

УДК 678.073:678.046:661.481

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПТФЭ

Охлопкова А.А., Стручкова Т.С., Васильев А.П.

ФГАОУ ВПО «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова»,
Якутск, e-mail: sts_23@mail.ru

Использование дисперсных наполнителей является одним из актуальных методов модификации полимеров. Их применение позволяет разработать и расширить возможности практического применения полимерных композиционных материалов. В работе исследовано влияние оксида алюминия на структуру и свойства политетрафторэтилена. Показано, что полученные материалы при малом наполнении отличаются высокой износостойкостью при сохранении деформационно-прочностных характеристик. Рассмотрены процессы структурирования и надмолекулярная структура полимерных композиционных материалов. Исследованы поверхность и поверхности трения ПТФЭ и композитов на его основе. Полученные полимерные композиты характеризуются улучшенными свойствами, такие материалы, не снижая пригодности полимера к механическим воздействиям и увеличению массы, позволят улучшить эксплуатационные свойства.

Ключевые слова: полимерные композиты, политетрафторэтилен, оксид алюминия, износостойкость, коэффициент трения, прочность, надмолекулярная структура, триботехнические свойства, поверхность трения

RESEARCH OF INFLUENCE ALUMINUM OXIDE ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF PTFE

Ohlopkova A.A., Struchkova T.S., Vasilev A.P.

North-Eastern Federal University M.K. Ammosova, Yakutsk, e-mail: sts_23@mail.ru

Using dispersion fillers is one of the important methods of polymer modification. Their use allows to develop and expand the possibilities of practical application of polymer composites. Authors have studied in this work influence of aluminum oxide on the structure and properties of PTFE. High wear resistance and maintaining of mechanical properties on the level of initial polymer was shown. Supramolecular structure of composites and its formation was observed. The authors investigated the surface and the friction surface of PTFE and composites based on it. The resulting polymer compositions are characterized by improved properties. Such materials without reducing the suitability of the polymer to mechanical stress and weight gain, will improve performance characteristics.

Keywords: polymeric composites, polytetrafluoroethylene, aluminum oxide, wear-resistance, friction coefficient, strength, supramolecular structure, tribotechnical properties, friction surface

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) являются наиболее перспективными материалами, используемыми в машиностроении, и обеспечивают не только замену металлов и сплавов, но повышают надежность и долговечность деталей машин. Наиболее актуальным на сегодняшний день остается использование композитов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) в узлах трения машин, работающих в условиях Арктики. Изучение закономерностей влияния дисперсных наполнителей на процессы формирования композитов, их физико-механические и триботехнические характеристики позволит управлять служебными свойствами материалов, что в свою очередь является одной из важных проблем современного материаловедения.

Цель работы. Исследование влияния оксида алюминия на структуру и свойства ПКМ на основе ПТФЭ.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования служили политетрафторэтилен (ПТФЭ) (промышленный полимер Ф-4; ГОСТ 10007-80), а также порошок оксида алюминия с удельной поверхностью $26 \pm 3 \text{ м}^2/\text{г}$.

Образцы для испытаний изготавливали по стандартным методикам (ГОСТ 11262-80). Физико-механические характеристики ПТФЭ и ПКМ на его основе определяли по стандартной методике (ГОСТ 11262-80) на испытательной машине «AUTOGRAPH» фирмы «Shimadzu» (Япония). Триботехнические характеристики исследованы по стандартной методике (ГОСТ 11629-75) на трибомашине CETR UMT-3 по схеме трения «столбик – диск». Термодинамические параметры определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (производство фирмы «Netzsch», Германия). Исследование надмолекулярной структуры композитов проводили на растровом электронном микроскопе JSM-7800F LV «JEOL». Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре ARL X'TRA «Thermo Scientific», Швейцария. В качестве источников излучений использовались рентгеновские трубки с медным анодом ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,154 \text{ нм}$). Структурные исследования поверхности и поверхностей трения ПТФЭ и композитов на его основе проводились на ИК-Фурье-степ-скан спектрометре «Varian 7000 FT-IR».

