

Г.В. Иванова, М.А. Скотникова, М.Г. Евсин, И.С. Сяндюков, Л.Д. Зоммерфельд
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия. skotnikova@mail.ru

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФУЛЛЕРЕНОВ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ИСПЫТАНИИ ПО СХЕМЕ «ПАЛЕЦ-ДИСК»

Аннотация

Проведены сравнительные триботехнические исследования влияния на трение скольжения различного содержания фуллеренов C_{60} в полимерных пленках из полиметилметакрилата (ПММА) при испытании по схеме «Палец-Диск». Показано, что увеличение концентрации фуллеренового модификатора до 1% приводит к снижению шероховатости поверхности на наноуровне и коэффициента трения ПММА в паре со сплавом алюминия Д16. С увеличением концентрации фуллеренов C_{60} в полимерных пленках до 3% - 5% происходит их коагуляции, формирование нано концентраторов диаметром порядка 150 нм. При этом, трибологические свойства полимерных пленок ухудшаются. Коэффициент трения ПММА в паре со сплавом алюминия Д16 возрастает, по сравнению с исходным состоянием. С увеличением содержания фуллерена C_{60} в полимерных пленках, увеличиваются их плотность и микротвердость, появляется и однозначно усиливается бордовый цвет.

Ключевые слова: трибологические испытания, полимерные пленки, фуллерен C_{60} , плотность, микротвердость.

Введение

Известно, что углерод образует несколько аллотропных форм: - алмаз, графит, графен, фуллерен [1-3]. Фуллерены C_{60} , были открыты в 1985 году — это целый класс молекул, состоящих из 60-ти атомов углерода и образующих замкнутые оболочки, поверхность которых, в свою очередь, состоит из 12 равносторонних пятиугольников и ряда (от единиц до десятков и сотен) равносторонних шестиугольников, в вершинах которых находятся атомы углерода.

Известно, что даже небольшое содержание наночастиц в материалах может при соответствующей технологии изготовления существенно изменить структуру и свойства последних [4, 5], в частности, полиметилметакрилата (ПММА) [6-14].

Поэтому целью данной работы являлось исследование механических и физических свойств пленок из ПММА, синтезированного методом свободно-радикальной полимеризации, при различном содержании фуллерена C_{60} . Эксперименты проведены на макро-, микро- и нано-размерных уровнях структуры.

Методы и материалы

Полимерные плёнки ПММА в исходном состоянии и с содержанием фуллеренов C_{60} со степенью чистоты 99,979 (Рис. 1) в количестве 1%, 3% и 5% подвергали испытанию в паре со сплавом на основе алюминия Д16 на торцевой Машине трения по схеме «цилиндр - диск», в соответствии с методикой МНОЦ

«BaltTribo-Polytechnic» СПбПУ (Рис. 2). Тарировка установки по нагрузке и расчет коэффициента нагрузки «К» представлен в таблице 1.

Толщины плёнок ПММА:

- Исходная – 0,15 мм.
- С содержанием фуллеренов C_{60} в количестве 1% (С60-1%) – 0,08 мм.
- С содержанием фуллеренов C_{60} в количестве 3% (С60-3%) – 0,0035 мм.
- С содержанием фуллеренов C_{60} в количестве 5% (С60-5%) – 0,07 мм.

Алюминиевый цилиндр из материала Д16 ГОСТ 4784-97, размерами:

- Наружный диаметр цилиндра $d_{\text{наруж}}=21,98$ мм;
- Диаметр отверстия в цилиндре $d_{\text{внутр}}=9,85$ мм;
- Ширина кольца по торцу цилиндра $h_{\text{кольца}}=6,065$ мм;
- Средний диаметр по торцу кольца цилиндра $d_{\text{сред}}=15,915$ мм.

Осевая нагрузка на образец:

- $R_{\text{нагр}}=1060$ Н на плече $L=150$ мм.

Скорость вращения алюминиевого образца:

- $n=620$ об/мин.

