

УДК 620.2-022.532

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫЕ ПО НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ

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

Ключевые слова: нанокompозиты на основе фторполимера; газофазное смешение; металлические и керамические наночастицы; теплофизические, диэлектрические и триботехнические свойства; интенсивная пластическая деформация.

Представлены новые методы получения нанокompозитов на основе фторполимера из газофазной среды и оценка их эксплуатационных свойств. Основным технологическим способом получения гомогенных нанокompозитов на основе фторполимеров является пиролиз шихты, содержащий блочный ПТФЭ и легко разлагаемые неорганические аммонийные фториды с последующей конденсацией продуктов пиролиза. Полученные по такой технологии молекулярные композиты ПТФЭ с SiO_2 , TiO_2 и CoO_2 используются в качестве модифицирующих добавок к ПТФЭ для выявления влияния молекулярных композитов (ТФП, КФП и КоФП) на эксплуатационные свойства комбинированного микро-нанокompозита на основе ПТФЭ. Полученные нанокompозиты, включающие металлические (Ti, Co), керамические (Si) наночастицы и ультрадисперсный ПТФЭ, синтезированные из газофазной среды, имеют пониженные теплопроводность и температуропроводность (на $15 \div 20\%$), повышенные теплостойкость (на $25 \div 30^\circ$) и износостойкость в условиях абразивного износа (в $1,5 \div 3$ раза) по сравнению с показателями исходного ПТФЭ.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения являются наноматериалы и нанотехнологии. Разработано несколько методов введения наномодификатора в ПТФЭ, большинство из них основаны на механическом смешивании двух компонентов и не позволяют добиться полной гомогенизации композита.

Очевидно, что свойства композита в полной мере могут проявиться только при полной гомогенизации его компонентов, и нахождение такого способа позволит сделать прорыв в области материаловедения композиционных материалов. В случае ПТФЭ известный способ гомогенизации методом введения одного компонента в раствор другого невозможен вследствие отсутствия универсального растворителя для ПТФЭ и наполнителя. Основной способ получения композитов, включающий стадии смешения порошкообразного ПТФЭ с наноразмерным наполнителем с последующим таблетированием и спеканием, не позволяет ввести в полимер наноразмерные наполнители и обеспечить гомогенность системы, а также исключить агломерацию нанонаполнителей из-за высокой вязкости расплава фторполимера. В настоящей работе помимо традиционных способов разрабатываются и другие способы получения нанокompозитов на основе ПТФЭ [1–4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования компонентов полимерной системы. Анализ органической части металлодержащих полимеров (анализ на С, Н и F) проводили стандартным методом: сжигание в кислороде с исполь-

зованием СНF-анализатора. Точность определения С, Н и F $\pm 0,1\%$. Количественное определение металлов проводилось с помощью рентгеновского флуоресцентного анализа на приборе VRA-20. Точность измерения $0,1\%$. Для оценки состава металлополимерных систем на основе ПТФЭ использовалась ИК-спектроскопия, прибор ИК-20. Размеры металлодержащих наночастиц определяли с помощью просвечивающей ЭМ высокого разрешения на микроскопах Philips Tecnai F30 V-Twin и CMI 20 Super Twin. Топографию поверхности микрогранул ПТФЭ и наночастиц на его поверхности исследовали с помощью сканирующего ЭМ ZEISS Ultra 5.5. Размер частиц и распределение их по размерам оценивали методом рентгеновского малогоуглового рассеяния, камера КРМ-1. Рентгеновские исследования на больших углах проводили на дифрактометре «Дрон-3».

Рентгенофазовый анализ (РСА) полимерных композитов проводили на вертикальном рентгеновском дифрактометре при комнатной температуре в монокроматизированном медном излучении. Кристаллические фазы идентифицировали по бланку данных ICDD-2003. ЭПР-спектроскопия и ЭМР-спектроскопия (радиоспектрометр VARIAN E4) использовались для изучения магнитных свойств нанокompозитов.

