

УДК 620.178+543.51

ВЛИЯНИЕ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОАЛМАЗНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

А.П. Кошечев, А.А. Перов, П.В. Горохов, А.В. Терешенков, Н.А. Чуков, С.А. Хатилов
*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
105064, Россия, Москва, ул. Воронцово Поле, 10
koscheev@nifhi.ru*

Аннотация: Исследованы трибологические характеристики полимерных композитов политетрафторэтилена с наполнителем в виде детонационных наноалмазов различных типов. Обнаружено, что свойства композита существенно зависят от содержания кислородо-содержащих групп на поверхности наноалмаза. Получены прямые свидетельства химического взаимодействия наноалмазного наполнителя с полимерной матрицей в процессе приготовления (стадия спекания) композита.

Ключевые слова: композиты политетрафторэтилена, наноалмаз, химия поверхности, износостойкость, термодесорбционная масс-спектрометрия.

1. Введение

Ультрадисперсные детонационные алмазы (УДА), синтезируемые из взрывчатых веществ, являются перспективным наноматериалом для использования в качестве наполнителей полимеров [1], в том числе политетрафторэтилена (ПТФЭ) [2-5]. Особенности технологии синтеза УДА, используемые различными производителями, существенно сказываются на химическом составе и структуре функционального слоя на поверхности частиц [6]. В работе исследовано влияние химических свойств поверхности УДА различных типов на трибологические характеристики ПТФЭ-композитов с УДА-наполнителями.

2. Методика эксперимента

Для приготовления полимерного композита использовали порошкообразный ПТФЭ марки ПН90. В качестве наполнителей выбраны УДА двух типов СН7 (ВНИИТЭФ, Снежинск) и К2 (КГУ, Красноярск). Использовали также модифицированные УДА СН7, прогретые на воздухе при 420°C (образец СН7-*oxy*) и в вакууме при 380°C (образец СН7-*vac*). Композиты УДА/ПТФЭ готовили по стандартной процедуре диспергированием смеси полимер-наполнитель (2,5 вес.%) в ножевой мельнице, с последующим прессованием смеси и спеканием на воздухе при 380°C.

Образцы УДА различных типов характеризовали методами рентгеноструктурного анализа (кристаллическая структура), рентгенодисперсионного анализа (элементный состав), метода ВЭТ (удельная площадь поверхности), ИК-спектроскопии [6]. Для характеристики химии

поверхности УДА использовали метод термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС) [6] при нагреве УДА со скоростью $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 1100°C в вакууме.

Трибологические характеристики (износ, коэффициент трения) полимерных композитов определяли с помощью трибометра UMT по схеме палец-диск (сухое трение по металлу) при нагрузке на образец 5 МПа , и скорости скольжения 1 м/с . Дополнительно использовали дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) для оценки степени кристалличности полимерного композита (прибор DSC 204 F1 Phoenix, скорость сканирования $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в потоке гелия).

3. Результаты и их обсуждение

Кристаллическая структура частиц УДА соответствует кубическому алмазу. Средний размер частиц – $4\text{--}5\text{ нм}$. Удельная поверхность – $280\text{ м}^2/\text{г}$ (K2) и $310\text{ м}^2/\text{г}$ (CH7). Нелетучие примеси ($0,1\text{--}0,5\%$) – Ca, B, Fe(K2) и Cr, Si (CH7, CH7-oxu, CH7-vac). По данным ТДМС основное различие между УДА CH7 и K2 заключается в концентрации и составе поверхностных функциональных групп, разлагающихся с образованием CO и CO₂ (см. рис. 1).