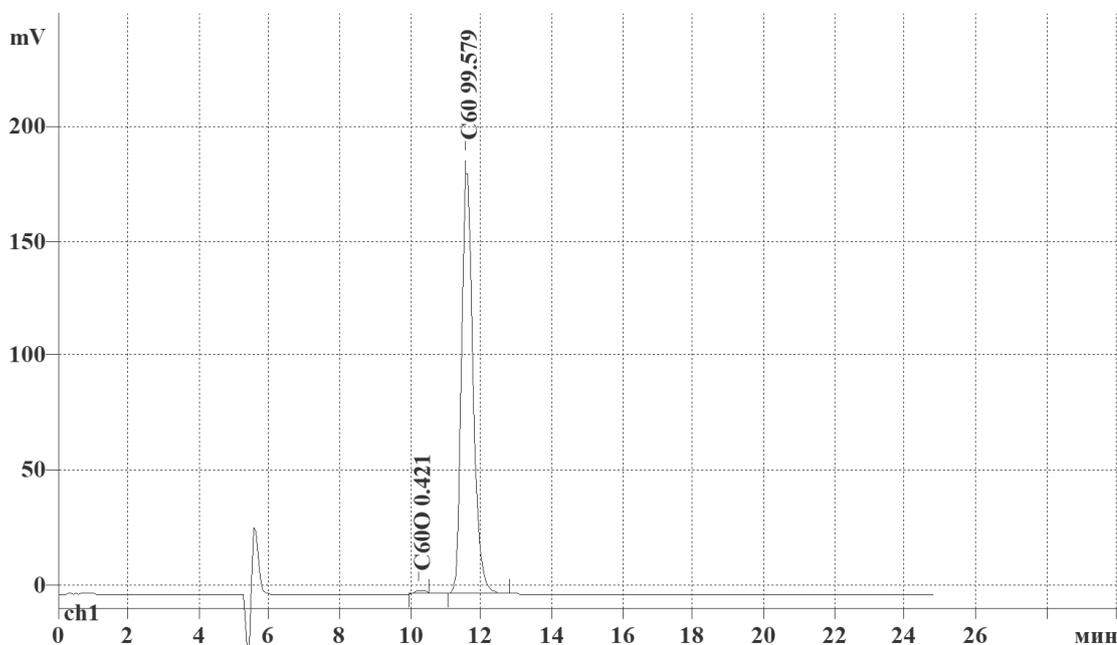
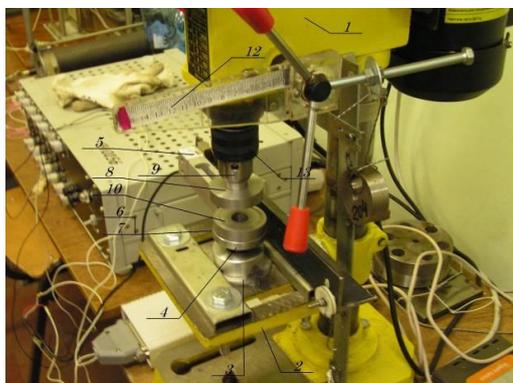


Рисунок 1 – Хроматограмма фуллерена C_{60} . Размер частицы 5,0 мкм.



а)



б)

Рисунок 2 – Оборудование для испытания: а) Машина торцевого трения; б) автоматический микротвердомер FUTURE-TECHFM-300.

Таблица 1 – Тарировка установки по нагрузке и расчет коэффициента нагрузки К:

Нагрузка, кгс	Показания, дел	Абс. знач. Δ , дел.	К	Кср.
---------------	----------------	----------------------------	---	------

0	$0,6 \cdot 10^{-3}$	-	0	346,75
0,106	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	353	
0,211	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$0,65 \cdot 10^{-3}$	324	
0,321	$1,53 \cdot 10^{-3}$	$0,93 \cdot 10^{-3}$	345	
0,563	$2,14 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-3}$	365	

Измерение микротвердости листового полимера по методу Виккерса проводили на автоматическом твердомере FUTURE-TECH, (Рис. 2, б), в соответствии с требованиями ГОСТ 9450-76 при нагрузке 10 г.