Результаты исследования и их обсуждение

В работе было исследовано влияние высокодисперсных частиц оксида алюминия на служебные характеристики ПКМ на ос-

нове ПТФЭ. Результаты исследования предела прочности, относительного удлинения при разрыве, скорости массового изнашивания, коэффициента трения композитов на основе ПТФЭ, модифицированного оксидом алюминия приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что при малом наполнении деформационно-прочностные показатели композиционных материалов остаются на уровне исходного ПТФЭ. При увеличении содержания частиц оксида алюминия прочность материалов понижается, что объясняется повышением жесткости молекул. Начинают сказываться факторы, связанные с возникновением перенапряжения, дефектных областей и формированием менее совершенных структур [1].

Исследование триботехнических характеристик ПТФЭ и композитов на его основе показало, что введение наполнителей положительно влияет на износостойкость материалов. При малой степени наполнения (1 мас. %) полимерной матрицы скорость изнашивания ПКМ снижается в 150 раз. С увеличением концентрации наполнителя до 2 мас. % скорость массового изнашивания материала снижается в 85 раз, при сохранении деформационно-прочностных характеристик на уровне исходного полимера. Введение в полимерную матрицу 5 мас. % наполнителя скорость массового изнашивания снижается в 65 раз.

Зависимость коэффициента трения от скорости скольжения описывается степенной функцией вида $f \sim v^n$. Показатель степени n для ПТФЭ находится в интервале 0,26–0,30. Коэффициент трения во всех образцах остается на уровне исходного ПТФЭ. Условия трения для всех образцов были одинаковыми, так на антифрикционные свойства материала влияет нагрузка, скорость скольжения и температура в зоне трения [13, 14].

Повышение износостойкости, можно объяснить тем, что частицы наполнителя концентрируясь на поверхности трения, играют роль защитного экрана, локализуя в своем объеме деформации сдвига и предохраняющие поверхностный слой ПКМ от разрушения [2].

Исследование структуры ПТФЭ и ПКМ на его основе методом РСА

Метод рентгеноструктурного анализа позволяет определить кристаллическую структуру ПТФЭ. Для оценки соотношения кристаллической и некристаллической фаз в объеме, определения степени кристалличности и размеров кристаллитов получены рентгенодифрактограммы полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена, наполненного оксидом алюминия, представлены в табл. 2.

Таблица 1

Физико-механические характеристики ПКМ

Образец	σ_p , МПа	ε_p , %	$I \times 10^{-6}$, кг/ч	f
ПТФЭ	18–20	300–320	92,31	0,24
ПТФЭ + 1 мас. % ОА	19–21	325–347	0,61	0,26
ПТФЭ + 2 мас. % ОА	16–18	312–337	1,08	0,27
ПТФЭ + 5 мас. % ОА	12–14	270–291	1,40	0,25

Пр и м е ч а н и е. σ_p – предел прочности при растяжении; ε_p – относительное удлинение при разрыве; I – скорость массового изнашивания; f – коэффициент трения; ρ – плотность, г/см³.

Таблица 2

Результаты рентгеноструктурного анализа

Композит	I_K , отн.ед.	I_A , отн.ед.	$2\theta^\circ$	β°	$d, \text{Å}$	α , %	L , нм
ПТФЭ	3088	3274	18,17	0,17	4,917	63,39	10,1
ПТФЭ + 1 мас. % ОА	2957	3472	18,09	0,12	4,902	60,50	11,7
ПТФЭ + 2 мас. % ОА	2763	2951	18,07	0,11	4,907	62,74	12,7
ПТФЭ + 5 мас. % ОА	2631	2799	18,06	0,11	4,910	62,83	12,7

Пр и м е ч а н и е. I_K, I_A – интегральная интенсивность дифракционной кривой от кристаллической и аморфной фаз, $2\theta^\circ$ – угол дифракции рентгеновского излучения, β° – полуширина дифракционного профиля линии, d – межплоскостное расстояние; α – степень кристалличности, L – размер кристаллитов.

