

Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, А. С. Чистяков, Д. Е. Ефремов, А. Ю. Водолазов

**СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ
НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ПРИ ВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКЕ**

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: mvpol@vstu.ru, inet-agv@mail.ru, aleksmen20000@yandex.ru,
korjik.xe.1987@mail.ru, bla.bla_99@mail.ru

Методом рентгеноструктурного анализа были исследованы полимерные композиционные материалы на основе термопластичного полимера, политетрафторэтилена, наполненные оксидом алюминия Al_2O_3 и β -сиалоном после взрывного прессования. Исследования проведены с целью разработки технологии взрывного прессования полимерных композиционных материалов, обладающих повышенными прочностными и антифрикционными свойствами.

Ключевые слова: взрывное прессование, политетрафторэтилен, оксид алюминия, β -сиалон, рентгеноструктурный анализ

N. A. Adamenko, G. V. Agafonova, A. S. Chistyakov, D. E. Efremov, A. Yu. Vodolazov

**STRUCTURAL CHANGES IN COMPOSITE MATERIALS BASED ON
POLYTETRAFLUOROETHYLENE DURING EXPLOSIVE TREATMENT**

Volgograd State Technical University

Polymer composite materials based on thermoplastic polymer, polytetrafluoroethylene PTFE filled with aluminum oxide Al_2O_3 and β -sialone after explosive pressing were studied by X-ray diffraction analysis. The research was carried out in order to develop a technology for explosive pressing of polymer composite materials with increased strength and antifriction properties.

Keywords: explosive pressing, polytetrafluoroethylene, aluminum oxide, β -sialone, X-ray diffraction analysis

Введение

Основная цель создания наполненных полимерных композиционных материалов (ПКМ) заключается в повышении их эксплуатационных характеристик. Это включает в себя увеличение прочностных свойств, таких как прочность, жесткость, ударная вязкость и стойкость к длительным нагрузкам, а также придание им необходимых функциональных свойств.

Наполнение полимеров меняет структуру полимера на различных уровнях и главным фактором в этом является выбранный наполнитель. Термопласт политетрафторэтилен (ПТФЭ) модифицируется различными наполнителями, например, коксом, графитом, дисульфидом молибдена, сиалоном, металлическими порошками, оксидами, нитридами и другими наполнителями от 0,5 до 50 % содержания по массе [1, 2].

Проблемы, возникающие при создании ПКМ такие как неоднородность полимерного композита, появление агломераций микро- и наноразмерных частиц наполнителя, низкая адгезионная прочность, а также другие проблемы могут быть решены с помощью механической, химической или высокоэнергетической обработки (ударно-волновая обработка, радиационное, ультрафиолетовое, ионизирующее, лазерное, ультразвуковое облучение и др.) [3–6].

Взрывное прессование (ВП) позволяет получать разнообразные композиционные материалы, сочетающие полимерные, металлические и керамические компоненты. В связи с высокой вязкостью ПТФЭ и его трудноперерабатываемостью, ВП целесообразно для создания ПКМ как создающее необходимые положительные условия для реорганизации структуры и протекания химических реакций, которые влияют на свойства материала [5–8].

Материалы и методы исследования

Выбор ПТФЭ в качестве матрицы обусловлен его уникальными свойствами: способность функционировать как при криогенных (до $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$), так и при повышенных температурах (до $280\text{ }^{\circ}\text{C}$), исключительная химическая и климатическая стойкости, высокие электроизоляционные свойства, низкий коэффициент трения, а также биосовместимость и нетоксичность. Материалы на основе ПТФЭ используются для работы в жестких условиях оборудования химического, нефтегазового и энергетического комплексов [3].

В качестве наполнителей использовали: Al_2O_3 – оксид алюминия, продукт механохими-

ческого синтеза с размером частиц 5–50 мкм; β -сиалон – техническая керамика, оксинитрид алюминия-кремния (SiAlON), получен плазмо-химическим синтезом с размером частиц 100–250 нм.

Образцы для исследований получали взрывным прессованием по плоской схеме нагружения скользящей ударной волной. Полученные плоские прессовки не имели следов расслоения и деструкции. Давление ВП композиций на основе ПТФЭ – 2,8 ГПа.