Результаты и обсуждение

Пленки размером 120 x 120 мм и толщиной 3,5 - 150 мкм отливали на стеклянной подложке из общих растворов ПММА и фуллерена C60 в толуоле. Как видно из рисунка 3, с увеличением содержания в пленках C60 от 0, 1, 3 до 5 массовых %, на фотографиях были заметны микротрещины и закономерное изменение цвета пленок: от бесцветного до темно-бордового (см. Таблицу 2) с локальными неоднородностями цвета, особенно заметными при содержании C60 5 %, что свидетельствовало о существенной химической неоднородности пленок по объему.

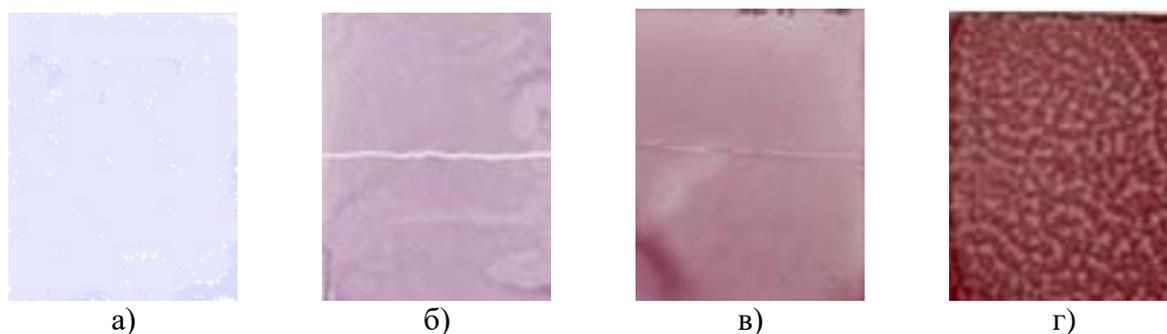


Рисунок 3 – Пленки ПММА с содержанием фуллерена 0% (а), 1% (б), 3% (в) и 5% (г).

Таблица 2 – Основные физико-механические характеристики пленок ПММА

№	Характеристика	Средняя величина характеристики при объемном содержании фуллеренов, вес. %			
		0%	1%	3%	5%
1	Толщина пленки, мкм	165	100	75	77
2	Цвет при толщине порядка 14 мкм	Прозрачный	Розовый	Светло-бордовый	Темно-бордовый
3	Плотность $\rho \cdot 10^3$, г/см ³	1,165	1,173	1,176	1,174
4	Модуль Юнга при изгибе, Еи, МПа	2180	2480	3160	3250
5	Модуль Юнга при растяжении, Ер, МПа	2630	2140	2650	1980
6	Коэффициент трения пленки со сплавом Д16	0.77	0.70	0,73	0.75
7	Микротвердость, но Виккерсу, МПа	175	180	185	203

Измерение плотности пленок из полиметилметакрилата.

Плотность материалов определялась методом гидростатического взвешивания в виниловом спирте, так как в водной среде на поверхности образцов образовывалось много трудноудаляемых воздушных пузырьков [15]. Для взвешивания из пленок вырезали набор образцов с размерами 10x10 мм так, чтобы их вес обеспечивал корректность определения плотности. С повышением

содержания С60 плотность пленок ПММА нарастала. При переходе от 3 % к 5 % фуллерена плотность практически не менялась (см. Таблицу 2).

Измерение модулей упругости Юнга при изгибе и растяжении.

