

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

Металлургия и материаловедение

УДК 691.175.2

Влияние нанопорошков алюмага на свойства и структуру политетрафторэтилена

А.Г. Аргунова*, П.Н. Петрова*, А.А. Охлопкова***

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

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

Представлены результаты исследования влияния синтетических волокнистых нанопорошков алюмага (смеси оксидов алюминия и магния) на структуру и свойства политетрафторэтилена. Модификация ПТФЭ алюмагом приводит к получению антифрикционного материала с высоким уровнем деформационно-прочностных характеристик при содержании наполнителя до 5 мас. %. Показано, что частицы алюмага выступают в роли центров кристаллизации. При увеличении содержания наномодификатора размеры сферолитов уменьшаются, что приводит к возрастанию плотности упаковки и повышению износостойкости материала.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, наноккомпозит, сферолит, структура, износостойкость, прочность.

The Influence of Alumag Nanopowders on Polytetrafluoroethylene Properties and Structure

A. Argunova*, P. Petrova*, A. Okhlopko***

**Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk*

***Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk*

The results of investigation of influence of synthetic fibrous nanopowders of alumag (mix of aluminum and magnesium oxides) on polytetrafluoroethylene structure and properties are presented in this paper. Antifrictional material with the high level of deformation and strength characteristics (at the maintenance of filler to 5 mas. %) is received by modification of PTFE with alumag. It is shown that particles of alumag act as the centers of crystallization. In case of increase in content of the nanomodifier the sizes of spherulites decrease that leads to increase of density of packaging and increase of wear resistance of the material.

Key words: polytetrafluoroethylene, nanocomposite, spherulite, structure, wear resistance, strength.

Введение

В настоящее время в полимерные матрицы вводят различные дисперсные или волокнистые наполнители в разных количествах для улучше-

ния того или иного технологического или эксплуатационного свойства материала.

Для разработки композитов триботехнического назначения в полимеры вводят различные виды керамических порошков, в том числе и наноразмерных. Исследования показывают [1–3], что адгезионная прочность в граничных областях гетерогенной системы полимер–нанонаполнитель гораздо выше, чем при введении обычных наполнителей. Под действием нанонаполнителей происходит упорядочение структур-

АРГУНОВА Анастасия Гавриловна – к.т.н., с.н.с., ag_argunova@mail.ru; ПЕТРОВА Павлина Николаевна – к.т.н., вр. и. о. зав.лаб., ppavlina@yandex.ru; ОХЛОПКОВА Айталиа Алексеевна – д.т.н., проф., зав. каф., акад.АН РС (Я), Okhlopko***@rambler.ru.

ных элементов в полимерной матрице, что обуславливает наличие в нанокompозитах уникальных свойств в отличие от привычных в использовании композитов. Эти свойства напрямую зависят не только от размера частиц наполнителя, но и от химического состава, формы частиц, поверхностных свойств и т.д.

Среди синтетических керамических наполнителей большой интерес составляют оксиды алюминия, как наиболее эффективные в повышении износостойкости материалов и простые в получении. В Институте общей и неорганической химии НАН Беларуси авторами [4] термоокислением содосодержащих гидратцеллюлозных волокон были получены волокнистые нанопорошки оксидов алюминия и магния, сохранившие микро- и макротекстуру исходной полимерной матрицы. В связи с этим большим интересом является исследование влияния подобных волокнистых нанонаполнителей на структуру и свойства антифрикционных полимерных материалов.

Объекты и методы исследований

В качестве полимерной матрицы был использован ПТФЭ, как один из самых известных антифрикционных материалов, обладающий широким интервалом рабочих температур и низким коэффициентом трения [5].

В качестве наполнителя полимерной матрицы был использован нанопорошок волокнистого алюмага (рис.1) – оксида алюминия с добавками оксида магния ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{MgO}$).

Тщательно очищенные гидратцеллюлозные нити пропитывались растворами хлористого алюминия с различными добавками хлоридов магния, которые вводились с целью регулирования структуры и свойств конечного продукта. Пропитанные волокна термообработывали по специальному режиму в диапазоне температур 600–1600°C. При нагревании материала сорбированная и кристаллизационная вода солей и полимера удалялась. В результате термолитиза гидратцеллюлозных волокон и термической диссоциации солей алюминия и магния получены оксидные волокна, сохранившие текстуру исходного различного фазового состава (α - и γ -фаза).