Структурные изменения композитов изучены после ВП полимерных композиционных смесей ПТФЭ с различным содержанием (5, 10, 20 % об.) Al_2O_3 и с различным содержанием β -сиалона (2, 5, 10, 20 % об.).

Для проведения структурного анализа полученных композиционных прессовок, а также для оценки степени кристалличности композита, влияющей на прочность материала и его физико-механические свойства, был использован метод рентгеноструктурного анализа (РСА).

Степень кристалличности и параметры структуры определяли с использованием рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker AXS GmbH, Germany), применяя фильтрованное $\text{CuK}\alpha$ излучение (длина волны 0,154 нм), фокусировка по Брэггу–Брентано θ - 2θ – брэгговский угол). Образцы исследовали на отражение, интенсивность дифракционной картины регистрировали с помощью позиционночувствительного детектора SSD160 линейного типа с числом каналов 160. Фазы идентифицировали с использованием порошковой базы ICDD PDF-2 (2016). Анализ полученных дифрактограмм проводился с помощью программного обеспечения Diffraction.EVA (version 4.2.1).

Микроструктурное исследование композитов на основе ПТФЭ проводили на оптическом микроскопе Olympus 61BX и на сканирующем электронном микроскопе Versa-3D Dual Beam.

Результаты исследований и их обсуждение

Исследования микроструктуры образцов ПТФЭ + 10 % β -сиалон после ВП выявили наличие ультрадисперсного наполнителя (рис. 1, а), который располагается равномерно по границам зерен матрицы, что положительно влияет на структуру композита. Полученный композиционный материал однороден, не имеет следов деструкции и расслоения. Исследования на СЭМ морфологии ПТФЭ + 10 % β -сиалон (рис. 1, б) и ПТФЭ+20 % Al_2O_3 (рис. 1, в) пока-

зали, что образцы имеют структуру, состоящую из монолитной массы ПТФЭ с внедренными частицами наполнителя. При ударном взрывном воздействии, не зависимо от состава ком-

позита, частицы наполнителей сохраняют свою форму, а их исходный размер меняется с 5–50 мкм до 2–20 мкм у Al_2O_3 и со 100–250 нм до 80–200 нм у β -сиалона.