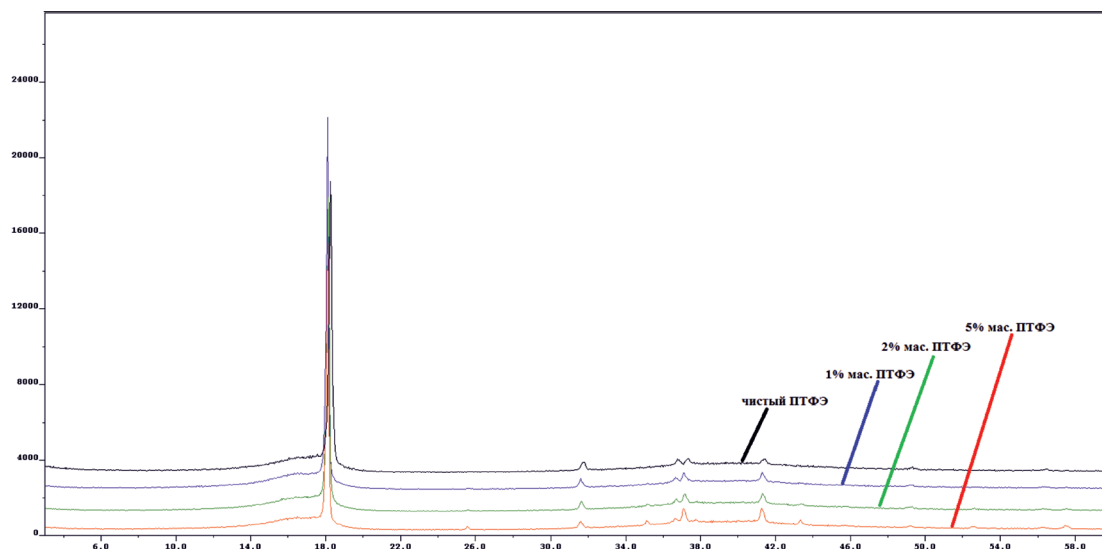


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы ПТФЭ и ПКМ на его основе

Полученные рентгенодифрактограммы, типичные для ПТФЭ, кристаллический пик ($2\theta \sim 18^\circ$) и гало некристаллической фазы ($10\text{--}30^\circ$). Кристаллический пик всех образцов находится в диапазоне 18° и межплоскостные расстояния кристаллической решетки практически не изменяются. Кристаллические пики $\sim 31^\circ$, 37° , 41° с аморфной областью от 30° до 50° являются типичными для ПТФЭ [3]. Рефлексы, соответствующие оксиду алюминия, не наблюдаются в объеме полимера. Это связано с тем, что наполнитель находится в аморфных областях. На рис. 1 представлена экспериментально полученная рентгенодифрактограмма ПТФЭ и ПКМ на его основе.

Соотношения кристаллической и аморфной фазы в ПКМ определены интегральной интенсивностью. При увеличении содержания наполнителя уменьшается гало аморфной фазы. Рентгеновский фазовый анализ позволяет определить рентгеновскую степень кристалличности полимера по формуле

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

где коэффициент 0,556 введен для учета поправок на температурный фактор и разницу плотностей аморфной и кристаллической фаз [4].

Степень кристалличности композитов повышается с увеличением содержания наполнителя, который характеризует долю регулярно упакованных молекул.

Размеры кристаллитов находили по уширению пиков дифракции с использованием формулы Селякова-Шеррера

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

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 [5].

Увеличение степени кристалличности приводит к увеличению размеров кристаллитов полимера с повышением содержания наполнителя, что в свою очередь приводит к формированию неравномерной микроструктуры с образованием крупных кристаллитов с дефектной поверхностью.

Полуширина дифракционного профиля связана с размером и микродеформациями кристаллической структуры полимера [6]. Сужение полуширины дифракционных линий и уширение межплоскостного расстояния с увеличением содержания частиц наполнителя связано с увеличением структурных образований кристаллической фазы ПКМ.

Исследование надмолекулярной структуры

Введение наполнителей в кристаллизующийся полимер сопровождается изменением его структуры на различных уровнях организации. При этом изменяется соотношение кристаллической и аморфной фаз, размеры кристаллитов и термодинамические параметры полимерной системы в зависимости от химической природы и полимера и наполнителя. Введение активных частиц с развитой удельной поверхностью обеспечивает существенное изменение

кристаллизации, приводя к образованию различных надмолекулярных структурных элементов в ПТФЭ [7].

