

ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФТОРПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ГАЗОФАЗНОЙ СРЕДЫ

Г.С. Баронин, В.М. Бузник, Г.Ю. Юрков, А.Н. Дьяченко,
В.В. Худяков, Д.О. Завражин, Д.Е. Кобзев, Ю.В. Мещерякова

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов;

ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН», г. Москва;

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск

Рецензент д-р техн. наук, профессор В.М. Дмитриев

Ключевые слова и фразы: газофазное смешение; интенсивная пластическая деформация; наноконпозиты на основе фторполимеров; теплофизические и триботехнические свойства.

Аннотация: Представлены новые методы получения наноконпозитов на основе фторполимера из газофазной среды и оценка их эксплуатационных свойств. Основным технологическим способом получения гомогенных наноконпозитов на основе фторполимеров является пиролиз шихты, содержащий блочный политетрафторэтилен и легко разлагаемые неорганические аммонийные фториды с последующей конденсацией продуктов пиролиза. Полученные по такой технологии молекулярные композиты политетрафторэтилена с SiO_2 , TiO_2 и CoO_2 используются в качестве модифицирующих добавок к политетрафторэтилену для выявления влияния молекулярных композитов на эксплуатационные свойства комбинированного микро-наноконпозита на основе политетрафторэтилена.

Баронин Геннадий Сергеевич – доктор технических наук, профессор кафедры «Техническая механика и детали машин», директор НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии», e-mail: baronin-gs@yandex.ru, ТамбГТУ, г. Тамбов; Бузник Вячеслав Михайлович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник; Юрков Глеб Сергеевич – доктор технических наук, доцент, научный сотрудник, ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН», г. Москва; Дьяченко Александр Николаевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск; Худяков Владимир Владимирович – аспирант кафедры «Техническая механика и детали машин», младший научный сотрудник НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии»; Завражин Дмитрий Олегович – кандидат технических наук, младший научный сотрудник НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии»; Кобзев Дмитрий Евгеньевич – кандидат технических наук, младший научный сотрудник НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии»; Мещерякова Юлия Владимировна – младший научный сотрудник НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии», ТамбГТУ, г. Тамбов.

Введение

Разработку новых материалов и технологий их получения и обработки в настоящее время общепризнанно относят к «ключевым» или «критическим» аспектам основы экономической мощи и обороноспособности государства. Одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения являются наноматериалы и нанотехнологии.

Основной способ получения композитов, включающий стадии смешения порошкообразного политетрафторэтилена (ПТФЭ) с наноразмерным наполнителем с последующим таблетированием и спеканием или методом введения одного компонента в раствор другого, не позволяют ввести в полимер наноразмерные наполнители и обеспечить однородность системы, а также исключить агломерацию нанонаполнителей, из-за высокой вязкости расплава фторполимера и отсутствия универсального растворителя. Помимо традиционных способов, разрабатываются и другие способы получения нанокомпозитов на основе ПТФЭ [1 – 4].

Методы исследования компонентов полимерной системы

Количественное определение металлов проводилось с помощью рентгеновского флуоресцентного анализа на приборе VRA-20. Точность измерения 1 %. Для оценки состава металлополимерных систем на основе ПТФЭ использовалась ИК-спектроскопия, прибор ИК-20. Топографию поверхности микрогранул ПТФЭ и наночастиц на его поверхности исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа ZEISS Ultra 5.5. Размер частиц и распределение их по размерам оценивали методом рентгеновского малоуглового рассеяния, камера КРМ-1. Рентгеновские исследования на больших углах проводили на дифрактометре «Дрон-3».

Рентгенофазовый анализ (РФА) полимерных композитов проводили на вертикальном рентгеновском дифрактометре при комнатной температуре в монохроматизированном медном излучении. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных ICDD-2003.

Методы исследования эксплуатационных свойств полимерных композитов

Для оценки эксплуатационных показателей полимерных композитов с модифицирующими добавками, полученных по новой технологии, проведены следующие испытания:

– определение удельной скорости поглощения энергии в зависимости от температуры образцов, полученные на модернизированном дифференциальном сканирующем калориметре на базе прибора DSC-2, который позволяет регистрировать тепловые эффекты при линейном изменении температуры образца;

– измерения диэлектрической проницаемости композитов выполнялись бесконтактным методом в плоском конденсаторе, диаметр измерительного электрода равен 38 мм. Емкость измерительного конденсатора измеряли при помощи LCR E4980A фирмы Agilent;

– определение теплостойкости и внутренних ориентационных напряжений методом построения диаграмм изометрического нагрева (ДИН) [6]. Для приготовления образцов использовали методы интенсивной пластической деформации (твердофазная плунжерная и равноканальная экструзия) [9];

– определение теплопроводности и температуропроводности с помощью информационно-измерительной системы неразрушающего контроля теплофизических свойств твердых материалов (ИИС НК ТФСМ);

– оценка износостойкости в режиме абразивного износа на машине трения.

