

УДК 678.073:661.481

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПТФЭ

© 2011 А.А. Охлопкова¹, А.Г. Парникова²

¹ Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г Якутск

² Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Поступила в редакцию 14.03.2011

Приведены результаты структурных исследований нанокompозитов на основе политетрафторэтилена и оксидов алюминия и магния. Рентгеновскими методами анализа показано, что с увеличением содержания наполнителя уменьшаются размеры сферолитов в объеме полимерной матрицы с образованием более совершенной сетчатой структуры. Это приводит к значительному улучшению деформационно-прочностных и триботехнических характеристик.

Ключевые слова: *политетрафторэтилен, полимерный нанокompозит, надмолекулярная структура, сферолит, степень кристалличности*

В связи с ростом требований, предъявляемых к полимерным композиционным материалам (ПКМ) для узлов трения, возникает проблема изыскания новых путей усовершенствования свойств таких материалов. Одним из эффективных методов повышения эксплуатационных характеристик ПКМ является использование наномодификаторов. Известно [1], что наномодификаторы изменяют структуру полимеров, кардинально изменяя свойства материалов, и активно участвуют в процессах приспособляемости материалов к внешним воздействиям. Одной из гипотез положительного влияния наномодификаторов на основные характеристики полимерных связующих является интенсификация процессов структурообразования в

матрице под действием активной фазы наночастиц. Установление связи между характером надмолекулярных структур и свойствами полимеров позволит направленно регулировать структуру формируемого материала с целью получения оптимальных свойств.

В качестве полимерной матрицы был использован политетрафторэтилен (ПТФЭ), в качестве модификаторов – нанопорошки волокнистого оксида алюминия и смеси оксидов алюминия и магния (алюмаг) в двух фазовых состояниях: α - и γ -фазы, полученные методом термического окисления солесодержащих продуктов. В табл. 1 приведены физико-химические характеристики нанонаполнителей.

Таблица 1. Физико-химические свойства наноструктурных порошков оксида алюминия и магния

Химический состав	Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃ +0,5% MgO	
	γ	α	γ	α
температура обработки, °С	800	1200	750	1100
фазовый состав	γ	α	γ	α
насыпная плотность, г/см ³	0,42	0,54	0,41	0,49
пикнометрическая плотность, г/см ³	3,09	3,75	2,89	3,69
удельная поверхность, м ² /г	119	18	128	32
средний размер кристаллитов, нм	9...11	40...50	7...9	40...45

Охлопкова Айталина Алексеевна, доктор технических наук, профессор, заведующая лабораторией материаловедения, заведующая химическим отделением. E-mail: okhlopkova@yandex.ru

Парникова Анастасия Гавриловна, младший научный сотрудник. E-mail: parnikova@inbox.ru

Исследование надмолекулярной структуры композитов проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6480 LV «JEOL» с рентгеноспектральным микроанализатором. Образцами для растровой микроскопии служили низкотемпературные хрупкие сколы, полученные

при температуре жидкого азота. Рентгеноструктурный анализ ПКМ проводили для диагностики структурных особенностей элементов нанокompозита, размеры которых находятся в области от единицы до сотен нм. Осуществляли на дифрактометре URD-6 (Германия) на излучении $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda_{\text{ср}}=1,7889$) с шагом $0,1^\circ$ и временем накопления в каждой точке 5 с.

Исследуемые материалы показали хорошие деформационно-прочностные и антифрикционные свойства в условиях повышенных нагрузок [2]. Так, прочностные характеристики нанокompозитов увеличиваются на 10-25%, относительное удлинение при разрыве – в 1,5 раза. В случае нанокompозитов на основе оксидов алюминия износостойкость повышается в 100-150 раз, на основе алюмага – в 300-320 раз. Это связано с изменением надмолекулярной структуры ПТФЭ под воздействием наночастиц.

Были проведены структурные исследования методами растровой электронной микроскопии (рис. 1). Зарегистрировано образование в объеме ПКМ надмолекулярных образований, идентифицированных как сферолиты. Показано, что с увеличением содержания наномодификатора в полимерной матрице уменьшаются размеры сферолитов и возрастает плотность их упаковки, а при механоактивации эти параметры возрастают. Это приводит к снижению как коэффициента трения, так и к повышению сопротивления материала к износу.