Образцы имели форму полоски с площадью 120x10 мм. Эти полоски испытывались на изгиб под действием собственного веса по схеме консольной балки [15]. Задавалась длина балки и замерялся прогиб. Кроме того, для повышения количества данных и получения более корректных результатов, образцы переворачивали на 180° относительно срединных горизонтальных осей x и y. По данным этих измерений, а также плотности и толщины, вычисляли модуль Юнга на изгиб E_i . С ростом концентрации С60 значения модуля Юнга увеличивались (см. Таблицу 2).

Для проведения испытаний на растяжение, полоски, на которых проводились испытания изгиба, вставлялись посредством кондуктора в легкие алюминиевые захваты. Растяжение проводилось в установке СПбГУ для механических испытаний под действием подвешиваемых грузов [15]. Перед деформированием образцов на них наносили метки на расстоянии - 80 мм одна от другой. Деформацию образцов измеряли оптическим катетометром установки с ценой деления 5 мкм - по перемещению меток на образце. Массу груза увеличивали ступенчато вплоть до разрыва образца. Разрушение происходило при невысоких уровнях нагрузки с большим разбросом данных из-за наличия в образцах полученных при резании поверхностных микротрещин. Поэтому величина модуля Юнга при растяжении E_p оказалась со значительно большим разбросом, чем изгибный E_i (см. Таблицу 2).

Исследование трения скольжения.

Влияние содержания фуллерена в пленках ПММА на трение скольжения было изучено на торцевой Машине трения СПбПУ. В качестве контртела при трении использовали дюралюминиевый сплав Д16.

Пленка крепилась к основанию двусторонним скотчем и металлическим кольцом по контуру. Подавали осевую нагрузку на цилиндр. В течение 60 секунд замерялся момент трения. По данным осевой нагрузки и момента трения компьютерная программа Машины трения автоматически определяла коэффициенты трения (Рис. 4).

Начальный участок зависимостей коэффициента трения от времени соответствовал периоду приработки цилиндра из Д16 к поверхности пленки из ПММА. Далее величина коэффициента трения стабилизировалась. Показано, что увеличение концентрации фуллеренового модификатора до 1% приводило к снижению коэффициента трения ПММА в паре со сплавом алюминия Д16, но к увеличению времени приработки. С дальнейшим ростом содержания С60 до 3% и 5%, коэффициент трения уступал исходному состоянию.

На микровизоре «μVizo-MET-221» - оптическом микроскопе с повышенной глубиной резкости - при увеличении ~400 крат, были получены фотографии пленок до и после испытания на трение (Рис. 5).

На всех фотографиях пленок после трения были замечены частички алюминия, особенно крупные на пленках без добавления С60. Их наличие свидетельствовало о протекающих при трении адгезионных процессах, и как следствие – о повышенных коэффициентах трения. При испытаниях более 1 мин. пленка ПММА истиралась вплоть до образования трещин. Этим ограничивалось время испытания.