Результаты и обсуждение

Разработано несколько методов введения наномодификатора в ПТФЭ.

Один из них состоит в механоактивационной обработке смеси ультрадисперсного порошка ПТФЭ и неорганических порошков в планетарной мельнице [1]. Способ позволяет получить неорганические частицы размером несколько десятков микрон, капсулированные фторполимером толщиной порядка единиц микрон.

Способ получения композитов на основе ультрадисперсного ПТФЭ, в котором использованы растворы металлсодержащих соединений: карбонилы, формиаты, ацетаты металлов, описан в работах [2 – 4]. При нанесении их на микрочастицы порошка ПТФЭ и соответствующей термообработке на поверхности фторполимера формируются индивидуальные, не агломерированные металлические наночастицы, имеющие размер менее 10 нм [2 – 3]. В данных работах показано, что можно стабилизировать на поверхности гранул ПТФЭ наночастицы металлов, что позволяет создавать металлсодержащие слои нанометровой толщины, полностью экранирующие полимерную подложку. Представленные физические механизмы формирования металлополимерных систем на основе фторполимера справедливы для кобальтосодержащих нанокомпозитов, получивших название кобальтофторорганический порошок (КоФП) [5].

Основным технологическим способом получения гомогенных нанокомпозитов на основе фторполимеров является получение молекулярной смеси ПТФЭ с добавками TiO_2 и SiO_2 и ПТФЭ в газовой фазе в результате пиролиза с последующей конденсацией продуктов пиролиза и образованием молекулярных композиционных материалов [2 – 4].

Предварительные исследования показали, что только одно соединение кремния – гексафторосиликат аммония $(NH_4)_2SiF_6$, так же как и ПТФЭ, испаряется при температуре выше 300 °С и количественно конденсируется при охлаждении. Таким образом, получается материал, состоящий из конденсата с молекулярным смешением ПТФЭ и $(NH_4)_2SiF_6$. Обработка молекулярной смеси конденсированных компонентов аммиачной водой и последующее растворение фторида аммония NH_4F позволяет получить молекулярную смесь ПТФЭ и SiO_2 . Полученный фторорганический порошок, имеющий в своем составе атом кремния, получил название кремний-фторорганический порошок (КФП).

По аналогичной технологии перегонкой шихты ПТФЭ 97 % масс. и $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 3 % масс. при температуре 575 °С с последующей десублимацией раствором аммиака получают молекулярную смесь ПТФЭ и TiO_2 или титанфторорганический порошок (ТФП) [1 – 3].

Молекулярные композиты ПТФЭ с CoO_2 ; ПТФЭ с SiO_2 и ПТФЭ с TiO_2 использовались в качестве модифицирующих добавок к ПТФЭ. В качестве полимерной матрицы применяли суспензионный ПТФЭ (ГОСТ 10007–80). Композиты изготовлялись в режиме механического смешения, таблетирования и спекания по традиционной технологии с содержанием ТФП, КФП и КоФП 0,05; 0,1; 0,5; 1 и 5 масс.ч. на 100 масс.ч. ПТФЭ.

Использование комплекса физико-химических методов исследования (ЭПР, РСА, РФА, ИК- и ЯМР) позволило установить состав и строение наночастиц, содержащих Co , Ti и Si , и их взаимодействие с полимерной матрицей [2 – 5]. По данным РФА основной фазой каждого образца нанокompозитов является $(\text{CF}_2)_n$. В образцах ПТФЭ модифицированных ТФП и КФП присутствуют следы интенсивных рефлексов соединений $(\text{CF}_2)_n + \text{SiO}_2$ и TiC .

