

## Структурированные нанообъекты политетрафторэтиленовых композитов

А.Ф. Будник<sup>1</sup>, П.В. Руденко<sup>1</sup>, К.В. Берладир<sup>1</sup>, О.А. Будник<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

<sup>2</sup> Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,  
ул. Костюкова, 46, 308012 Белгород, Россия

(Получено 22.03.2015; опубликовано online 10.06.2015)

Показано, что дизайн полимерных композитов (композитоведение) и их технологий во многом родственны нанотехнологиям. Структурированные матрицы, волокна, порошки и границы их раздела в сформированном композите (межфазные слои) определяют уникальность физико-механических и эксплуатационных характеристик композитных материалов. Рассмотрена технология получения наноструктурированных материалов, особенности строения и свойств, примеры практического применения композитных материалов.

**Ключевые слова:** Дизайн композитов, Технологии композитоведения, Структурированные ингредиенты, Политетрафторэтиленовые композиты, Строение, Свойства, Практическое применение.

PACS numbers: 81.05.Lg, 81.05.Qk, 81.07.Nb,  
81.20.Ev, 82.35.Gh, 82.35.Lr, 82.35.Np

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие техники выдвигает новые, более высокие требования к физико-механическим свойствам полимерных композитных материалов (ПКМ), широко применяемых в изделиях общего и специального назначения, и обуславливает актуальность задачи создания новых полимерных нанокомпозитов триботехнического назначения с высокими физико-механическими свойствами. Эта задача может быть решена методами структурной модификации составляющих полимерной композиции.

Одним из перспективных методов структурной модификации является введение в полимерную матрицу наполнителей разного типа, особенно дисперсных и волокнистых, а в последние годы – ультрадисперсных и наноразмерных.

Наноразмерные наполнители представляют собой, как правило, ансамбли частиц с размерами до 100 нм. Композиционным материалам с компонентами в нанодисперсном состоянии присущи свойства, существенно отличающиеся от свойств материала с микро- и макродисперсными частицами, прежде всего благодаря высокой поверхностной активности нанодисперсных наполнителей.

Использование нанодисперсных материалов для модификации полимеров обеспечивает изменения на различных структурных уровнях в полимерной матрице и получение композитных материалов с уникальными физическими и триботехническими свойствами.

Формирование подобных свойств связано с размерными эффектами наполнителей, которые проявляются в случае, если размер частиц соизмерим с характерным корреляционным масштабом определенного физического явления или характерной длиной определенного процесса переноса [1]. Развитая поверхность наночастиц обуславливает аномалии в поведении электронов и элементарных возбуждений, и оказывает влияние на подсистемы в материале (решеточную и электронную). Это приводит к изменениям физических свойств наноматериалов по

сравнению со свойствами соответствующих макроскопических систем [2, 3].

Изменения морфологии надмолекулярной структуры и свойств полимера при введении структурно активных наполнителей зависят от природы наполнителя, формы и дисперсности частиц. Установлено, что углеродные наполнители обладают высокой структурной активностью [4] – их введение способствует значительному изменению структуры матрицы, сопровождающемуся улучшением комплекса физико-механических и триботехнических свойств ПКМ.

### 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объект исследования – порошкообразный политетрафторэтилен (ПТФЭ) торговой марки Ф-4-ПН (ГОСТ 10007), в который вводятся структурно активные наполнители-модификаторы в виде углеродных волокон (ТУ 48-20-17-77).

Механическая активация порошка ПТФЭ проводилась на мельнице МРП-1М с различной частотой вращения рабочих органов.

Композицию ПКМ получали сухим смешением навесок компонентов в лопастном смесителе МРП-1М. Образцы материалов для испытаний готовили по технологии холодного прессования (давление прессования  $P_{пр} = (50,0-70,0)$  МПа с последующим свободным спеканием таблетированных заготовок на воздухе при  $365 \pm 5$  °С со скоростью нагрева-охлаждения 40 °С/ч.

Исследование свойств композита включало определение плотности  $\rho$  (г/см<sup>3</sup>), прочности при разрыве  $\sigma_r$  (МПа), относительного удлинения  $\delta$  (%) и интенсивности изнашивания  $I \cdot 10^{-6}$  (мм<sup>3</sup>/Н м) в соответствии с нормативными документами.

Степень кристалличности и параметры структуры определяли с использованием рентгенографического метода (дифрактометр ДРОН-4-07), применяя фильтрованное CuK $\alpha$  излучение (длина волны 0,154 нм), фокусировка по Брэггу-Брентано  $\theta$ - $2\theta$  ( $2\theta$

– брэгговский угол). Съемка образцов проводилась в режиме пошаговой регистрации (экспозиция – 3 с), диапазон углов  $2\theta$  от  $16^\circ$  до  $20^\circ$ .