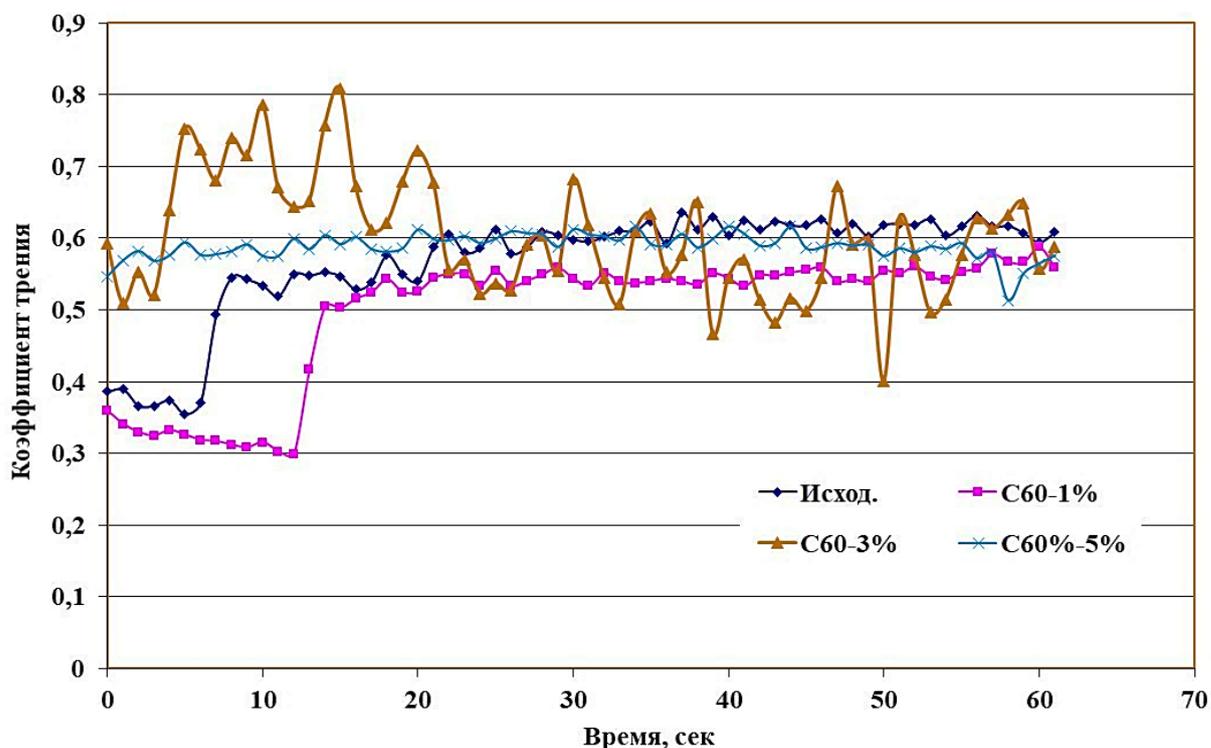


Рисунок 4 – Зависимости коэффициента трения алюминия по полимерной пленке от времени

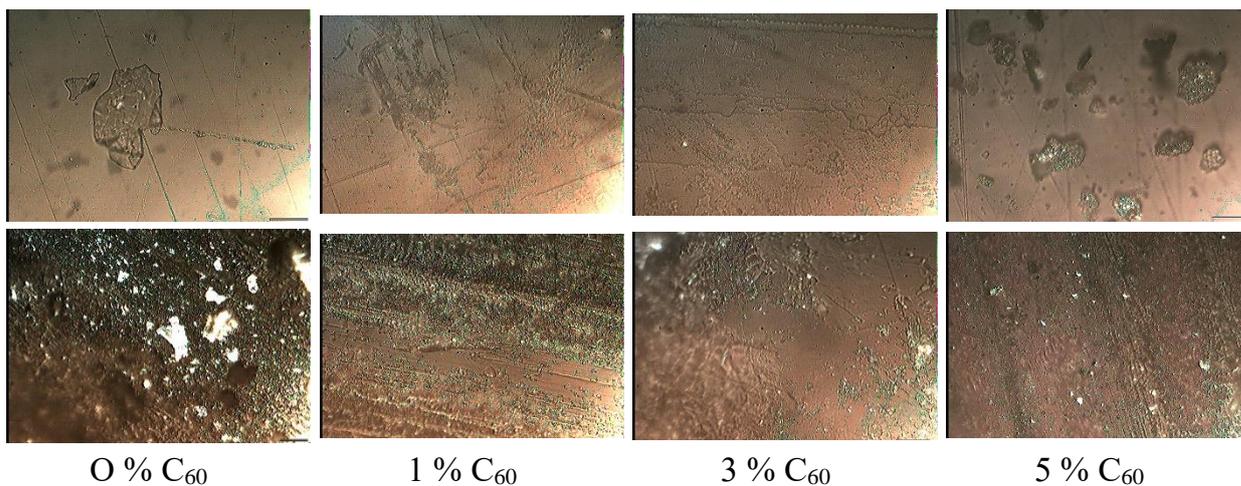


Рисунок 5 – Фотографии пленок до (сверху) и после (снизу) трения алюминия по полимерной пленке ПММА.