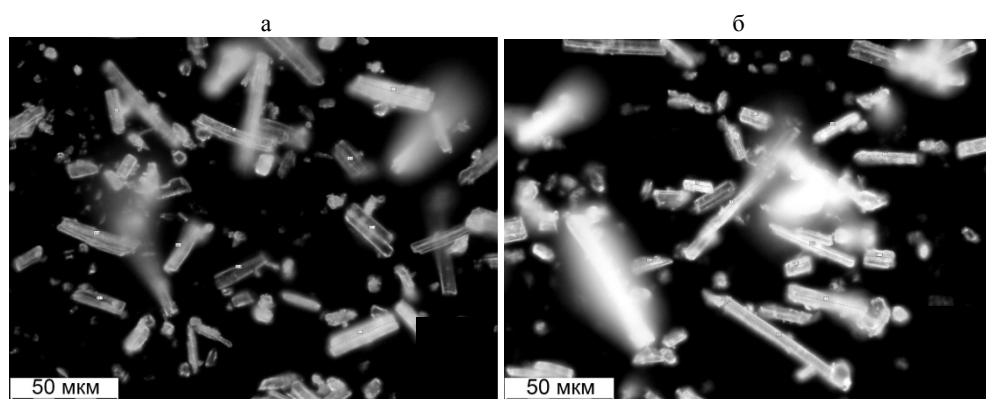


Рис.1. Микрофотографии волокон алюмага (увеличение $\times 175$): а – α -фаза; б – γ -фаза

С ростом температуры нагревания волокон изменяются поверхностные свойства оксидных волокон, так размер образовавшихся кристаллитов от 4–6 нм при 700–800°C увеличивается до 10–20 нм при 900°C и до 40–50 нм при 1100°C. Поэтому наиболее активными порошками являются материалы со структурой γ .

В работе [6] было проведено исследование сорбционной способности нанопорошков алюмага парами бензола в вакууме. Результаты эксперимента показали, что алюмаг характеризуется мезопористостью (размер пор 2–5 нм), кроме того, имеется небольшой процент (до 10%) микропор. Распределение пор по радиусам показало, что добавка оксида магния несколько расширяет диапазон мезопористости как в сторону микропор, так и в сторону увеличения мезопор, зарегистрировано образование щелевидных и бутылкообразных пор. В табл.1 приведены физико-химические характеристики нанопорошка алюмага.

При синтезе алюмага по границам кристаллитов Al_2O_3 образуются тонкие прослойки алюмомагниевого шпинели, которые препятствуют процессам консолидации частиц. По-видимому, этот механизм создает благоприятные условия для сохранения высокодисперсного состояния алюмага и стабилизации пористой структуры керамических волокон [7].

Переработку ПТФЭ и композиций на его основе проводили по стандартным методам. Алю-

Таблица 1

Физико-химические свойства наноструктурных порошков алюмага

Температура обработки, °C	750	1100
Фазовый состав	γ	α
Насыпная плотность, г/см ³	0,41	0,49
Пикнометрическая плотность, г/см ³	2,89	3,69
Удельная поверхность, м ² /г	128	32
Средний размер кристаллитов, нм	7–9	44

Таблица 2

Деформационно-прочностные и триботехнические характеристики ПКМ на основе ПТФЭ и алюминия

Содержание алюмина, мас. %	δ_p , МПа		ϵ_p , %		I, мг/ч	
	α -	γ -	α -	γ -	α -	γ -
0	20–21		320–330		74,0–75,0	
0,1	22,2	22,1	443	471	2,6	53,1
0,5	25,4	24,8	422	460	2,9	23,0
1,0	23,6	22,9	339	416	2,5	7,7
2,0	21,4	22,7	335	357	1,2	1,4
5,0	17,7	19,8	281	315	0,2	0,6

δ_p – предел прочности при растяжении; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; I – скорость массового изнашивания.

маг с ПТФЭ совмещали в высокоскоростном лопастном смесителе сухим способом. Содержание наполнителя варьировали от 0,1 до 5,0 мас. %.

Механические характеристики (предел прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве) ПКМ определяли на универсальной испытательной машине «UTS-2», триботехнические (коэффициент трения, скорость изнашивания) – на машине трения СМЦ-2 по ГОСТ 11629 (схема «вал-втулка», нагрузка – 67 Н, скорость скольжения – 0,39 м/с, путь трения – 7 км).

Структурные исследования проводились с помощью растрового электронного микроскопа с рентгеноспектральным анализом JSM–6480LV фирмы «JEOL» (Япония). ИК-спектры композитов до и после трения получены на ИК-Фурье степ-скан-спектрометре FTS 7000 Varian, на приставке НПВО, рентгеновские дифрактограммы – 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.