Методы исследования эксплуатационных свойств полимерных композитов. Для оценки эксплуатационных показателей полимерных композитов с модифицирующими добавками, полученных по новой технологии, в настоящей работе проведены следующие испытания:

– определение удельной скорости поглощения энергии в зависимости от температуры образцов, полученные на модернизированном дифференциальном

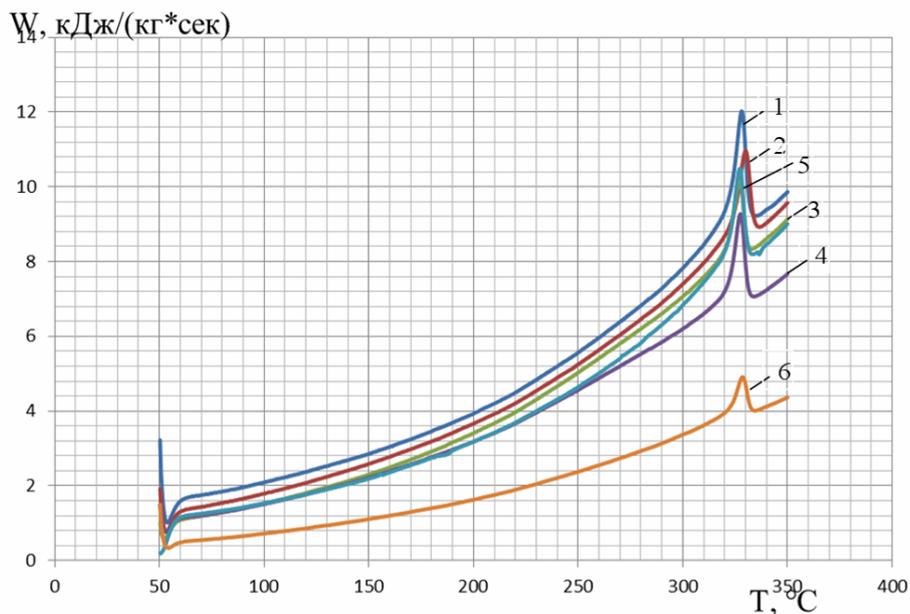


Рис. 1. График зависимости удельной скорости поглощения энергии образцов от температуры, полученный на DSC-2: 1 – ПТФЭ + КоФП 0,05 м. ч.; 2 – ПТФЭ + КоФП 0,1 м. ч.; 3 – ПТФЭ + КоФП 0,5 м. ч.; 4 – ПТФЭ + КоФП 1 м. ч.; 5 – ПТФЭ + КоФП 5 м. ч.; 6 – ПТФЭ исходный

сканирующем калориметре на базе прибора DSC-2, который позволяет регистрировать тепловые эффекты при линейном изменении температуры образца. Получали температурные зависимости удельной скорости поглощения энергии образца в области плавления W_{max} (рис. 1);

- измерения диэлектрической проницаемости композитов выполнялись бесконтактным методом в плоском конденсаторе, диаметр измерительного электрода равен 38 мм. Емкость измерительного конденсатора измеряли при помощи LCR-метра E4980 A фирмы Agilent;

- при определении теплостойкости и внутренних ориентационных напряжений был использован метод построения диаграмм изометрического нагрева (ДИН) [6]. Для приготовления образцов использовали методы интенсивной пластической деформации (твердофазная плунжерная и равноканальная экструзия) [9];

- определение теплопроводности и температуропроводности на информационно-измерительной системе 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. В таком методе полимер закрепляется химической связью на поверхности частиц неорганической компоненты, что приводит к повышению термостойкости

композита по сравнению с исходным ультрадисперсным ПТФЭ.

Способ получения композитов на основе ультрадисперсного ПТФЭ реализован в работах [2–4], использующем растворы металлосодержащих соединений: карбонилы, формиаты, ацетаты металлов. При нанесении их на микрочастицы порошка ПТФЭ и соответствующей термообработке на поверхности фторполимера формируются индивидуальные, не агломерированные металлические наночастицы, имеющие размер менее 10 нм, в состав которых входят окисные, карбидные и фторидные фазы металлов, которые образуются в местах контакта наночастиц с ПТФЭ [2–3]. В данных работах показано, что можно стабилизировать на поверхности гранул ПТФЭ наночастицы металлов, сплавов, оксидов, галогенидов, карбидов и другие в количествах до 30 % и более, что позволяет создавать металлосодержащие 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].

Другим 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 $(NH_4)_2SiF_6$, также как и ПТФЭ, испаряется при температуре выше 300 °C и количественно конденсируется при охлаждении. Таким образом, получается материал, состоящий из конденсата с молекулярным смешением ПТФЭ и $(NH_4)_2SiF_6$. Обработка молекуляр-

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

В настоящей работе молекулярные композиты ПТФЭ с CoO_2 (КоФП); ПТФЭ с SiO_2 (КФП) и ПТФЭ с TiO_2 (ТФП) использовались в качестве модифицирующих добавок к ПТФЭ. В качестве полимерной матрицы использовали суспензионный ПТФЭ (ГОСТ 10007-80). Были приготовлены композиты 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 м. ч. на 100 м. ч. ПТФЭ.