Измерение микротвердости.

С помощью автоматического микротвердомера FUTURE-TECHFM-300 (Рис. 2б) была измерена микротвердость по Виккерсу исследуемых пленок при нагрузке 10 г в течение 10 сек по 10 измерений на каждой пленке. Показано, что с увеличением концентрации фуллеренового модификатора до 5% микротвердость исследуемых пленок увеличивалась (см. Таблицу 2).

Измерение нанорельефа поверхности пленок.

Для измерения шероховатости поверхностей пленок, был использован сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ) «NanoEducator» (СПбГУ), позволивший определять неоднородности рельефа на наноуровне в области 25 x 25 мкм [15] (Рис. 5 а-г).

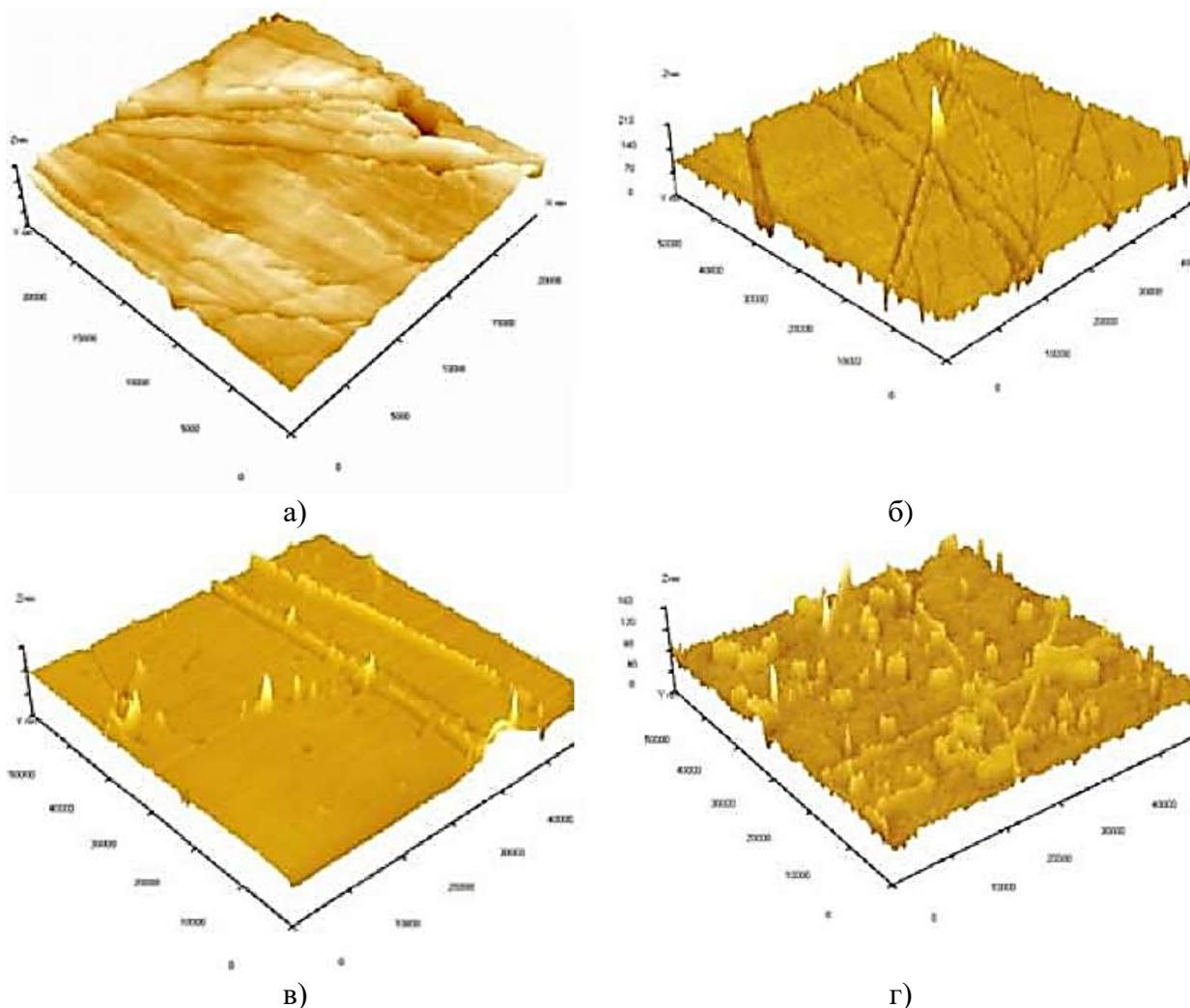


Рисунок 5 – Рельефы поверхности пленок. а) 0 % C_{60} ; б) 1 % C_{60} ; в) 3 % C_{60} ; г) 5 % C_{60} .

Видно, что наличие в полимерной пленке фуллеренов C_{60} сглаживает шероховатость (Рис. 5, б), однако с увеличением содержания C_{60} свыше 1%, вероятно, приводит к их коагуляции и формированию nano концентраторов (резких выступов и впадин) диаметром порядка 150 нм (Рис.5, в-г). При этом, трибологические свойства полимерных пленок ухудшаются. Коэффициент трения ПММА с 3% C_{60} в паре со сплавом алюминия Д16 возрастает, по сравнению с исходным состоянием (Рис. 4).

Структура поверхности с ростом наполнения фуллеренами усложняется, особенно для 5 % содержания C_{60} (Рис. 5, г). Появляется бимодальное (равное) распределение, как участков сглаженной nano шероховатости, так и участков с nano концентраторами. При этом, трибологические свойства полимерных пленок стабилизируются, практически без приработки (Рис. 4).

Заключение

В результате выполненной работы можно сделать следующие выводы:

1. Увеличение концентрации фуллеренового модификатора до 1% приводит к снижению шероховатости поверхности на наноуровне и коэффициента трения ПММА в паре со сплавом алюминия Д16;