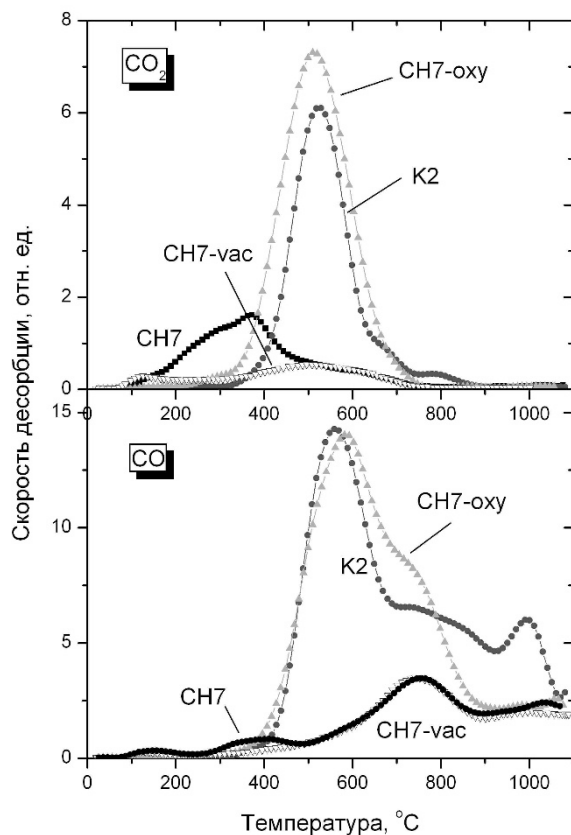


Рис. 1. Температурные профили десорбции CO и CO₂ для УДА различных типов при нагреве в вакууме со скоростью $15^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Концентрация O-содержащих групп в УДА К2 существенно больше по сравнению с СН7. Обработка спектров ТДМС [7] свидетельствует, что УДА СН7 содержит карбоксильные (десорбция CO_2 – 200–400°C) и карбонильные (десорбция CO вблизи 800°C) группы. В УДА К2 наряду с карбонильными присутствуют ангидридные группы (десорбция CO и CO_2 – 500–700°C). В УДА СН7 обнаружены также углеводородные группы, десорбирующиеся в интервале 300–400°C. Прогрев УДА СН7 в вакууме при 380°C удаляет карбоксильные и углеводородные группы. Термоокисление СН7 помимо этого приводит к образованию ангидридных групп.

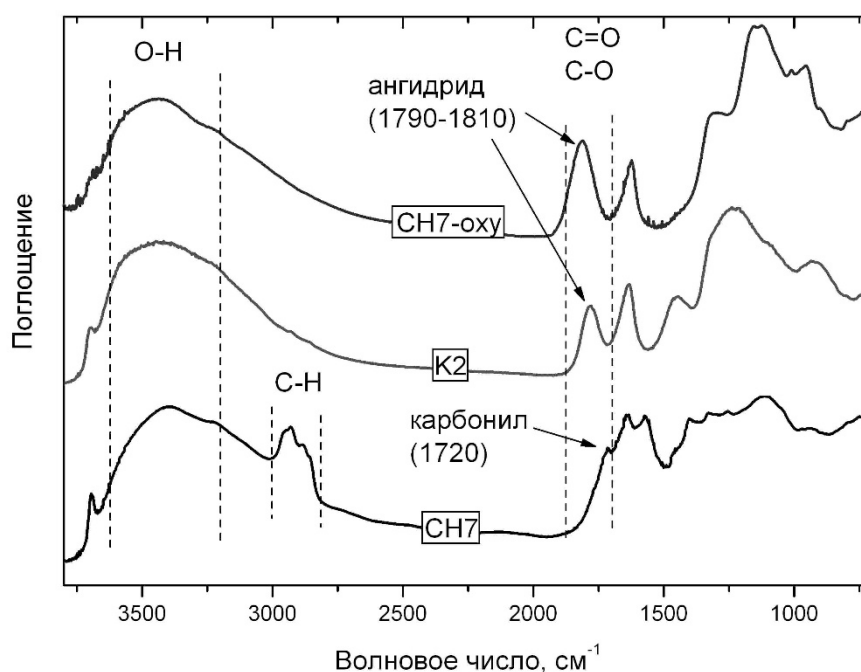


Рис. 2. ИК спектры УДА различных типов.

Химия поверхности УДА влияла на внешний вид композитов после спекания. Композиты с УДА СН7 и СН7-*vac* в объеме имели более темный оттенок по сравнению с УДА К2 и СН7-*оху*, содержащими повышенную концентрацию кислородных групп (см. рис. 3). Внешняя часть образцов в этом случае оставалась светлой, что связано с диффузией атмосферного кислорода при спекании композита и окислением УДА. При спекании в вакууме или инертной атмосфере (азот) образцы оставались однородными.

По данным ДСК введение УДА в ПТФЭ приводит к увеличению степени кристалличности полимера (см. Таблицу 1), что согласуется с данными [3]. Этот эффект, однако, зависит от химии поверхности УДА. Наибольшие изменения наблюдаются для УДА с повышенным содержанием O-групп.