Использование комплекса физико-химических методов исследования (ЭПР, РСА, РФА, ИК- и ЯМР, просвечивающая и сканирующая ЭМ, изучение магнитных и теплофизических свойств) позволило установить

состав и строение наночастиц, содержащих Co, Ti и Si, и их взаимодействие с полимерной матрицей [2–5]. Показано, что образующиеся наночастицы, как правило, многосоставны; наряду с металлическим ядром имеется оксидная и галогенидная оболочка и прямые металлополимерные связи с матрицей ПТФЭ по типу металлоорганических соединений. По данным рентгенофазового анализа (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 Ti_2C (рис. 2).

Важная особенность строения порошков КФП, ТФП и КоФП заключается в наличии в них низко- и высокомолекулярных фракций ПТФЭ. Первая представляет собой олигомерные молекулы размером нескольких десятков звеньев $(\text{CF}_2)_n$. Спектроскопические исследования, проведенные методами ИК и ЯМР [1; 5], показали специфические особенности строения макромолекул: в спектрах ультрадисперсных порошков обнаружены трифторметильные группы (CF_3-) и конечные олефиновые группировки $(-\text{CF}=\text{CF}_2)$, не наблюдаемые в макромолекулах высокомолекулярного ПТФЭ.

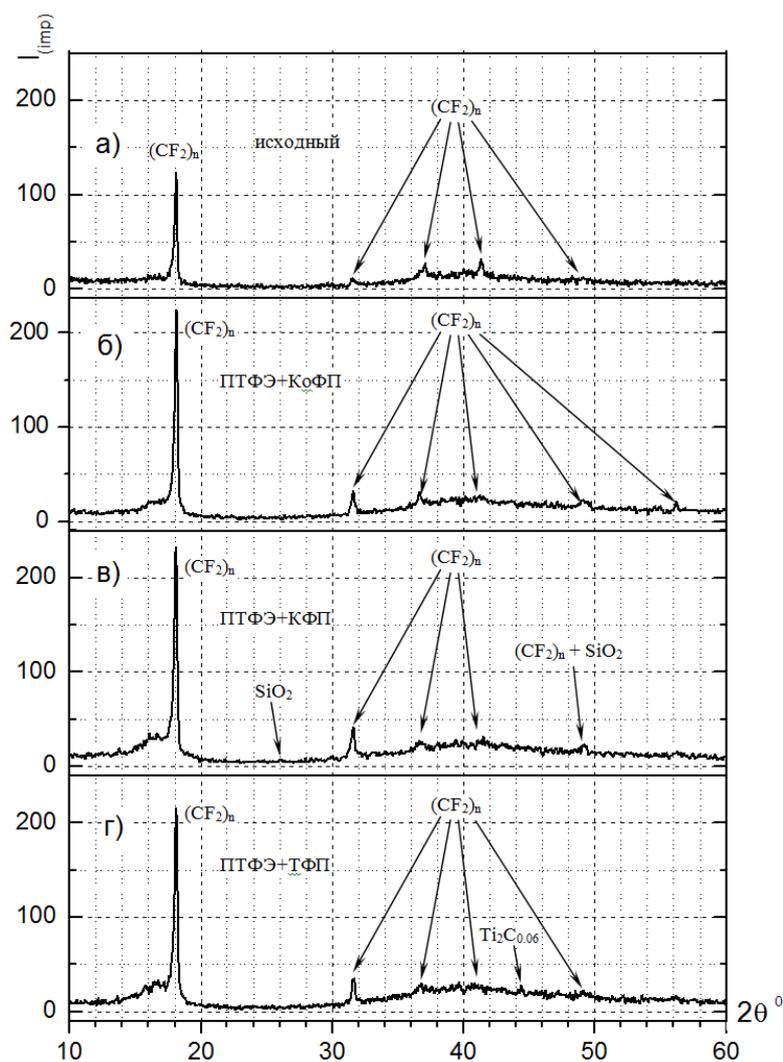


Рис. 2. Данные РФА исходного ПТФЭ (а) и композиционных материалов ПТФЭ + 5 м. ч. КоФП (б), ПТФЭ + 5 м. ч. КФП (в) и ПТФЭ + 5 м. ч. ТФП (г)

Сложное строение металлической или керамической 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 микро-нанокompозита, используемого в работе в качестве модифицирующего компонента комбинированного фторполимерного материала, определяет отличие теплофизических, термических, диэлектрических, релаксационных, магнитных, физико-механических, в т. ч. трибологических, свойств композиционного фторполимера, а также особенности взаимодействия модификатора в области малых добавок (рис. 3а – 3г), от исходной ПТФЭ-матрицы.