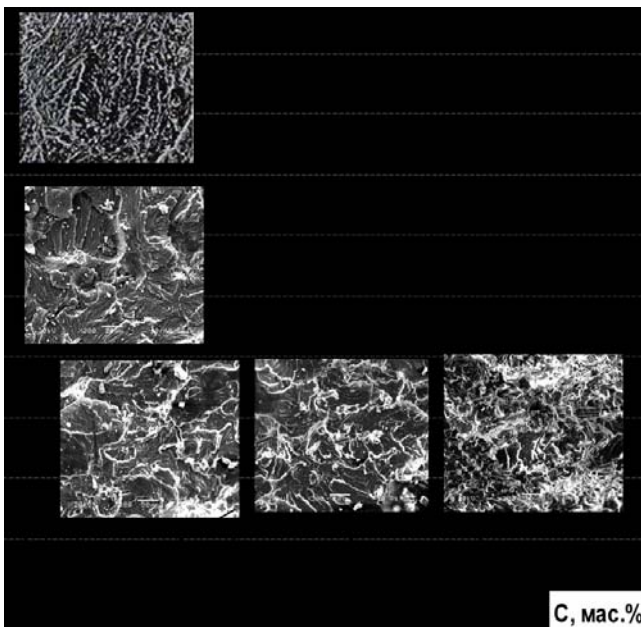


Рис. 1. Зависимость износостойкости нанокompозитов от надмолекулярной структуры и содержания наноструктурного оксида алюминия в ПКМ. $\times 300$

Для оценки соотношения кристаллической и некристаллической фаз в ПКМ проведены

рентгеноструктурные исследования. Полученные рентгенодифрактограммы (рис. 3) имеют типичные для ПТФЭ кристаллический пик ($2\theta \sim 22^\circ$) и гало некристаллической фазы ($10-30^\circ$). Показано, что гало аморфной фазы наиболее выражено у исходного полимера. При введении наполнителя гало аморфной фазы уменьшается.

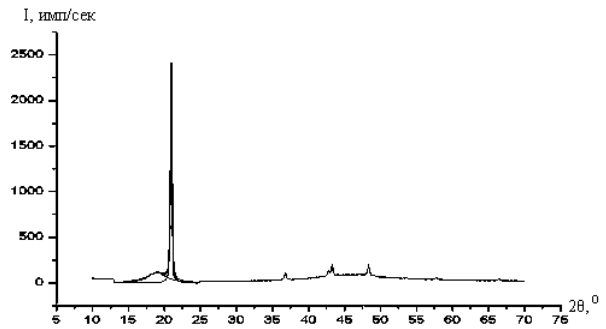


Рис. 3. Рентгенодифрактограмма ПТФЭ

На рис. 4 приведены пики кристаллической фазы нанокompозитов в зависимости от содержания нанопорошков. Анализ формы дифракционной кривой показывает, что наиболее искаженной микроструктурой обладает ПКМ с 5 мас.% нанопорошка. Это связано с дефектностью кристаллической структуры ПКМ вследствие высокой скорости кристаллизации, что в свою очередь является причиной появления внутренних механических напряжений.

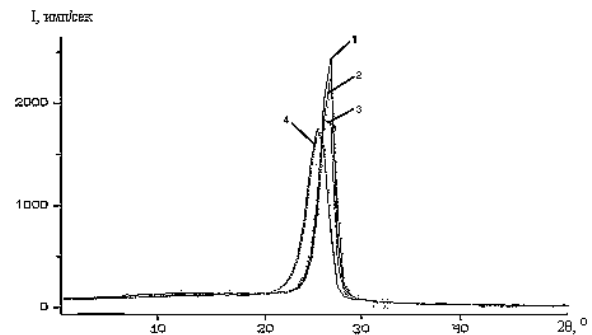


Рис. 4. Дифракционные картины образцов: а) ПТФЭ; б) ПТФЭ + 1,0% нанопорошка; в) ПТФЭ + 2,0% нанопорошка; г) ПТФЭ + 5,0% нанопорошка

Результаты рентгеновского фазового анализа приведены в табл. 2. Рентгеновскую степень кристалличности полимера определяли по формуле:

$$\alpha = I_K / (I_K + 0,556 I_A), \quad (1)$$

где коэффициент 0,556 введен для учета поправок на температурный фактор и разницу плотностей аморфной и кристаллической фаз [3].