2. Увеличение концентрации фуллеренов C_{60} в полимерных пленках до 3% - 5% приводит к их коагуляции, формированию nano концентраторов диаметром порядка 150 нм. При этом, трибологические свойства полимерных пленок

ухудшаются. Коэффициент трения ПММА в паре со сплавом алюминия Д16 возрастает, по сравнению с исходным состоянием;

3. С увеличением содержания фуллерена С60 в полимерных пленках, увеличиваются их плотность и микротвердость, появляется и однозначно усиливается бордовый цвет;

4. При трении ПММА в исходном состоянии (без добавления С60) в паре со сплавом алюминия Д16, были обнаружены, протекающие адгезионные процессы, и как следствие – перенос алюминия на полимерную пленку с повышением коэффициента трения.

5. Исследованные пленки оказались неоднородными по составу и свойствам, подвергнутыми короблению, с недостаточным диспергированием материала на наноуровне.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-19-20092, <https://rscf.ru/project/25-19-20092/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов В. И., Станкевич И. В. Фуллерены-новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства //Успехи химии, т.62, с.455, 1993.

2. Хмыль А.А., Достанко А.П., Емельянов В.А. и др. // Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Минск, 2000. С. 83-90.

3. Стельмах В. Ф., Стригуцкие Л. В., Шпилевский Э. М., и др. // Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Минск, 2000. С. 98-105.

4. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию - Пер с японск. - М.: Бином. Лаборатория знаний. 2005. -134 с.

5. Гуськов А, И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М: ФИЗМАТЛИТ, 2005. - 416 с.

6. Л.А. Шибаев, Т.А. Антонова, Л.В. Виноградов и др. // Масс-спектрометрическое исследование термостойкости полиметилметакрилата в присутствии фуллерена С60 // Письма в ЖТФ. 1997. Т.23. Вып.18. С. 81-86.