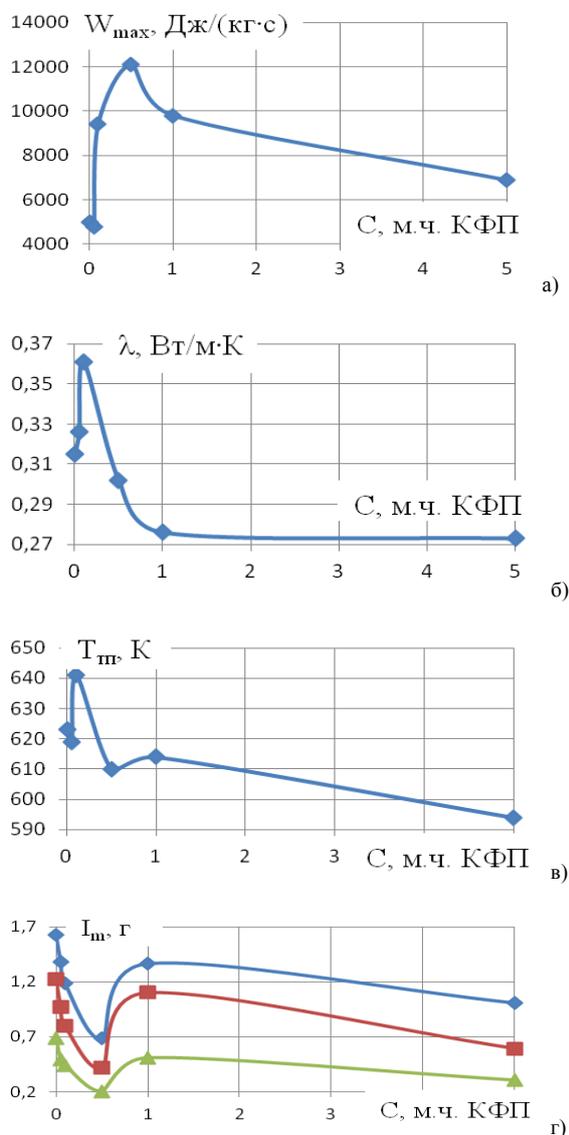


Рис. 3. Концентрационные зависимости максимальной скорости поглощения энергии W_{max} , снятой на приборе DSC-2 (а), теплопроводности λ (б), деформационной теплостойкости T_m (в) и размерного износа I_p (г) полимерного композита ПТФЭ + КФП от содержания модификатора КФП. Время абразивного износа 20 мин. (1), 40 мин. (2), 60 мин. (3); частота вращения контртела 12 об./мин.; усилие прижима 0,5 кг

На основании полученных данных теплофизических исследований можно заключить, что наномодификатор ТФП в концентрации до 1,0 м. ч. на 100 м. ч. ПТФЭ резко повышает межцепное взаимодействие полимерной матрицы, ужесточает структуру металлополимерной системы, снижает теплопроводность, повышает деформационную теплостойкость T_m 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 теплостойкостью 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.

Измерения диэлектрической проницаемости образцов полимерных нанокompозитов 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 рис. 4 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 нанокompозита 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 м. ч. приводит к повышению ϵ и снижению данного диэлектрического

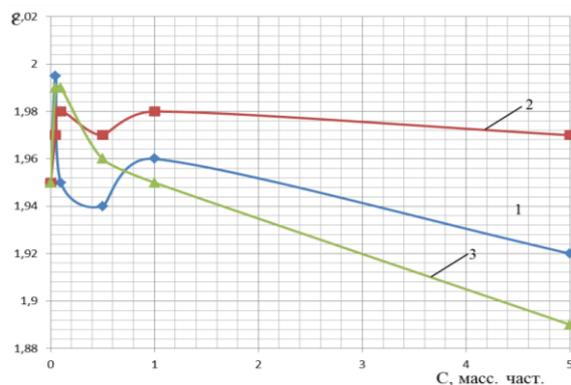


Рис. 4. Концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ образцов композита ПТФЭ + КФП (1), ПТФЭ + ТФП (2), ПТФЭ + КоФП (3) от содержания модифицирующей добавки КФП, ТФП и КоФП в интервале частот от 100 Гц до 1 МГц

показателя при увеличении концентрации модификатора в сравнении с исходным ПТФЭ, т. е. результаты исследований диэлектрической проницаемости полностью коррелируют с показателями других физико-химических свойств фторполимерных нанокомпозитов (ПТФЭ + КФП, ПТФЭ + КоФП и ПТФЭ + ТФП) (рис. 3а – 3г).