Таблица 2. Результаты рентгеноструктурного анализа

Композит	I_K , имп/сек	I_A , имп/сек	$2\theta^0$	B^0	d, A^0	$\alpha, \%$	L, nm
ПТФЭ	777	523	20,96	0,17	4,917	72	10,1
ПТФЭ + 1% НП	636	470	20,95	0,24	4,919	71	7,1
ПТФЭ + 2% НП	497	483	20,93	0,21	4,924	65	8,1
ПТФЭ + 5% НП	645	477	20,79	0,31	4,957	70	5,5

Примечание: I_K, I_A – интегральная интенсивность дифракционной кривой от кристаллической и аморфной фаз, $2\theta^0$ – угол дифракции рентгеновского излучения, B^0 – полуширина дифракционного профиля линии, d – межплоскостное расстояние; α – степень кристалличности.

Модифицирование ПТФЭ нанонаполнителями приводит к некоторому снижению степени кристалличности исходной матрицы. Характер изменения α от содержания наполнителя свидетельствует о сложном характере влияния этих наполнителей на процессы кристаллизации ПТФЭ. Уменьшение степени кристалличности с повышением содержания нанонаполнителя связано с уменьшением размеров кристаллитов. Оценку размеров кристаллических образований нанокompозитов проводили по уширению пиков дифракции с использованием формулы Селякова-Шеррера [4]:

$$L = k\lambda / (\beta \cos\theta), \quad (2)$$

где L – размер кристаллитов в нм, k – коэффициент, зависящий от формы кристалла (как правило, $k=0,9$), λ – длина волны излучения, β – полуширина дифракционного профиля линии, θ – брегговский угол.

Образуется более совершенная надмолекулярная структура, характеризующаяся образованием мелких сферолитов одинаковых геометрических форм и размеров, равномерным распределением их в объеме матрицы, соответствующая лучшим деформационно-прочностным показателям материала и резкому снижению износа композитов вследствие

увеличения доли структурно активной поверхности наполнителя, на которой протекают процессы кристаллизации ПТФЭ.

Вывод: показана корреляция свойств изученных ПКМ с изменениями в надмолекулярной структуре ПТФЭ, обусловленными структурной активностью нанонаполнителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-98502-р_восток_a, № 09-03-98504-р_восток_a)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Белая книга по нанотехнологиям: Исследование в области наночастиц, наноструктур и нанокompозитов в Российской Федерации (по материалам I Всеросс. совещания ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий). – М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 344 с.
2. Охлопкова, А.А. Влияние структуры нанокompозитов на основе политетрафторэтилена на их триботехнические характеристики / А.А. Охлопкова, П.Н. Петрова, А.Г. Парникова // Трение и износ. 2009. Т.30. № 6. С. 580-586.
3. Порай-Кошиц, М.А. Основы структурного анализа химических соединений. – М.: Высш. школа, 1989. 192 с.
4. Мартынов, М.А. Рентгенография полимеров. Метод. пособие для промышленных лабораторий / М.А. Мартынов, К.А. Вылегжанина. – Л.: Химия, 1972. 96 с.

STUDYING THE PROPERTIES OF NANOCOMPPOSITE MATERIALS ON THE BASIS OF PTFE

© 2011 А.А. Ohlopkova¹, А.Г. Parnikova²

¹ Northeast Federal University named after M.K. Ammosov, Yakutsk

² Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk

Results of structural researches of nanocomposites on the basis of polytetrafluorethylene and aluminum and magnesium oxides are resulted. By x-ray methods of analysis it is shown that with increase in filler the spherulite sizes in polymeric matrix volume decrease with formation of more perfect mesh structure. It leads to considerable improvement of deformation-strength and tribotechnical characteristics.

Key words: *polytetrafluorethylene, polymeric nanocomposite, supramolecular structure, spherulite, crystallinity degree*

Aitalina Okhlopkova, Doctor of Technical Sciences, Professor, Chief of the Materials Science Laboratory, Head of the Chemical Department. E-mail: okhlopkova@yandex.ru
Anastasiya Parnikova, Minor Research Fellow. E-mail: parnikova@inbox.ru