Сложное строение металлической наноразмерной оболочки, содержащей Co , Ti и Si и стабилизированной на поверхности полимерной подложки, их взаимодействие с матрицей по схеме металлоорганических соединений, а также наличие спектра низко- и высокомолекулярных фракций полимерного компонента микронанокompозита, используемого в работе в качестве модифицирующего компонента комбинированного фторполимерного материала, определяет отличие теплофизических, термических, диэлектрических, релаксационных, магнитных, физико-механических, в том числе трибологических, свойств композиционного фторполимера, а также особенности взаимодействия модификатора в области малых добавок (рис. 1, *a – z*), от исходной ПТФЭ-матрицы.

На основании полученных данных теплофизических исследований можно заключить, что наномодификатор ТФП в концентрации до 1,0 масс.ч. на 100 масс.ч. ПТФЭ резко повышает межцепное взаимодействие полимерной матрицы, ужесточает структуру металлополимерной системы, снижает теплопроводность, повышает деформационную теплоустойчивость $T_{\text{тп}}$ и износостойкость в условиях абразивного износа.

Таким образом, на основании результатов теплофизических исследований, релаксационных свойств в режиме отжига ориентированных образцов и построения диаграмм изометрического нагрева [6] и триботехнических исследований, показано существование корреляции между максимальной скоростью поглощения энергии W_{max} , снятой на приборе DSC-2, теплопроводностью, деформационной теплоустойчивостью и износостойкостью полимерного нанокompозита ПТФЭ+ТФП, позволяющие управлять свойствами молекулярных нанокompозитов в процессе их переработки в изделия различного функционального назначения (высокочастотные изоляторы, теплотехнические изделия, изделия антифрикционного назначения и др.). Следует отметить, что подобные корреляционные зависимости получены и для других нанокompозитов (ПТФЭ+КФП, ПТФЭ+КоФП), синтезированных по новой технологии.

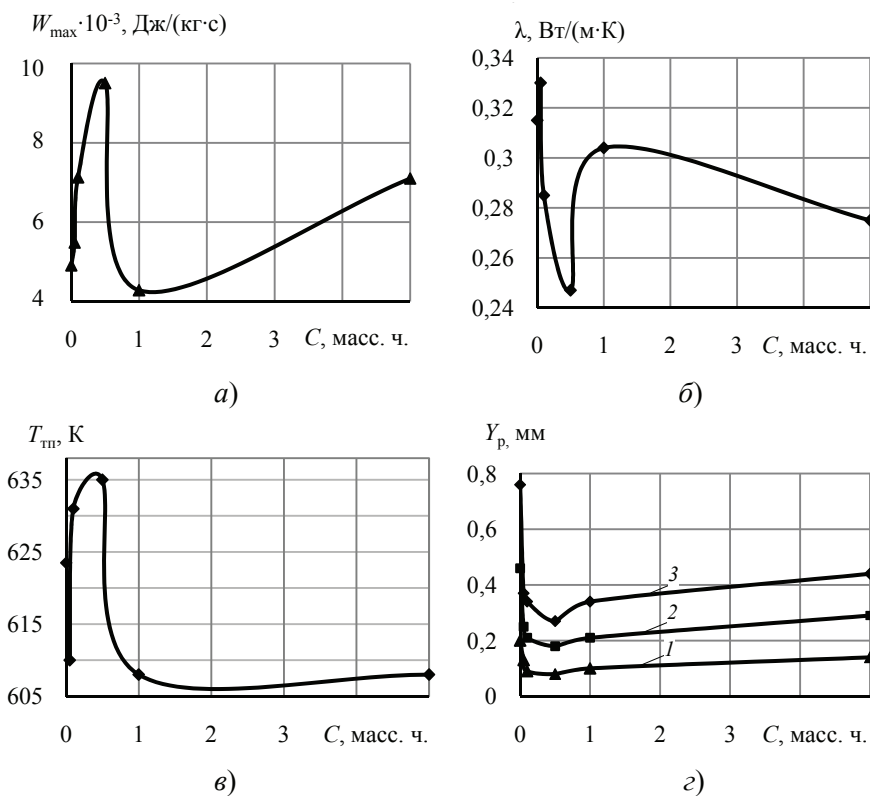


Рис. 1. Концентрационные зависимости максимальной скорости поглощения энергии W_{\max} , снятой на приборе DSC-2 (а), теплопроводности λ (б), деформационной теплостойкости $T_{\text{тп}}$ (в), и размерного износа Y_p (г) полимерного композита ПТФЭ + ТФП от содержания модификатора ТФП: время абразивного износа, мин: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60; частота вращения контргрела 12 об/мин; усилие прижима 0,5 кг

Измерение диэлектрической проницаемости образцов полимерных нанокомпозитов ПТФЭ+КоФП, ПТФЭ+КФП и ПТФЭ+ТФП выполнялись при частотах 20, 50, 100, 200, 500 Гц, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 кГц, 1 и 2 МГц, перекрывающих рабочий диапазон частот ЛСК-метра.