На рис. 2 представлены микрофотографии на РЭМ, характеризующие надмолекулярную структуру исходного ПТФЭ и композитов на его основе. Из рис 2, а видно, что у исходного ПТФЭ «ламеллярная» структура при наполнении 1 мас. % оксида алюминия становится более структурированной и развитой. При наполнении 2–5 мас. %, большое число частиц наполнителя приводит к одновременному росту кристаллитов из всех центров кристаллизации и поверхность становится разрыхленной, что ограничивает фронт роста надмолекулярных образований другими поверхностями раздела [8].

Термодинамические свойства ПТФЭ и ПКМ

Структурообразующая способность наполнителя, как правило, связана с изменениями энергетического состояния последнего. С целью оценки влияния наполнителя на формирование ПКМ исследованы термодинамические параметры фазовых переходов.

Из экспериментальных кривых ДСК по эндотермическим пикам плавления определяли температуру плавления $T_{пл}$, энтальпию плавления $\Delta H_{пл}$, степень кристалличности и рассчитали энтропию (табл. 3).

Температура плавления $T_{пл}$ практически всех исследованных композитов остается постоянной. Это связано с тем, что показания снимали в режиме изотермической кристаллизации при небольшой скорости нагревания образцов. Увеличение содержания наполнителя до 5 мас. % ведет к росту термодинамических показателей, что свидетельствует об уменьшении подвижности макромолекул полимера в расплаве и образованию дефектной структуры.

Определяемая с помощью ДСК энтальпия плавления $\Delta H_{пл}$ композиций (система «низкотемпературный полимер – высокотемпературный наполнитель») соответствует тепловому эффекту смачивания поверхности наполнителя расплавом полимера. При увеличении содержания наполнителя система имеет меньшую подвижность макромолекул при нагревании в силу образования большого количества межмолекулярных связей между полимерной цепочкой и поверхностью частиц наполнителя, следовательно, приводит к повышению значения энтальпии плавления [9].

Структурные исследования методом ИК-спектроскопии ПТФЭ и ПКМ

Метод ИК-спектроскопии используется для изучения силового возмущения связей в полимерных молекулах под действием механических напряжений. В основу методики определения напряжений на химических связях в скелете полимерных молекул положен эффект изменения формы полосы поглощения. На основании полученных спектров проведена интерпретация полос поглощения ИК-спектров ПТФЭ и композитов на его основе в зависимости от содержания до и после трения.

Таблица 3

Зависимость термодинамических параметров и степени кристалличности ПКМ

Композит	$\Delta H_{пл}$, кДж/г	$T_{пл}$, К
ПТФЭ	42,17	606,86
ПТФЭ + 1 мас. % ОА	42,53	606,16
ПТФЭ + 2 мас. % ОА	45,13	606,71
ПТФЭ + 5 мас. % ОА	53,03	608,01

П р и м е ч а н и е . $T_{пл}$ – температура плавления; $\Delta H_{пл}$ – энтальпия плавления.

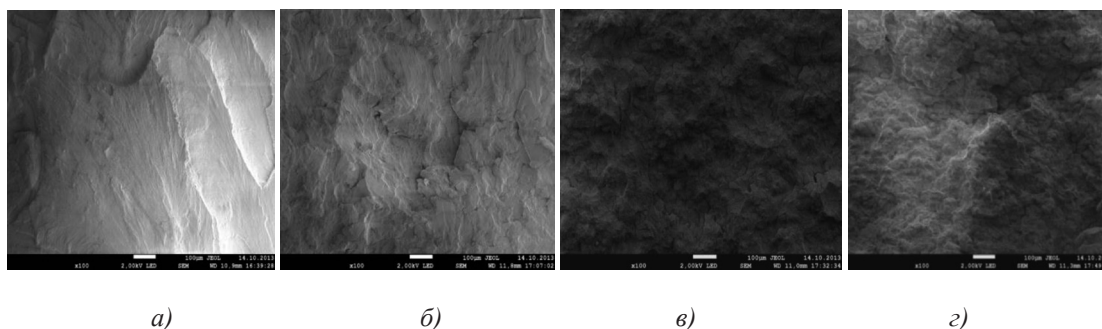


Рис. 2. Надмолекулярная структура исходного ПТФЭ и наполненных ПКМ $\times 100$: а) ПТФЭ; б) ПТФЭ + 1 мас. % АО; в) ПТФЭ + 2 мас. % АО; г) ПТФЭ + 5 мас. % АО