Обсуждение результатов исследований

Результаты исследований деформационно-прочностных и триботехнических характеристик композитов на основе ПТФЭ и алюминия приведены в табл.2.

Как видно из табл.2, при малом наполнении ПТФЭ нанопорошком алюминия до 2 мас. % улучшаются прочностные свойства материалов. При увеличении концентрации алюминия до 5 мас. % происходит снижение прочностных характеристик до уровня ненаполненного ПТФЭ. Прочность при растяжении увеличилась в среднем на 18%.

При введении малых количеств алюминия (0,1–0,5 мас. %) происходит значительное увеличение относительного удлинения при разрыве. Значения ϵ_p увеличиваются в 1,3 раза по сравнению с ненаполненным ПТФЭ. При дальнейшем введении алюминия происходит снижение эластичности, но до уровня, допустимого для антифрикционных композитов на основе ПТФЭ. Износостойкость нанокompозитов увеличивается в 30 раз при добавлении всего 0,1 мас. % алюминия, а при введении 5 мас. % нанонаполнителя массовый износ уменьшается в 325 раз.

Улучшение механических характеристик полимера при малых степенях наполнения может быть обусловлено тем, что наночастицы наполнителя выступают в качестве зародышеобразователей, которые, взаимодействуя с сегментами макромолекул, приносят дальний порядок, определяющий надмолекулярные структуры в

материале. Снижение деформационно-прочностных характеристик при дальнейшем наполнении можно объяснить повышением жесткости молекул, взаимодействующих с частицами наполнителя в пределах аморфной фазы, а, следовательно, повышением хрупкости и снижением прочности.

Исследование влияния фазового состава выявило преимущество использования γ -алюмина, как более структурно-активного модификатора с меньшими размерами кристаллитов и развитой поверхностью. Однако, частицы α -алюмина, вследствие своей стабильности и высокой твердости, выступая на поверхности материала при трении, очевидно, менее подвержены разрушению и выкрашиванию, вследствие чего композиты обладают более высокой износостойкостью.

Для подтверждения механизма кристаллизации ПТФЭ, обусловленного участием частиц алюминия в структурообразовании связующего, приведены электронно-микроскопические исследования (рис.2).

Известно [8–9], что ПТФЭ характеризуется ламellarной структурой, обладающей высокой степенью кристалличности. Введение нанопорошков обеспечивает изменение кристаллизационных процессов в материале. Под действием структурно-активных частиц алюминия, служащих центрами кристаллизации, макромолекулы ПТФЭ складываются в упорядоченные области, идентифицированные как сферолиты (рис.2).

На микрофотографиях видно, что с увеличением содержания алюминия в ПТФЭ увеличивается количество, уменьшается размер сферолитов, возрастает плотность упаковки, происходит взаимодиффузия в граничных областях, что обуславливает увеличение жесткости материала. Известно [10], что такие структуры подвержены ориентации поверхностных слоев полимерного композита по направлению скольжения. Это приводит к снижению, как коэффициента трения, так и повышению сопротивления ма-

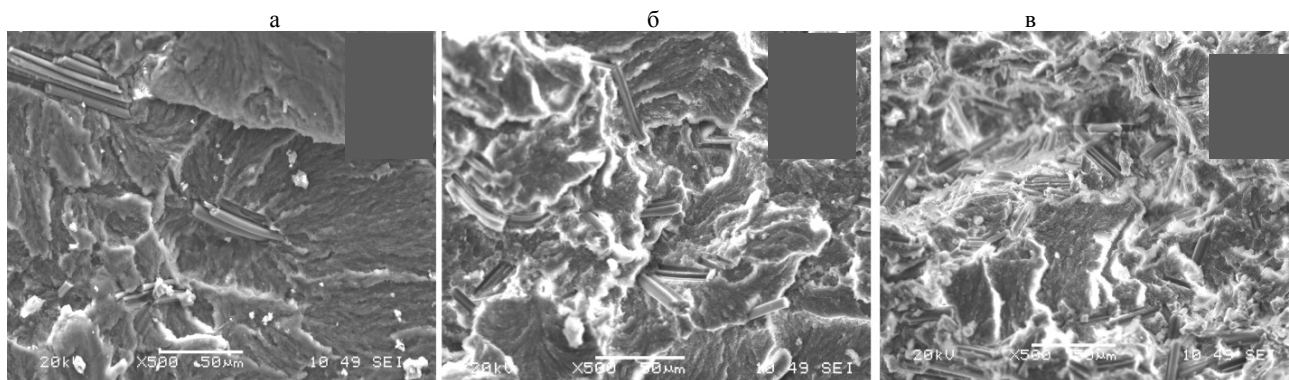


Рис. 2. Микрофотографии ПКМ (увеличение $\times 500$): а – ПТФЭ + 0,5% γ -алюмога; б – ПТФЭ + 2% α -алюмога; в – ПТФЭ + 5% α -алюмога

териала к износу, и, соответственно, износостойкости.

