

УДК 531.7 : 621.763

<https://doi.org/10.17721/1812-5409.2021/3.20>

Рево С. Л.¹, д.ф.-м. н., проф.,
Авраменко Т. Г.¹, к.ф.-м. н.,
Мельниченко М. М.¹, к.ф.-м. н., с.н.с.,
Іваненко К. О.¹, к.ф.-м. н.

S. L. Revo¹, Dr. Sc.,
T. G. Avramenko¹, Ph.D.,
M. M. Melnichenko¹, Ph.D.,
K. O. Ivanenko¹, Ph.D.

Фізико-механічні характеристики нанокомпозційних матеріалів на основі фторопласту

Physico-mechanical characteristics of nanocomposite materials based on fluoroplastic

¹Київський національний університет імені
Тараса Шевченка,
03127, м. Київ, пр-т. Глушкова 4д,
e-mail: realcrystallab@univ.kiev.ua

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
03127, Kyiv, Glushkova av., 4d,
e-mail: realcrystallab@univ.kiev.ua

У даній роботі методом наноіндентування було проведено оцінку пружних і міцнісних властивостей полімерних композитів з політрифторхлоретиленою матрицею і наповнювачем з термічно розширеного графіту. Розглянуто вплив дисперсності і концентрації наповнювача на механічні характеристики нанокмпозиційних матеріалів. Показано, що мікротвердість нанокмпозиційних матеріалів зменшується зі збільшенням концентрації наповнювача. Спостережувані при цьому зміни модуля Юнга і співвідношення H/E свідчать про зміну аморфно кристалічної поведінки композиту до такої, що характерна дрібнокристалічним матеріалам в залежності від дисперсності розширеного графіту.

Ключові слова: нанокмпозиційний матеріал, мікротвердість, політрифторхлоретилен, розширений графіт,.

In this work, the elastic and strength properties of polymer composites with a polytrifluorochloroethylene matrix and a thermally expanded graphite filler were evaluated by the nanoindentation method, and the effect of the dispersion and concentration of the filler on the mechanical characteristics of nanocomposite materials was considered. It is shown that the microhardness of nanocomposite materials decreases with increasing filler concentration. An increase in the microhardness and Young's modulus with the growth of filler particles was observed for nanocomposite materials with a filler concentration of 3 vol.%. As for nanocomposite materials with a filler volume fraction of 10 vol.%, similar behavior of the mechanical characteristics was observed with an increase in the dispersion of thermally expanded graphite particles to 180 μm. A subsequent increase in the average particle size of thermally expanded graphite leads to a decrease in Young's modulus and microhardness of composites, which may be associated with different degrees of polymer structuring and the formation of different orientational orders from the filler. The observed changes in Young's modulus and H/E ratio indicate a change in the amorphous crystalline behavior of the composite to that characteristic of fine-crystalline materials and depends on the dispersion of thermally expanded graphite.

Key Words: nanocomposite material, microhardness, polytrifluorochloroethylene, expanded graphite.

Статтю представив член-кор. НАН України Жук Я.О.

Особливості молекулярної і надмолекулярної структури політрифторхлоретилен (фторопласта (ФП)) забезпечують реалізацію унікальної комбінації його міцності, триботехнологічних, антикорозійних, теплофізичних та інших

експлуатаційних характеристик у різних виробках і, зокрема, робочих деталях обладнання [1]. Різні наповнювачі (волокна і частки) успішно зменшують на кілька порядків знос фторопластів, але вони також і погіршують деякі інші корисні

термічні і хімічні властивості. Використання вуглецевих нанонаповнювачів дозволяє усунути багато обмежень, які властиві традиційним наповнювачам. При цьому невеликі концентрації наночастинок можуть призвести не тільки до покращення механічних властивостей, таких як міцність, модуль Юнга, деформація до руйнування полімерних матриць [2,3], але і роблять композиційний матеріал електропровідним. Такого роду струмопровідні полімерні композиційні матеріали можуть успішно застосовуватися для екранування електроніки, або створення складних багатoshарових електронних плат.

У даній роботі термічно розширений графіт (ТРГ) використовується, як нанорозмірна форма вуглецевого наповнювача, для створення нанокомпозиційних матеріалів (НКМ) на основі ФП. Дослідження структури і фізичних характеристик НКМ дозволять сформулювати науково обгрунтований підхід до прогнозування і цільового регулювання властивостей таких композитів [4]. В сучасному матеріалознавстві щодо полімерних НКМ немає загальних методологічних підходів для отримання матеріалів зі стабільними механічними параметрами. Тому метою даної роботи було, використовуючи неруйнівний метод мікроіндентування встановити закономірності впливу концентрації подрібненого ТРГ на структуроутворення композитів і їх механічні характеристики для створення матеріалів з прогнозованими властивостями.

