки позволило решить проблему инертности полиимидных порошков с высокой степенью имидизации за счет формирования наноструктур и активации поверхности частиц с применением модификаторов. Полученный материал обладает высокой теплостойкостью (290 °С), термостойкостью (потеря массы менее 1 % при нагреве до 450 °С), прочностью на изгиб (110 МПа). Это открывает перспективы использования материалов в качестве конструкционных теплоизолирующих элементов, работающих в условиях повышенных температур и нагрузок.

4. Получены высокотемпературные полиимидосодержащие композиции антифрикционного назначения. Применение механоактивационной обработки позволило сформировать гибридные наполнители, в состав которых входят наночастицы углерода и квазикристаллов, что привело, за счёт синергетических эффектов, к значительному повышению износостойкости материалов на основе фторопласта при низких потерях на трение.

5. Получены антифрикционные ориентированные нанокомпозиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Натурные испытания металл-полимерных подшипников скольжения продемонстрировали значительное влияние добавления функционализированных углеродных нанотрубок в ориентированный слой полимера на снижение коэффициента сухого трения и интенсивность изнашивания. Интенсивность изнашивания для металл-полимерных подшипников скольжения с 1 масс. доля, % нанотрубок почти в 3 раза ниже, чем без добавления нанотрубок.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. L.K. Olifirov, S.D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev, V.S. Danilov, Development of antifriction composites based on polypyromellitimide matrix. Journal of Applied Polymer Science. 586 (2014) S446-S450
2. L.K. Olifirov, S.D. Kaloshkin, K.S. Ergin, V.V. Tcherdyntsev, V.D. Danilov. Solid-state recycling of polyimide film waste. Journal of Applied Polymer Science. 127 (2013) 2960-2968.
3. Механоактивационное формирование термостабильных полимерных композиционных материалов триботехнического назначения / С.Д. Калошкин, В.Д. Данилов, М. Аллеманд, Л.К.Олифиров, В.В.Чердынцев // Труды VI Московской Международной конференции "Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ). 21-24 апреля 2009, МГУ.Знание. г. Москва.
4. Твердофазное формирование полиимидсодержащих термостабильных трибокомпозиций с использованием отходов полиимидных пленок / Л.К. Олифиров, С.Д. Калошкин, В.В.Чердынцев, В.Д. Данилов // Сборник статей II международной конференция «Техническая химия. От теории к практике», Пермь. - 2010. - С. 372-376.