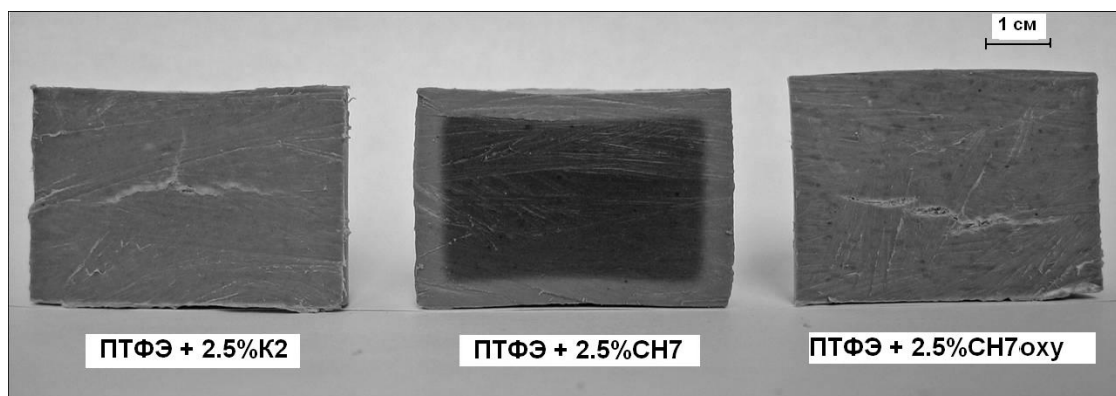


Рис. 3. Оптические изображения срезов композитов УДА/ПТФЭ после спекания.

Введение УДА в ПТФЭ приводило к многократному повышению износостойкости во всех случаях, однако степень этого повышения существенно зависела от химии поверхности УДА (см. Таблицу 1). Наибольший эффект наблюдался для УДА *CH7* с минимальным содержанием поверхностных *O*-групп. В этом случае степень кристалличности композита также была минимальной. Внешняя часть образцов композита *CH7*/ПТФЭ (светлый оттенок) характеризовалась пониженной износостойкостью по сравнению с внутренней областью (см. Таблицу 1), что объясняется окислением УДА-наполнителя кислородом воздуха при спекании. Этот факт позволяет также исключить возможное влияние химии поверхности УДА на степень диспергирования наполнителя в процессе приготовления композита и, соответственно, на износостойкость в рассматриваемом случае.

Таблица 1. Свойства композитов 2,5% УДА/ПТФЭ

Параметр	Без наполнителя	<i>K2</i>	<i>CH7</i> (внутренний)	<i>CH7</i> (внешний)	<i>CH7</i> – <i>oxy</i>
Концентрация <i>O</i> -групп, <i>отн.ед.</i>	-	5,3	1,0	>1,0*	4,9
Q_m , Дж/г	24,03	41,42	32,58	43,97	45,0
T_m , °C	329,2	330,4	330,1	330,7	331,0
γ_{cr} , %	29,3	50,5	39,7	53,6	54,9
K_{fr}	0,23	0,17	0,18	0,17	0,18
Износ, <i>отн.ед.</i>	100	24	5,7	29	21

* Концентрация *O*-групп в УДА во внешней части образцов не может быть определена непосредственно из-за окисления УДА диффундирующим кислородом воздуха при спекании.

Было обнаружено, что присутствие УДА наполнителя приводило к увеличению потери веса композита при спекании в зависимости от типа УДА (0,14% для ПТФЭ без наполнителя, 0,5–0,7% для композита). Потеря

веса может быть связана с влиянием УДА на терморазложение полимера уже при сравнительно низких температурах спекания (380°C). Это подтверждается масс-спектрометрическим анализом газовой выделения при спекании ПТФЭ при 385°C в вакууме (см. рис. 4). Из чистого ПТФЭ при спекании выделяется в основном мономер C_2F_4 . Для композита *СН7* /ПТФЭ дополнительно выделяются «тяжелые» соединения C_xF_y . В случае наполнителя *СН7-оxy* эти соединения являются доминирующими. Эти результаты свидетельствуют о химическом взаимодействии УДА с ПТФЭ при спекании, что в свою очередь может приводить к изменению надмолекулярной структуры полимера после его кристаллизации. Характер такого взаимодействия зависит от химии поверхности УДА.