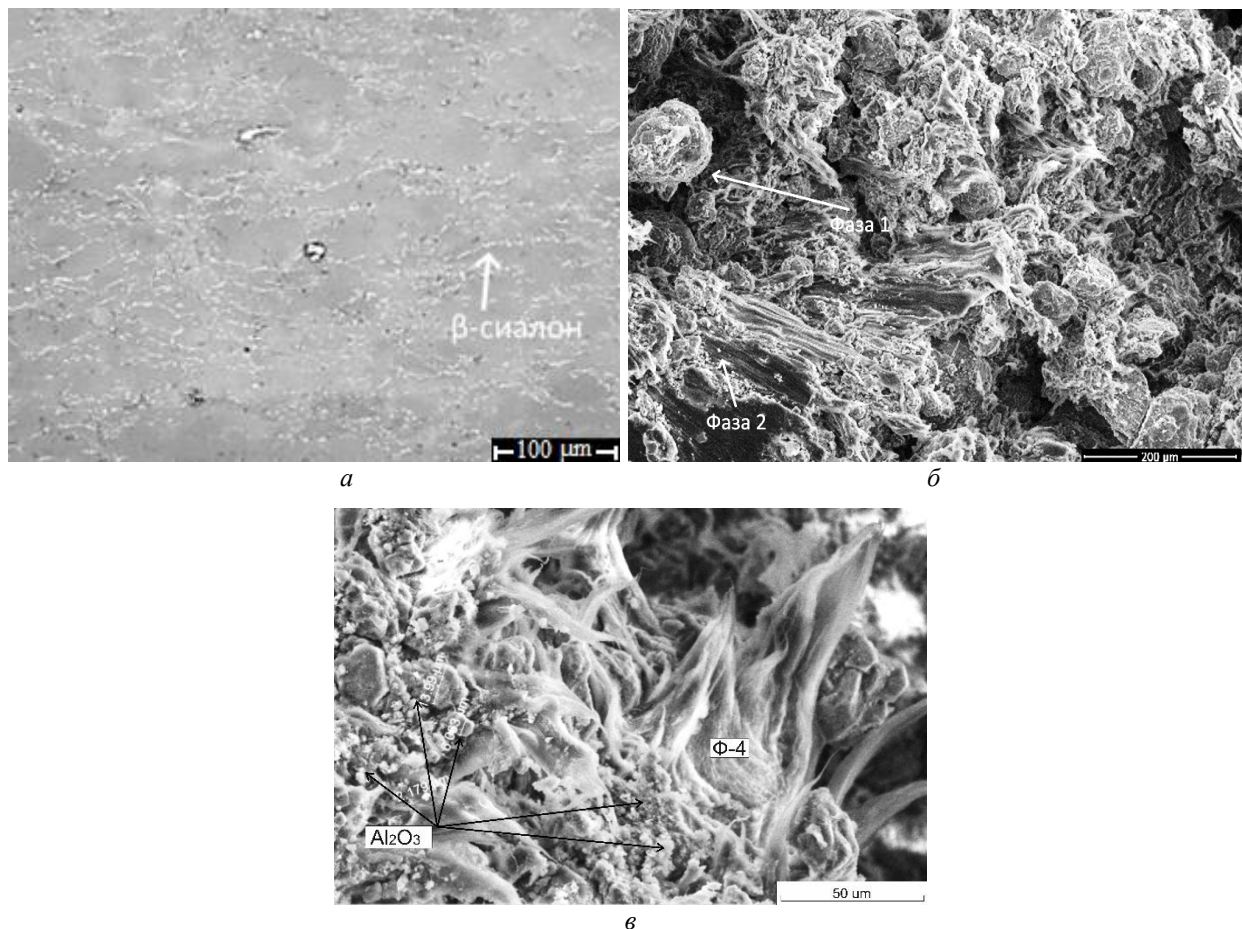


Рис. 1. Микроструктура $\times 200$ (а) и СЭМ-изображение композитов ПТФЭ + 10 % β -сиалон (б): фаза 1 – ПТФЭ, фаза 2 – β -сиалон и ПТФЭ+20 % Al_2O_3 после ВП (в)

Исследования методом РСА композитов ПТФЭ с Al_2O_3 и β -сиалоном после ВП показали, что не зависимо от содержания наполнителя полимер сохраняет аморфно-кристаллическую структуру.

Степень кристалличности после ВП 63–73 %, что свойственно ПТФЭ (рис. 2, табл. 1). Рентгеновские максимумы ПТФЭ отражают картину, характерную для полимера: интенсивный кристаллический пик $2\theta \approx 18^\circ$ и ряд менее интенсивных максимумов 2θ около 32° ; 37° ; 42° . Рефлексы оксид α алюминия находятся при углах $2\theta=25,57^\circ$; $2\theta=35,15^\circ$; $2\theta=37,77^\circ$; $2\theta=43,35^\circ$; $2\theta=52,50^\circ$; $2\theta=57,50^\circ$; $2\theta=66,52^\circ$. Рефлексы β -сиалона имеют очень малую интенсивность и лежат при углах $2\theta=23,28^\circ$; $2\theta=26,94^\circ$;

$2\theta=33,38^\circ$; $2\theta=41,10^\circ$. Анализ дифракционной картины свидетельствует о большой стабильности надмолекулярной структуры ПТФЭ при ударном воздействии давлением 2,8 ГПа. Влияние наполнителей на аморфную часть полимера отражается уменьшением интенсивности гало в области $2\theta = 30\text{--}50^\circ$ с увеличением содержания наполнителя. Увеличение в композициях с ПТФЭ объемной доли Al_2O_3 приводит к увеличению его рефлексов (рис. 2), а в композициях с β -сиалоном дифракционные максимумы наполнителя слабо идентифицируются и в зависимости от содержания β -сиалона имеют малую интенсивность (рис. 3), что вероятно обусловлено высокой дисперсностью наполнителя.