В связи с этим были проведены исследования структуры поверхностей трения ПТФЭ и композитов на его основе с добавками алюмога (рис. 3).

На рис. 3,а четко видны бороздки в мало-наполненном полимере, получившиеся по мере трения по направлению скольжения вала, а на микрофотографии модифицированного ПТФЭ 5% γ -алюмога (рис.3,б) почти отсутствуют, что свидетельствует об увеличении износостойкости материала.

Это связано с тем, что при трении полимеров со сферолитной структурой разрушение структурных элементов – сферолитов требует более высоких энергетических затрат при обычных режимах истирания, что и приводит к повышению износостойкости материала.

Заключение

На основании проведенных исследований установлено, что нанопорошки волокнистого алюмога являются активными структурообразователями политетрафторэтилена. Таким образом, показана перспективность введения в ПТФЭ нанопорошка алюмога в количестве 1–5% с целью получения материалов с улучшенными деформационно-прочностными и триботехническими характеристиками.

Литература

1. *Kheladze N., Kiri D.* Adhesive Properties of the Dispersed Filled Polyolefins // *Innovative Development Trends in Modern Technical Sciences: Problems and Prospects.* – San Francisco, USA. – 2013. – P. 152–154.
2. *Седакова Е.Ю., Козырев Ю.П.* Влияние содержания дисперсного наполнителя на адгезию между наполнителем и матрицей в полимерных нанокомпозитах триботехнического назначения

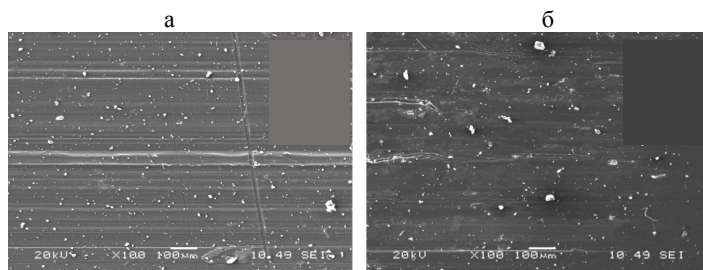


Рис.3. Структура поверхностей трения: а – ПТФЭ + 0,1% γ -алюмога; б – ПТФЭ + 5,0% γ -алюмога (увеличение $\times 100$)

// Вопросы материаловедения. – 2013. – №3. – С.70–75.

3. *Соколова М.Д., Шадрин Н.В., Давыдова М.Л., Сафронов А.Ф.* Исследование межфазного взаимодействия в полимерэластомерных композициях методом атомно-силовой микроскопии // *Инженерный вестник Дона.* – 2010. – Т.14, №4. – С. 150–156.

4. *Ulyanova T.M., Krut'ko N.P., Vityaz P.A., Titova L.V.* Investigation of Nanostructured Oxides: Synthesis, Structure and Properties // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* – 2011. – V.11, №3. – P. 2107–2112.

5. *ГОСТ 10007–80.* Фторопласт-4.

6. *Ульянова Т.М., Крутько Н.П., Витязь П.А., Титова Л.В., Медиченко С.В.* Особенности формирования структуры тугоплавких соединений на основе ZrO_2 , Al_2O_3 // *Доклады НАН Беларуси.* Т.48. – Минск, 2004. – №2. – С. 103 – 108.

7. *Металлополимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение)* / В.М. Бузник, А.П. Алхимов и др. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 260 с.

8. *Лазар М., Радо Р., Климан Н.* Фторопласты. – М.: Энергия, 1965. – 304 с.

9. *Фторполимеры* / Под ред. акад. И.Л. Кнунянца и д.х.н., проф. В.А. Пономаренко. – М.: Мир, 1975. – 450 с.

10. *Липатов Ю.С.* Наполнение // *Энциклопедия полимеров.* – М.: Химия, 1974. – Т.2. – С. 325–332.

Поступила в редакцию 27.07.2016