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. 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 наибольшая дисперсность модифицирующей добавки в полимерной матрице и, следовательно, наивысшая гомогенность системы [9]. Следует отметить, что подобные физические механизмы формирования структуры отмечены нами для полимерных смесей и сплавов, компоненты которых находятся в наноструктурированном состоянии [8]. При переходе системы из однофазной к двухфазной (расплаивание) 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. Высокоразвитая поверхность раздела фаз и наличие частиц нанометрового размера и приводит к экстремальному изменению физико-химических свойств полимерной системы в данной концентрационной области, т. е. являются определяющими факторами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главным достоинством созданных микро-нанокомпозитов 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.).

В заключение следует отметить, что в настоящей работе впервые выявлена возможность регулирования структуры и свойств полимерных композитов на основе ПТФЭ малыми добавками микро-нанокомпозита, включающего металлические и керамические наночастицы и ультрадисперсный ПТФЭ, полученного моле-

кулярным смешением из газовой фазы, что позволило распространить известный метод легирования органических и неорганических материалов на технологию получения молекулярных композиционных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П. и др. Металлополимерные нанокомпозиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. Интеграционные проекты СО РАН. Вып. 2. 260 с.
2. Ломовский О.И., Политов А.А., Дудина Д.В., Корчагин М.А., Бузник В.М. Механохимические методы получения композитных материалов металл-керамика-политетрафторэтилен // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. № 12. С. 619-626.
3. Коробов М.С., Юрков Г.Ю., Козинкин А.В., Кокиаров Ю.А., Пирог И.В., Зубков С.В. и др. Новый наноматериал: металлосодержащий политетрафторэтилен // 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, В.М. Бузник, О.Н. Шатилов, Ю.Н. Большух 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. Радыко Ю.М., Минкин Е.В., Кербер М.Л., Акутин М.С. Установка для определения остаточных напряжений в ориентированных термoplastах // Заводская лаборатория. 1980. № 7. С. 669-670.
7. Кулезнев В.Н. Смесей полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
8. Баронин Г.С., Кербер М.Л., Шапкин К.В. Твердофазная технология переработки полимерных нанокомпозитов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2005. Т. 11. № 2А. С. 432-438.
9. Баронин Г.С., Кербер М.Л., Минкин Е.В., Радыко Ю.М. Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы. М.: Машиностроение-1, 2002. 320 с.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации, код проекта НШ-3550.2012.3 и Госзадания (код проекта 3.4037.2011).

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Baronin G.S., Buznik V.M., Yurkov G.Y., Dyachenko A.N., Khudyakov V.V., Zavrzhin D.O., Kobzev D.E., Meshcheryakova Y.V., Ivanov S.A., Poluektov V.L. POLYTETRAFLUOROETHYLENE-BASED NANOCOMPOSITES OBTAINED BY NEW TECHNOLOGY

The paper presents the new methods for the obtaining of nanocomposites based on fluoropolymer from the gas-phase environment and the evaluation of their performance characteristics. The main technological way to obtain homogeneous nanocomposites based on fluoropolymers is the pyrolysis of the charge, containing the block PTFE and easily degradable inorganic ammonium fluorides, followed by condensation of the pyrolysis products. The obtained by this technology molecular PTFE composite with SiO₂, TiO₂ and CoO₂ are used as modifying additives to determine the effect of PTFE molecular composites (TFP and CFP CoFP) on the performance of the combined micro-nanocomposite PTFE. The obtained nanocomposites including metal (Ti, Co), ceramic (Si) and ultrafine PTFE nanoparticles synthesized from the gas phase environment have reduced thermal diffusivity and thermal conductivity (15 ÷ 20 %), elevated heat resistance (25 ÷ 30°) and endurance in abrasion conditions (in 1,5 ÷ 3 times) as compared with the virgin PTFE.

Key words: nanocomposites based on fluoropolymer; gas phase mixing; metal and ceramic nanoparticles; thermal, dielectric and tribological properties; severe plastic deformation.