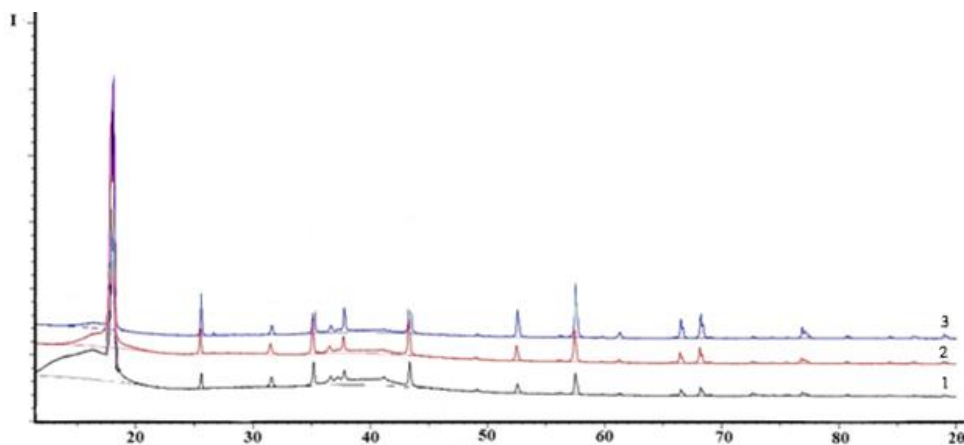


Рис. 2. Дифрактограммы композитов ПТФЭ с Al_2O_3 , полученных ВП, с содержанием: 1 – 5 %; 2 – 10 %; 3 – 20 % наполнителя

Увеличение содержания Al_2O_3 приводит к росту степени кристалличности полимера с 63 до 73 %, что свидетельствует о повышении доли регулярно упакованных молекул, одновременно наблюдается рост кристаллитов с 21 нм до 29 нм и уменьшение интегральной характеристики структурных искажений кристаллической решетки полимера – физического уширения с 7,0 до 5,0 мрад (табл. 1). Снижение дефектности структуры ПТФЭ обусловлено как формированием крупнокристаллической струк-

туры, так и снижением искажений кристаллической решетки полимера с $11,0$ до $7,8 \cdot 10^{-3}$. С увеличением содержания Al_2O_3 наблюдается и закономерное снижение напряжений второго рода, вызванное уменьшением дефектности полимера. На изменения рассчитанных параметров кристаллической структуры, вероятно, оказывает влияние структурообразующее воздействие частиц оксида алюминия и увеличение упорядоченной кристаллической фазы полимера.

Таблица 1

Характеристики структуры композиций ПТФЭ + Al_2O_3

Содержание наполнителя	Результаты расчета				
	χ_c , %	D, нм	β , мрад	$\Delta d/d$, 10^{-3}	σ_{II} , МПа
5	63	21	7,0	11,0	4,6
10	69	25	5,9	9,3	3,9
20	73	29	5,0	7,8	3,3

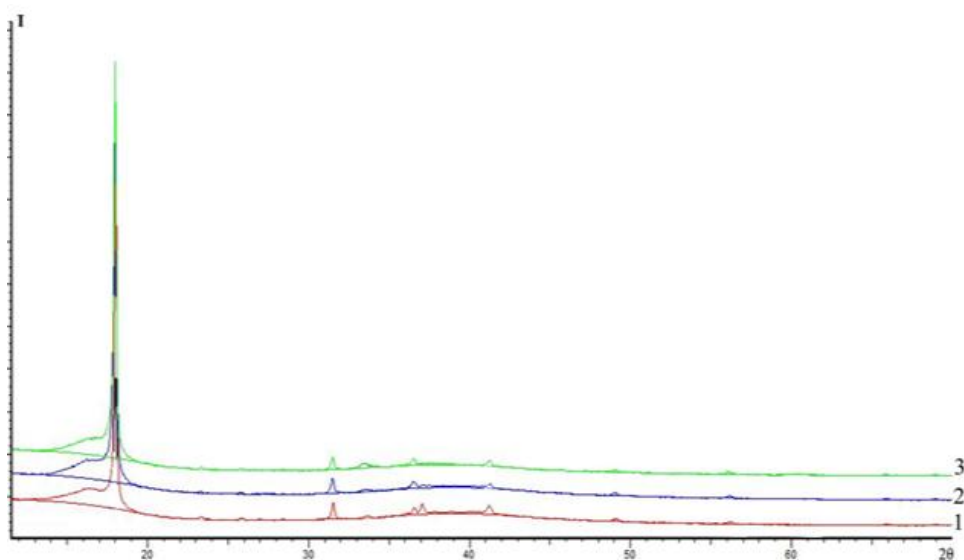


Рис. 3. Дифрактограммы композитов ПТФЭ с β -сиалоном, полученных ВП, с содержанием: 1 – 5 %; 2 – 10 %; 3 – 20 % наполнителя