Зразки і методи вимірів

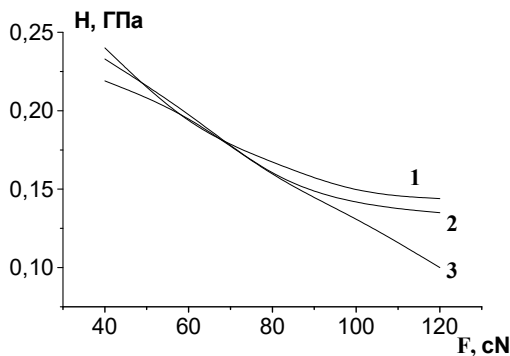
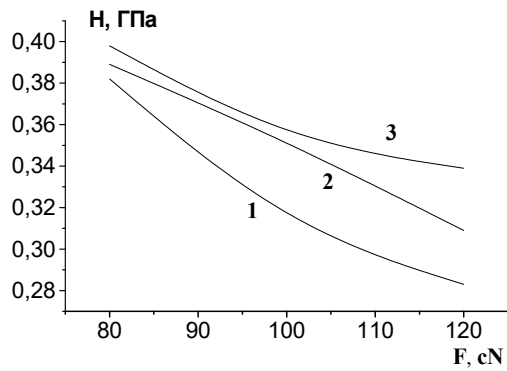
Для приготування НКМ використовували ТРГ, отриманий термолізом окисленого графіту [5]. Порошкові зразки ТРГ мали червоподібну структуру частинок з великою площею поверхні $35\text{-}70\text{ м}^2/\text{г}$, довжиною частинок до 5 мкм і їх ефективним діаметром близько $0,3\text{ мкм}$. Застосовували порошок ТРГ з середнім розміром поперечного перерізу частинок $40, 80, 120, 180, \text{ і } 260\text{ мкм}$. В якості матриці був використаний порошок ФП марки В. Порошок полімеру і диспергованого ТРГ попередньо змішували. Після цього суміш порошоків спікалася у вакуумній циліндричній прес формі при температурі $215 \pm 5^\circ\text{ С}$, тиску 30 МПа і швидкості нагріву-охолодження 40° С на годину. Структурні характеристики зразків (зокрема, ступінь кристалічності) визначали за допомогою дифрактограм, отриманих на автоматичному

дифрактометрі ДРОН-4М. Мікротвердість отриманих матеріалів вимірювали методом кінетичної твердості по Мейеру, використовуючи прилад Мікрон-гамма, який дозволяє одночасно реєструвати глибину проникнення індентора і навантаження. Дослідження проводили при навантаженні в діапазоні від 40 до 120 г за схемою навантаження-розвантаження індентора (без витримки між циклами). Величина кожного з уколів є середнім значенням 15 послідовних вдавлень індентора з кроком 100 мкм .

Результати та їхнє обговорення

Попередні результати досліджень мікроструктури [4] показали, що кожна червоподібна частка ТРГ складається з мікрочастин, які мають структуру, подібну до природного графіту. Розміри наноструктурованих фрагментів ТРГ знаходяться в діапазоні від декількох до сотень нанометрів. При механічній диспергації відбувається фрагментація часток, змінюється їх морфологія, а форма прагне змінитися до дископодібної. Після пресування і спікання частки ТРГ розшаровуються і, в залежності від дисперсності ТРГ, по-різному розподіляються в матриці ФП. Таким чином, дисперсія порошоків є важливою характеристикою, оскільки вона формує властивості всієї системи. При цьому механічні властивості полімеру в значній мірі визначаються ступенем кристалічності, тобто вмістом кристалічної фази в структурі полімеру.

На рис. 1 наведена залежність мікротвердості (Н) від навантаження, отримана на приладі Мікрон-гамма. Як видно з рис. 1 мікротвердість зразків монотонно зменшується з ростом навантаження на індентор. Зміни абсолютних значень величини Н для НКМ з концентрацією наповнювача $3\text{ об.}\%$ становить $\Delta\text{Н} = 0,05\text{ ГПа}$. При навантаженні на індентор 120°г , значення мікротвердості для зразків з дисперсністю часток наповнювача $40, 80 \text{ і } 260\text{ мкм}$ становить $0,28, 0,3 \text{ і } 0,35\text{ ГПа}$ відповідно (рис. 1а). Збільшення концентрації ТРГ до $10\text{ об.}\%$ призводить до зменшення значень мікротвердості, навіть у відношенні ненаповненого ФП. Зменшення мікротвердості при збільшенні вмісту наповнювача можна пов'язати зі зміною типу і кількості кристалічної фази полімеру. Так для НКМ при навантаженні на індентор $F = 120\text{ СН}$, Н приймає значення $0,13 \text{ і } 0,10\text{ ГПа}$ для зразків з дисперсністю часток наповнювача 120 мкм і 500 мкм (рис. 1б).