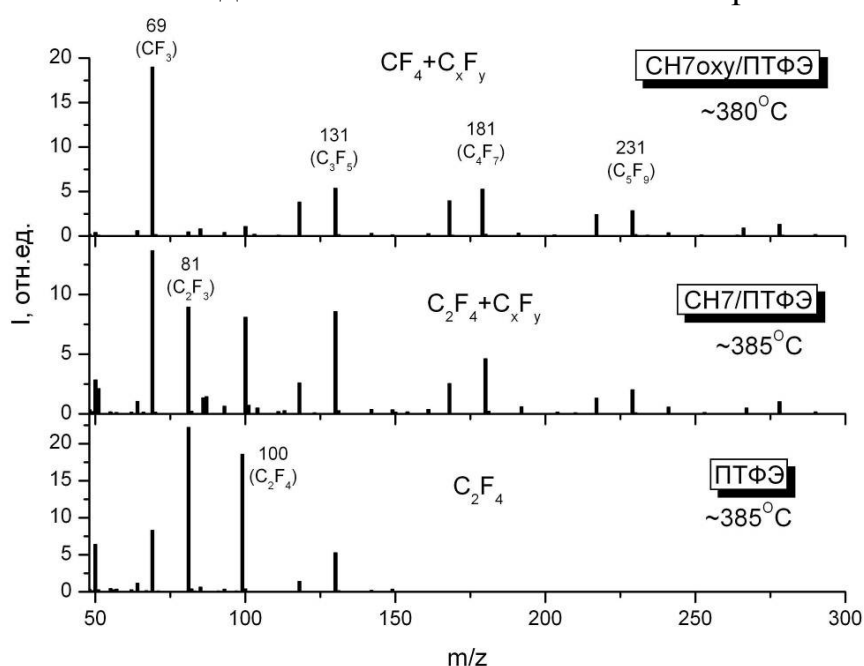


Рис. 4. Масс-спектры летучих продуктов, выделяющихся при спекании ПТФЭ и УДА/ПТФЭ в вакууме (масс-спектрометр VarianMAT731, прямой ввод пробы). Приведены массовые числа (m/z) некоторых пиков и их химический состав.

Обнаруженное существенное влияние химии поверхности наноалмазного наполнителя на трибологические свойства ПТФЭ композитов необходимо учитывать в технологической практике при изготовлении композитов с улучшенными свойствами. Для получения максимального и воспроизводимого эффекта при использовании УДА-наполнителей различных типов необходимо предварительно модифицировать УДА, как это описано в разработанном авторами способе [8]. Кроме того, при спекании ПТФЭ композита на воздухе внешняя часть образца обладает пониженной износостойкостью из-за окисления УДА-наполнителя диффундирующим кислородом. Для устранения этого недостатка необходимо проводить спекание в инертной атмосфере.

4. Выводы

Коммерчески доступные детонационные наноалмазы различных типов, характеризующиеся одинаковыми размерами и структурой частиц, в различной степени (5–кратное изменение) влияют на трибологические характеристики ПТФЭ-композита. Основным фактором, влияющим на свойства композита, является концентрация и структура кислородсодержащих групп на поверхности алмазных наночастиц. Этот эффект не связан с возможным влиянием химии поверхности УДА на степень диспергирования наночастиц в полимере. Получены свидетельства химического взаимодействия УДА с полимерной матрицей в процессе спекания ПТФЭ-композита. Такое взаимодействие может влиять на надмолекулярную структуру ПТФЭ и на трибологические характеристики композита.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-03-01287-а).

Библиографический список:

1. **Долматов, В.Ю.** Композиционные материалы на основе эластомерных и полимерных матриц, наполненные наноалмазами детонационного синтеза / В.Ю. Долматов // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 7-8. – С. 19-37.
2. **Охлопкова, А.А.** Свойства политетрафторэтилена, модифицированного ультрадисперсными алмазами / А.А. Охлопкова // Материалы, Технологии, Инструменты. – 1999. – Т. 4. – № 3. – С. 60-63.
3. **Lai, S.-Q.** The friction and wear properties of polytetrafluoroethylene filled with ultrafine diamond / S.-Q. Lai, L. Yue, T.-S. Li, Z.-M. Hu // Wear. – 2006. – V. 260. – I. 4-5. – P. 462-468.
4. **Lee, J.-Y.** Tribological behavior of PTFE film with nanodiamond / J.-Y. Lee, D.-S. Lim // Surface and Coatings Technology. – 2004. – V. 188-189. – P. 534-538.
5. **Lim, D.P.** Effect of reinforcement particle size on the tribological properties of nano-diamond filled polytetrafluoroethylene based coating / D.P. Lim, J.Y. Lee, D.S. Lim et al. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2009. – V. 9. – № 7. – P. 4197-4201.
6. **Кощев, А.П.** Термодесорбционная масс-спектрометрия в свете решения проблемы паспортизации и унификации поверхностных свойств детонационных наноалмазов / А.П. Кощев // Российский химический журнал. – 2008 – Т. 52. – № 3. – С. 88-96.
7. **Figueiredo, J.I.** Modification of the surface chemistry of activated carbons / J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão // Carbon. – 1999. – V. 37. – I. 9. – P. 1379-1389.
8. **Патент 2495886 Российская Федерация, МПК⁷ C08J 5/16.** Способ получения полимерного композита антифрикционного назначения на основе политетрафторэтилена / Кощев А.П., Терешенков А.В., Зарипов Н.В., Петровская А.В., Хатипов С.А.; заявитель и патентообладатель ФГУП «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова». – № 2011135283/05; заявл. 24.08.2011; опубл. 20.10.2013, Бюл. № 29. – 12с.