7. Л.А. Шибаев, Г.А. Антонова, Л. В. Виноградова и др. // Влияние фуллерена на термодеструкцию фуллеренсодержащих полимеров и механических смесей полимеров с фуллереном С60 // Журн. прикл. химии. 1998. Т.71. № 5. С.835-841.

8. Б.М. Гинзбург, В.Л. Уголков, Л.А. Шибаев, В.П. Булатов // Исследование влияния С60 на термоокислительную деструкцию свободнорадикального полиметилметакрилата методами термогравиметрии и калориметрии // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В.19. С.11-18.

9. Гинзбург Б.М., Шибаев Л.А., Уголков В.Л. // Влияние фуллерена С60 на термоокислительную деструкцию свободнорадикального полиметилметакрилата. Журн. прикл. химии, 2001. Т.74. №8. 1293-1302.

10. Л.А. Шибаев, Гинзбург Б.М., Т.А. Антонова и др. // Термическая и термоокислительная деструкция полиметилметакрилата в присутствии фуллерена См-Высокомолек. соед. А. 2002. Т.44. №5. С.825-833.

11. В.М. Ginzburg, L.A. Shibaev, V.L. Ugolkov, V.P. BuIatov // Influence of C60 fullerene on the oxidative degradation of a free radical polymethylmethacrylate. J, Macromol. Sci., B. Physics. 2003. V.42. №1. P. 139-166.

12. Б.М. Гинзбург, А.С. Смирнов, С.К. Филатов, и др. // Агрегаты фуллерена С60 в пленках полиметилметакрилата //Журн. прикл. химии. 2003. т.76. № 3. С, 472-474.

13. В.М. Ginzburg, L.A. Shibaev, E.Yu. Melenevskaja и др. // Thermal and Tribological Properties of Fullcrnc-Containing Composite Systems. Part 1. Thermal Stability of Fullerene-Polymer Systems //J. Macromol. Sci., B. Physics. 2004. V.43. № 6. P. 1193-1230.

14. Б.М, Гинзбург, С.Х. Хабаров. Ш. Туйчиев, А.А. Шепеленский // Влияние добавок фуллерена C₆₀ на структуру и механические свойства тонких пленок из органического стекла. Письма в ЖТФ. 2007, Т. 33. В.23, 43-50.

15. Федоровский Т.Д., Гинзбург Б.М., Скотникова М.А., и др. // Экспериментальное изучение физико-механических свойств композитных пленок из полиметилметакрилата с добавками фуллерена C₆₀// Математическое моделирование в механике деформируемых тел и конструкций. Методы граничных и конечных элементов. Сб. трудов – СПб. 2009. С. 491-500.

G.V. Ivanova, M.A. Skotnikova, M.G. Evsin, I.S. Syundyukov, L.D. Sommerfeld
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
Saint Petersburg, Russia. skotnikova@mail.ru

EFFECT OF FULLERENE CONCENTRATION ON TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF POLYMETHYLMETHACRYLATE FILMS DURING FINGER-DISC TESTING

Abstract

Comparative tribotechnical studies of the effect of different C₆₀ fullerene contents in polymethylmethacrylate (PMMA) polymer films on sliding friction have been conducted during Finger-Disc testing. It is shown that an increase in the concentration of the fullerene modifier to 1% leads to a decrease in surface roughness at the nanoscale and the coefficient of friction of PMMA paired with aluminum alloy D16. As the concentration of C₆₀ fullerenes in polymer films increases to 3% -5%, they coagulate and form nano-concentrators with a diameter of about 150 nm. At the same time, the tribological properties of polymer films deteriorate. The coefficient of friction of PMMA paired with aluminum alloy D16 increases compared to the initial state. With an increase in the content of fullerene C₆₀ in polymer films, their density and microhardness increase, and the burgundy color appears and unambiguously increases.

Keywords: tribological tests, polymer films, fullerene C₆₀, density, microhardness.