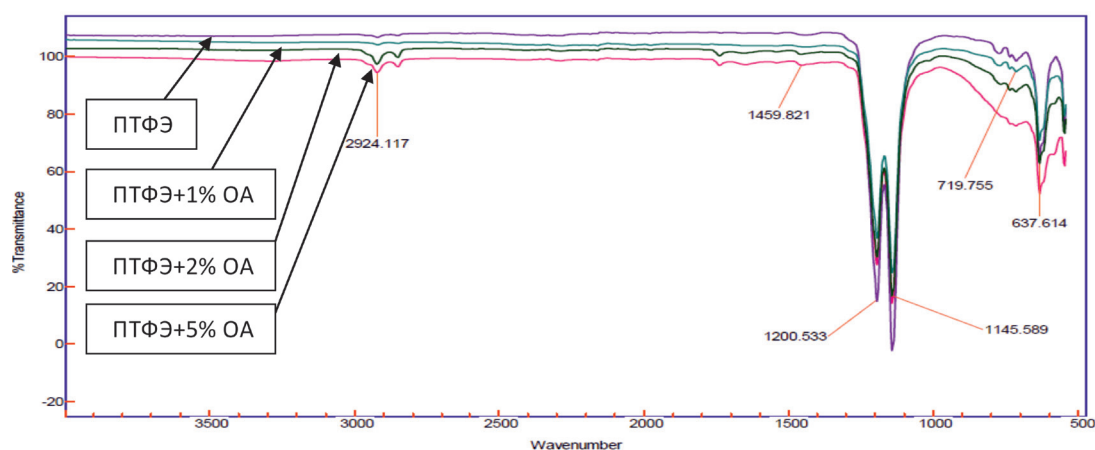


Рис. 3. ИК-спектры поверхности ПТФЭ и композитов до трения

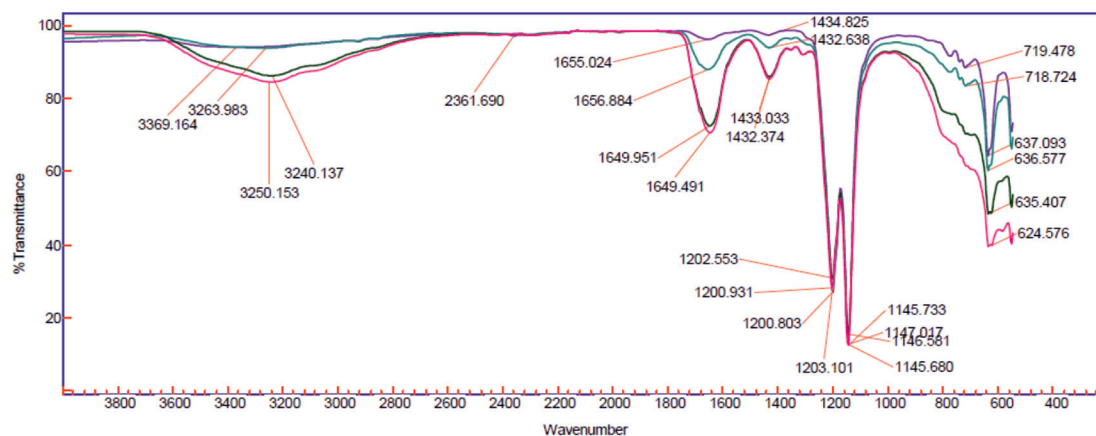


Рис. 4. ИК-спектры поверхности ПТФЭ и композитов после трения

Известно [10], что ИК-спектр исходного ПТФЭ объясняется простой химической структурой полимера $(-\text{CF}_2)_n$. На рис. 3 представлен ИК-спектр поверхности ПТФЭ и композитов на его основе до трения. Как видно, в спектрах проявляются основные наиболее интенсивные полосы, которые относятся к валентным колебаниям групп CF_2 (1200 и 1145 см^{-1}). Частоты в полосе $\sim 637 \text{ см}^{-1}$ характеризуют упорядоченность структуры. В области полос 719 см^{-1} характеризуют разупорядоченную структуру. У композитов проявление новой полосы в области 1459 см^{-1} интерпретирует невырожденные валентные асимметричные колебания CF_2 -группы.