Результаты РСА композиций ПТФЭ с β -сиалоном после ВП показали, что при ВП формируется крупнокристаллическая структура ($D = 39\text{--}41$ нм) с высокой степенью кристалличности 82–85 %. Причем содержание наполнителя практически не влияет на рассчитанные параметры кристаллической структуры. Формирующаяся структура в композиции с β -сиалоном менее дефектная, что подтверждается в 1,3–

1,5 раз меньшей величиной β и $\Delta d/d$, а размер кристаллитов в 1,5–2,0 раза больше, чем в композициях с Al_2O_3 с аналогичным содержанием наполнителя. Такие изменения супрамолекулярной структуры обусловлены модифицирующим действием ультрадисперсных частиц наполнителя, которые способствуют переориентации макромолекул, формируя более упорядоченную крупнокристаллическую структуру.

Таблица 2

Характеристики структуры композиций ПТФЭ + β -сиалон после ВП

Содержание наполнителя	Результаты расчета				
	χ , %	D, нм	β , мрад	$\Delta d/d$, 10^{-3}	$\sigma_{\text{п}}$, МПа
5	83	39	3,8	5,9	2,5
10	85	41	3,6	5,6	2,3
20	82	40	3,7	5,8	2,4

Выводы

1. ВП полимерных композиционных смесей ПТФЭ с 5–20 % Al_2O_3 и β -сиалона не изменяет аморфно-кристаллическое строение полимера, формируя структуру с высокой степенью кристалличности 63–85 %.

2. Увеличение содержания Al_2O_3 с 5 до 20 % в композиции с ПТФЭ приводит к росту степени кристалличности полимера с 63 до 73 %, увеличению размера кристаллитов с 21 нм до 29 нм и уменьшению физического уширения с 7,0 до 5,0 мрад.

3. Выявлено модифицирующее влияние ультрадисперсного β -сиалона на ПТФЭ, способствующего формированию более упорядоченной структуры ($\chi = 82\text{--}85$ %) в 1,3–1,5 раз менее дефектной, чем в композициях с Al_2O_3 с аналогичным содержанием наполнителя.

4. Установлено, что ВП позволяет получать качественные ПКМ ПТФЭ с оксидом алюминия и β -сиалоном с формированием однородной структуры с высокой степенью кристалличности, что позволяет рекомендовать данный перспективный метод для промышленного применения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Машков, Ю. К. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена / Ю. К. Машков, З. Н. Овчар, В. И. Суриков, Л. Ф. Калистратова. – М. : Машиностроение, 2005. – 240 с.
2. Gogoleva O. V., Okhlopko A. A., Petrova P. N. Development of Self-Lubricating Antifricition Materials Based on Polytetrafluoroethylene and Modified Zeolites // Journal of Friction and Wear. – 2014. – Vol. 35, no. 5. – P. 383–388.
3. Охлопкова, А. А. Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями / А. А. Охлопкова, А. В. Виноградов, Л. С. Пинчук. – Гомель : ИММС НАН Беларуси, 1999. – 162 с.
4. Фторполимерные материалы / Н. А. Адаменко, Е. Н. Большасов, В. М. Бузник [и др.] ; отв. ред. академик В. М. Бузник. – Томск : Изд-во НТЛ, 2017. – 600 с.
5. Адаменко, Н. А. Влияние взрывной обработки на структуру и термомеханические свойства наполненного политетрафторэтилена / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова // Пластические массы. – 2017. – № 1–2. – С. 9–11.
6. Свойства обработанных взрывом полимерных композиций / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, Н. Х. Нгуен, Ю. А. Калмыкова // Пластические массы. – 2007. – № 6. – С. 9–11.
7. Study on structure formation in polyimide-polytetrafluoroethylene composites after explosive pressing / Adamenko N.A., Kazurov A.V., Agafonova G.V. // International Conference on Innovations and Prospects of Development of Mining Machinery and Electrical Engineering 2017, IPDME 2017 Sep. "IOP Conference Series: Earth and Environmental Science" 2017. C.
8. Адаменко, Н. А. Influence of explosive pressing on the formation of structure and properties of PTFE-based composites / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, Э. В. Седов // Materials Today: Proceedings. Vol. 11, 2019. – P. 276–280.