На рисунке 2 представлены зависимости диэлектрической проницаемости ϵ образцов полимерной системы ПТФЭ+КФП от концентрации модификатора КФП и частоты в диапазоне от 100 Гц до 1 МГц. Отмечены экстремальные концентрационные зависимости нанокомпозита ϵ ПТФЭ+КФП от содержания модификатора КФП. Частотной зависимости ϵ для всех исследованных композитов ПТФЭ+КФП, ПТФЭ+КоФП и ПТФЭ+ТФП не обнаружено.

Для всех представленных полимерных систем введение наномодификаторов (КФП, КоФП и ТФП) в количестве 0,05 масс.ч. приводит к повышению ϵ и снижению данного диэлектрического показателя при увеличении концентрации модификатора в сравнении с исходным ПТФЭ, то есть результаты исследований диэлектрической проницаемости полностью коррелируют с показателями других физико-химических свойств фторполимерных нанокомпозитов (ПТФЭ+КФП, ПТФЭ+КоФП и ПТФЭ+ТФП) (см. рис. 1, а – г).

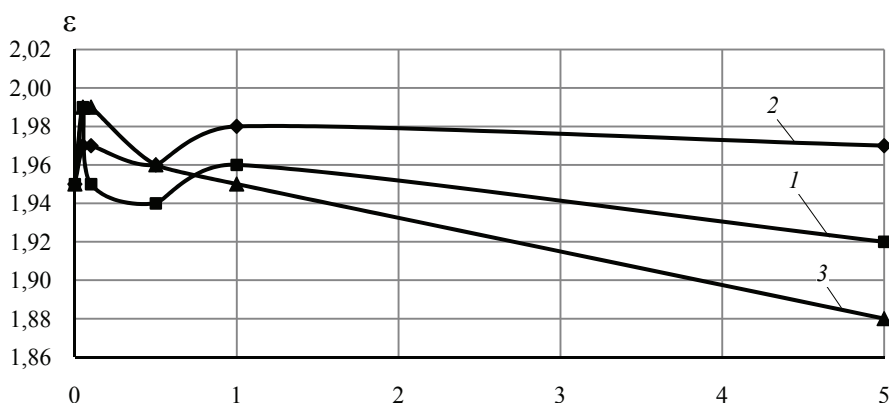


Рис. 2. Концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ образцов композита ПТФЭ + КФП (1), ПТФЭ + ТФП (2), ПТФЭ + КоФП (3), от содержания модифицирующей добавки КФП, ТФП и КоФП в интервале частот от 100 Гц до 1 МГц

Экстремальные концентрационные зависимости всего комплекса физико-химических свойств комбинированного фторполимерного материала свидетельствуют как об однофазном, так и о многофазном строении нанокомпозита, полученного по новой технологии (см. рис. 2). Характер изменения всего комплекса физико-химических свойств полимерной системы в области малых добавок модификаторов (КФП, ТФП и КоФП) и наличие точки экстремума указывают на переход системы из однофазной структуры в двухфазную (спинодальный распад) и наоборот [7]. В точке экстремума полимерная система находится в метастабильном состоянии, где отмечается наивысшая дисперсность модифицирующей добавки в полимерной матрице и, следовательно, наивысшая гомогенность системы [9]. Следует отметить, что подобные физические механизмы формирования структуры отмечены для полимерных смесей и сплавов, компоненты которых находятся в наноструктурированном состоянии [8]. При переходе системы из однофазной к двухфазной (расслаивание) выделяющаяся фаза находится в высокодисперсном состоянии и образует термодинамически устойчивую систему с размером частиц не выше нескольких десятков нанометров. Межфазный слой в такой полимерной системе, в силу близости к критическим условиям, имеет значительную толщину, а межфазная поверхность велика. Высокорастворимая поверхность раздела фаз и наличие частиц нанометрового размера и приводят к экстремальному изменению физико-химических свойств полимерной системы в данной концентрационной области, то есть являются определяющими факторами.