На рис. 4 представлен ИК-спектр ПТФЭ и композитов на его основе после трения. Как правило, после трения основные полосы сохраняются, это указывает на то, что внешнее воздействие не приводит к полному разрушению молекулярной цепи ПТФЭ [11]. В то же время, смещения и изменения форм полос поглощения, видимо,

объясняются силовыми возмущениями связей в полимерных молекулах под действием механических напряжений.

На ИК-спектре не наблюдается полосы поглощения в области 725 см^{-1} и 800 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями $\text{Al}-\text{O}$ -связи. Появления пиков после трения связаны с окислительными процессами на поверхности трения. В области $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$ относится к фрагментам карбоксилат анионов $(-\text{C}=\text{O})$. Широкая полоса поглощения на $3300 \pm 100 \text{ см}^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями различных типов OH -связей гидроксильных групп, все это свидетельствует о сложных трибохимических реакциях на поверхности трения в зависимости от степени наполнения [14].

Изменения форм полос поглощения, видимо объясняется силовыми возмущениями связей в полимерных молекулах под действием механических напряжений. Так, после трения смещается полоса поглощения невырожденных валентных асимметричных колебаний CF_2 -группы.

После трения происходят изменения соотношения интенсивностей полос поглощения (рис. 4) в области 400–700 см⁻¹, которое при малой степени наполнения меняется незначительно, что сказывается положительно на триботехнических характеристиках. Сглаживание и уменьшение интенсивности свидетельствует о понижении кристалличности в тончайших слоях полимеров при трении и изнашивании, что, возможно, связано с «аморфизацией» поверхностного слоя трения.

Таким образом, в работе исследовано влияние оксида алюминия на свойства и структуру ПТФЭ. Показана перспективность применения в качестве модификатора политетрафторэтилена частиц оксида алюминия. Выявлена корреляция между структурообразованием ПТФЭ и его эксплуатационными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания Минобрнауки РФ 11.512.2014/К от 18.07.14. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта «Научно-образовательный фонд поддержки молодых ученых Республики Саха (Якутия) 2014-01-0003.