б

Рис. 1 Залежності мікротвердості від навантаження на індентор а) для зразків ФП-ТРГ, С (ТРГ) = 3 об.%, $D = 40$ (1), 80 (2), 260 (3) мкм; б) для чистого ФП (1) і НКМ С (ТРГ) = 10 об.%, $d = 120$ (2), 500 (3) мкм.

Отримані результати були використані для визначення значень модуля Юнга НКМ (рис. 2). Для НКМ з концентрацією ТРГ 3 об. % модуль Юнга збільшується і зростає від 2,3 до 3 ГПа при збільшенні середнього розміру частинок наповнювача від 40 до 260 мкм. Збільшення концентрації вуглецевої фази до 10 об. % погіршує пружні властивості НКМ. При цьому простежується розкид значень модуля Юнга для зразків з різною дисперсністю ТРГ. Так, мінімальне значення $E = 1,5$ ГПа (на 10% менше значень для ФП), спостерігалось для композиції з дисперсністю ТРГ 120 мкм, а максимальне $E = 1,8$ ГПа для НКМ з (ТРГ) = 180 мкм. Розкид значень модуля Юнга може бути пов'язаний зі зміною кількісного співвідношення компонентів матеріалу і просторової орієнтації частинок наповнювача. За отриманими результатами дослідження було також проведено оцінку ступеня зміцнення матеріалу. Відношення

твердості матеріалу H до його модуля пружності E (H°/E) зручно застосовувати для швидкої і ефективної оцінки ступеня зміцнення матеріалів. Величина H°/E характеризує здатність матеріалу змінювати свою форму і розмір в процесі деформації, а також може служити якісною порівняльною характеристикою опору матеріалів деформації при механічному навантаженні і, таким чином, відображати його структурний

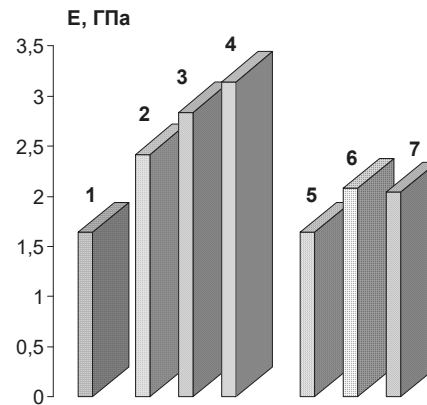


Рис. 2 Модуль Юнга для зразків ФП (1) і НКМ ФП-ТРГ з концентрацією ТРГ 3 об. % (2, 3, 4) і 10 об. % (5, 6, 7) і дисперсністю його частинок: 40 (2), 80 (3), 120 (5), 180 (6), 260 (4), 500 (7) мкм.

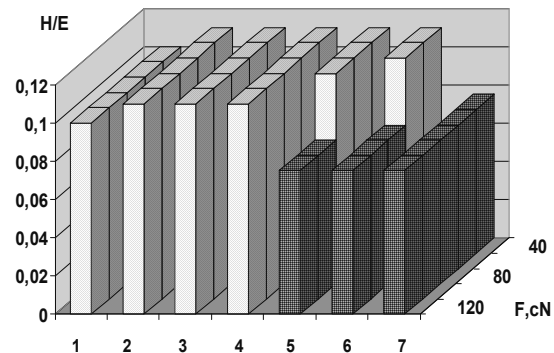


Рис. 3 Залежність відношення H°/E при різному ступеня навантаженні для зразків ФП (1) і НКМ ФП-ТРГ з концентрацією ТРГ 3 об. % (2, 3, 4) і 10 об. % (5, 6, 7) і дисперсністю його частинок: 40 (2), 80 (3), 120 (5), 180 (6), 260 (4), 500 (7) мкм.