Заключение

Главным достоинством созданных микронанокомпозитов на основе ПТФЭ является тот факт, что металлические наночастицы, закрепленные на поверхности частиц ультрадисперсного ПТФЭ, теряют способность к агломерации, в то же время экстремально взаимодействуют с внешними

компонентами полимерной системы, сохраняя основной комплекс физических характеристик, образуют определенные управляемые микро- и макроструктуры, ответственные за изменение эксплуатационных показателей готовых изделий различного функционального назначения (высокочастотные изоляторы, теплотехнические изделия, изделия антифрикционного назначения и др.).

Полученные микронаноконкомпозиты, включающие металлические Ti, Co, керамические Si наночастицы и ультрадисперсный ПТФЭ, синтезированные из газовой фазы, имеют пониженные теплопроводность и температуропроводность на 15–20 %, повышенные теплостойкость на 25...30° и износостойкость в условиях абразивного износа в 1,5–4 раза по сравнению с показателями исходного ПТФЭ.

В заключение следует отметить, что в настоящей работе впервые выявлена возможность регулирования структуры и свойств полимерных композитов на основе ПТФЭ малыми добавками микронаноконкомпозита, включающего металлические и керамические наночастицы и ультрадисперсный ПТФЭ, полученного молекулярным смешением из газовой фазы, что позволит распространить известный метод легирования органических и неорганических материалов на технологию получения молекулярных композиционных полимеров.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ, проект НШ-3550.2012.3 и Госзадания, проект 3.4037.2011.

Список литературы

1. Металлополимерные наноконкомпозиты (получение, свойства, применение) / В.М. Бузник [и др.]. – Интеграционные проекты СО РАН ; вып. 2. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2005. – 260 с.
2. Механохимические методы получения композитных материалов металл-керамика-политетрафторэтилен / О.И. Ломовский [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – № 12. – С. 619–626.
3. Новый наноматериал: металлсодержащий политетрафторэтилен / М.С. Коробов [и др.] // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40, № 1. – С. 31–40.
4. Синтез и структура композиционных материалов на основе гранул ультрадисперсного политетрафторэтилена и наночастиц меди / Г.Ю. Юрков [и др.] // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. – № 11. – С. 2.
5. Синтез и структура композитов на основе политетрафторэтилена и кобальтсодержащих наночастиц с «core – shell» структурой // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2011. – № 11. – С. 7.
6. Установка для определения остаточных напряжений в ориентированных термопластах / Ю.М. Радько [и др.] // Заводская лаборатория. – 1980. – № 7. – С. 669–670.
7. Кулезнев, В.Н. Смеси полимеров / В.Н. Кулезнев. – М. : Химия. – 1980. – 304 с.

8. Баронин, Г.С. Твердофазная технология переработки полимерных нанокompозитов / Г.С. Баронин, М.Л. Кербер, К.В. Шапкин // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2005. – Т. 11, № 2А. – С. 432–438.

9. Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы / Г.С. Баронин [и др.]. – М. : Машиностроение-1, 2002. – 320 с.

Performance Characteristics of Fluoropolymer Nanocomposites Obtained from Gas Phase Medium

**G.S. Baronin, V.M. Bouzник, G.Yu. Yurkov,
A.N. Dyachenko, V.V. Khudyakov, D.O. Zavrazhin,
D.E. Kobzev, Yu.V. Meshcheryakova**

*Tambov State Technical University, Tambov;
Institute of Metallurgy and Material Science
named after A.A. Baykov RAS, Moscow;
National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk*

Key words and phrases: gas-phase mixture; intensively plastic deformation; nanocomposites based on fluoropolymers; thermal and physical and tribological properties.

Abstract: This paper presents new methods of producing nanocomposites based on fluoropolymer form gas-phase mixture, and evaluates their performance characteristics. The main technological way to get homogeneous nanocomposites based on fluoropolymers is pyrolysis batch containing block polytetrafluoroethylene and easily degradable inorganic ammonium fluoride, followed by condensation of the pyrolysis products. Obtained by this technique, molecular polytetrafluoroethylene composites with SiO₂, TiO₂ and CoO₂ are used as modifiers to polytetrafluoroethylene to determine the effect of molecular composites on the performance properties of the combined micro-nanocomposite based on polytetrafluoroethylene.

© Г.С. Баронин, В.М. Бузник, Г.Ю. Юрков, А.Н. Дьяченко, В.В. Худяков, Д.О. Завражин, Д.Е. Кобзев, Ю.В. Мещерякова, 2013