Список литературы

1. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
2. Смелов А.В. Механические свойства и трибологические возможности модифицированного политетрафторэтилена // Современные проблемы науки и образования: элек. науч. журн. URL: <http://www.science-education.ru/106-7728>.
3. Наполнители для полимерных композиционных материалов (справочное пособие) / Под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски. Пер. с англ. – М.: Химия, 1981. – 735 с.
4. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. Метод. пособие для промышленных лабораторий / М.А. Мартынов, К.А. Вылегжанина. – Л.: Изд-во «Химия», 1972. – 96 с.
5. Парникова А.Г., Охлопкова А.А. Влияние наноструктурных оксидов алюминия и магния на закономерности формирования структуры ПКМ на основе ПТФЭ // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. – 2010. – № 4. – С. 47–52.
6. Цыбуля С.В., Черепанова С.В. Введение в структурный анализ нанокристаллов: Учеб. Пособие / Новосибир. гос. ун-т. Новосибирск, 2008. – 88 с.
7. Трифонов С.А., Малыгин А.А. и др. Термостабильность полимерных композиций с модифицированным оксидом алюминия, Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII, № 1.
8. Охлопкова А.А., Петрова П.Н., Гоголева О.В. Разработка полимерных нанокомпозитов триботехнического назначения для нефтегазового оборудования // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2009.
9. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. – Киев: Наукова думка, 1980. – 263 с.
10. Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена / А.А. Охлопкова и др. // Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII, № 3. – С. 147–152.
11. Игнатьева Л.Н., Бузник В.М. ИК-спектроскопические исследования политетрафторэтилена и его модифицированных форм // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII, № 3. – С. 139–146.
12. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 328 с., ил.
13. Study of PTFE composites tribological behavior. Conte, M.; Igartua, A. Wear vol. 296 issue 1–2 August 30, 2012. – P. 568–574.
14. Improved wear resistance in alumina-PTFE nanocomposites with irregular shaped nanoparticles / David L. Burris, W. Gregory Sawyer // Wear Vol. 260 (2006). – P. 915–918.
1. Lipatov Ju.S. Fizicheskaja himija napolnennyh polimerov (Physical chemistry of filled polymers) // M: Himija, 1977. 304 p.
2. Smelov A.V. Mehanicheskie svojstva i tribologicheskie vozmozhnosti modifitsirovannogo politetrafortjetilena (Mechanical properties and the possibilities tribological modification polytetrafluoroethylene) // Modern problems of education and science: elec. scientific. J. URL: <http://www.science-education.ru/106-7728>.
3. Napolniteli dlja polimernyh kompozicionnyh materialov (spravochnoe posobie) (Fillers for polymer composites (Handbook)) / Pod red. G.S. Katsa, D.V. Milevski. Per. s angl. M.: Himija, 1981. 735 p.
4. Martynov M.A., Vylegzhanina K.A. Rentgenografija polimerov. Metod. posobie dlja promyshlennyh laboratorij (X-ray diffraction of polymers. Methodical manual for industrial laboratories) / M.A. Martynov, K.A. Vylegzhanina. Leningrad: Pub. «Chemistry», 1972. 96 p.
5. Parnikova A.G., Ohlopkova A.A. Vlijanie nanostrukturnyh oksidov aljuminija i magnija na zakonovernosti formirovanija struktury PKM na osnove PTFE (Influence of the nanostructure aluminum and magnesium oxides on interrelation of PTFE-Based PCM structure formation) // Vestnik of the North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov, 2010. no. 4. pp. 47–52.
6. Cybulja S.V., Cherepanova S.V. Vvedenie v strukturnyj analiz nanokristallov: Ucheb. Posobie (Introduction to the structural analysis of the nanocrystals: Textbook) / Novosib. gos. un-t. Novosibirsk, 2008. 88 p.
7. Trifonov S.A., Malygin A.A. i dr. Termostabil'nost' polimernyh kompozicij s modifitsirovannyh oksidom aljuminija, (Thermal stability of polymeric compositions with the modified by aluminum oxide), Rus. chem. j., 2008. T. LII. no. 1.
8. Ohlopkova A.A., Petrova P.N., Gogoleva O.V. Razrabotka polimernyh nanokompozitov tribotekhnicheskogo naznachenija dlja neftegazovogo oborudovanija (Development of polymer nanocomposites for tribological oil and gas equipment) // Jelettronnyj nauchnyj zhurnal «Neftegazovoe delo», 2009.
9. Solomko V.P. Napolnennye kristallizujushiesja polimery. (Filled the crystallizing polymers) Kiev: Naukova dumka, 1980. 263 p.
10. Polimernye kompozicionnye materialy tribotekhnicheskogo naznachenija na osnove politetrafortjetilena (Polymeric composites tribological based on polytetrafluoroethylene) / A.A. Ohlopkova i dr. // Ros. him. ob-va im. D.I. Mendeleeva). 2008. T. LII, no. 3. pp. 147–152.
11. Ignat'eva L.N., Buznik V.M. IK-spektroskopicheskie issledovanija politetrafortjetilena i ego modifitsirovannyh form (IR spectroscopic studies of polytetrafluoroethylene and its modified forms) // Rossijskij himicheskij zhurnal. 2008. T. LII, no. 3, pp. 139–146.
12. Smit A. Prikladnaja IK-spektroskopija : Per. s angl. (Applied Infrared spectroscopy) M.: Mir, 1982. 328 p., il.
13. Study of PTFE composites tribological behavior. Conte, M.; Igartua, A. Wear vol. 296 issue 1–2 August 30, 2012. pp. 568–574.
14. Improved wear resistance in alumina-PTFE nanocomposites with irregular shaped nanoparticles / David L. Burris, W. Gregory Sawyer // Wear Vol. 260 (2006). pp. 915–918.

Рецензенты:

Соколова М.Д., д.т.н., заведующая лабораторией материаловедения Института проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск;

Петрова Н.Н., д.х.н., профессор, заведующая кафедрой общей, аналитической и физической химии, ИЕН, СВФУ, г. Якутск.

Работа поступила в редакцию 31.12.2014.