стан: $H^\circ/E < 0,04$ - крупно кристалічні метали і сплави; $H^\circ/E \approx 0,05 \dots 0,09$ - дрібнокристалічні і наноматеріали, інтенсивно-деформовані, мультифазові, кераміка, покриття, плівки; $H^\circ/E \geq 0,1$ - аморфний, або аморфно-кристалічний стан матеріалу. За значеннями відношення H°/E було

визначено характер поведінки НКМ ФП-ТРГ при різній величині навантаження на індентор (рис 3). З рис.3 видно, що при невеликій концентрації наповнювача (3 об.%) значення $H^{\circ}/E = 0.1$, що відповідає аморфному стану зразків. У той же час, при більшій концентрації наповнювача (10 об.%) спостерігається зміна стану зразків при навантаженні від аморфного до дрібнокристалічного або керамічного типу. Це свідчить про збільшення впливу на механічні характеристики композиту вуглецевого компоненту. При цьому значення H°/E зменшується до 0,07.

Таким чином, застосування методів індентування дозволяє вирішувати широке коло питань фізичного матеріалознавства, які є частиною більш складних комплексних завдань. Зокрема, методи індентування дають можливість

визначати механічні властивості, динаміку і механізми деформації найрізноманітніших матеріалів в тому числі і полімерних наноккомпозитів.

Методом вимірювання мікротвердості було проведено оцінку пружних і міцнісних властивостей аморфно-кристалічного композиту з політрифторхлоретиленовою матрицею.

Показано, що мікротвердість НКМ ФП-ТРГ зменшується зі збільшенням концентрації наповнювача. Спостережувані при цьому зміни модуля Юнга і відношення H°/E свідчать про зміну аморфно кристалічного стану композиту до стану дрібнокристалічних матеріалів, і залежать від дисперсності ТРГ. Це може бути пов'язано з різним ступенем структурованості полімеру і формуванням в структурі полімеру різного орієнтаційного порядку.

Список використаних джерел

1. Jose J.P. Advances in polymer composites: Macro- and microcomposites—State of the art, new challenges, and opportunities / J.P. Jose, S. Thomas, J. Kuruvilla, S.K. Malhotra, K. Goda, M.S. Sreekala // Polymer Composites, Wiley. – 2012. – Vol. 1. – P. 3–16.
2. Masuelli M.A. Introduction of fibre-reinforced polymers—polymers and composites: concepts, properties and processes / M.A. Masuelli // Fiber Reinforced Polymers—The Technology Applied for Concrete Repair; M. Masuelli, Ed. – 2013. – P. 39.
3. Lin S. Evaluation of the thermal, mechanical and dynamic mechanical characteristics of modified graphite nanoplatelets and graphene oxide high-density polyethylene composites / S. Lin, M.A.S. Anwer, Y. Zhou, A. Sinha, L. Carson, H. Naguib // Composites Part B: Engineering, – 2018. – vol. 132. – P. 61–68.
4. Семенцов Ю.І. Терморозширений графіт / І.Ю. Семенцов, С.Л. Рево, К.О. Іваненко // Київ: Інтерсервіс. – 2016. – 241 с.
5. Panda A. Manufacturing Technology of Composite Materials—Principles of Modification of Polymer Composite Materials Technology Based on Polytetrafluoroethylene / A. Panda, K. Dyadyura, J. Valíček, M. Harníček, J. Zajac, V. Modrá, I. Pandov, P. Vrábek, E. Nováková-Marcinčínov and Z. Pavelek // Materials. – 2017. – №4. – P. 377.

References

1. JOSE J.P., THOMAS S., KURUVILLA J., MALHOTRA S.K., GODA K., M.S. SREEKALA M.S. (2012) *Advances in polymer composites: Macro- and microcomposites—State of the art, new challenges, and opportunities*. Polymer Composites, Wiley. 1. pp. 3–16.
2. MASUELLI M.A. (2013) *Introduction of fibre-reinforced polymers—Polymers and composites: Concepts, properties and processes*. Fiber Reinforced Polymers—The Technology Applied for Concrete Repair; M. Masuelli, Ed. p. 39.
3. LIN S., ANWER M.A.S., ZHOU Y., SINHA A., CARSON L., NAGUIB H. (2018) *Evaluation of the thermal, mechanical and dynamic mechanical characteristics of modified graphite nanoplatelets and graphene oxide high-density polyethylene composites*. Composites Part B: Engineering. 132. pp. 61–68.
4. SEMENTSOV YU.I., REVO S.L., IVANENKO K.O. (2016) *Thermally exfoliated graphite*. Kyiv: Interservis.
5. PANDA A., DYADYURA K., VALÍČEK J., HARNÍČEK M., ZAJAC J., MODRÁ V., PANDOV I., VRÁBEL P., NOVÁKOVÁ-MARCINČÍNOV E. AND PAVELEK Z. (2017) *Manufacturing Technology of Composite Materials—Principles of Modification of Polymer Composite Materials Technology Based on Polytetrafluoroethylene*. Materials. 10(4). p. 377.

Надійшла до редколегії 18.08.21