Интенсивность изнашивания материалов исследовали на серийной машине трения СМТ-1 по схеме «частичный вкладыш-вал».

Величину износа образцов определяли гравиметрически на аналитических весах с точностью до  $10^{-5}$  грамм и пересчитывали на интенсивность изнашивания по известным методикам.

Изучение надмолекулярной структуры ПТФЭ и структуры композитов до и после трения проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU и оптических микроскопах типа БМВ.

Термографические исследования активированного ПТФЭ выполняли на дериватографе Q-1500 при температурах от комнатной до температуры, которая выше температуры плавления кристаллитов на 60–70 К (примерно до 700 К), в режиме линейного нагрева на воздухе со скоростью 5–10 К/мин или охлаждения образцов вместе с печью со скоростью примерно 5 К/мин.

Обработку экспериментальных данных осуществляли методами математического планирования эксперимента и математической статистики.

### 3. МАТРИЦА КОНСТРУКЦИОННЫХ ПТФЭ КОМПОЗИТОВ

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) проявляет высокую химическую стойкость, хорошие электроизоляционные свойства, обладает предельно низким коэффициентом трения, имеет высокую климатическую стойкость и не стареет, для него характерны биосовместимость и нетоксичность. Эти свойства предопределили его применение во многих сферах деятельности: атомная и химическая промышленности, машиностроение, энергетика, все виды транспорта, электротехника, медицина, спорт, быт и другие отрасли.

ПТФЭ имеет недостатки, ограничивающие его более широкое применение. Лимитирующие факторы выделяются в четыре группы: технические, технологические, экологические и экономические. Технические проблемы проявляются в хладотекучести материала, в низкой теплопроводности, низкой износостойкости и плохой адгезии. В ненаполненном ПТФЭ выявляются протяженные ориентированные надмолекулярные образования («агрегаты»), представляющие собой пачки ламелей (рис. 1).

Физико-механические свойства такого материала довольно невысокие. Технологические факторы состоят в нерастворимости полимера и высокой вязкости расплава, что исключает возможность применения жидкофазных технологий. Экологическая проблема состоит в большом числе отходов при производстве изделий из ПТФЭ и сложности их вторичной переработки. Экономический фактор проявляется в высокой стоимости материала, он является основным ограничителем.

Увеличение времени пиролиза исходного продукта приводит не только к росту среднего размера аэрозолей, но и дисперсии функции размерного распределения. Аэрозоли имеют размер нескольких десятков

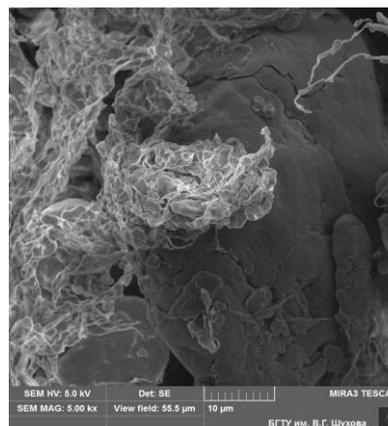


Рис. 1 – Ламелярная микроструктура чистого ПТФЭ

нанометров, а потому не без основание их именуют наноаэрозолями.

Один из путей преодоления ограничений – использование микро- и наноразмерных фторполимерных продуктов и нанотехнологических приемов. Можно выделить несколько типов фторполимерных микро- и наноразмерных объектов, получаемых различными способами. В первую очередь, это порошки. Промышленность выпускает порошки ПТФЭ с размерами частиц более 5 мкм, хотя имеются техническая и коммерческая потребность в получении материалов с меньшим размером частиц.

Процесс получения ультрадисперсного порошка политетрафторэтилена (УПТФЭ) из продуктов пиролиза принципиально возможен экономически и технологически оправдан [5]. Продукт имеет торговую марку ФОРУМ (ФторОРганический Ультрадисперсный Материал) (рис. 2). Достоинством метода является возможность использования в качестве сырья отходов ПТФЭ, что позволяет решить отмеченные выше экологические проблемы.

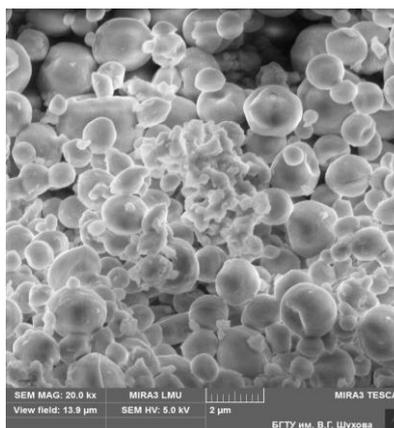


Рис. 2 – Микроструктура ультрадисперсного порошка ПТФЭ марки ФОРУМ

Форма частиц полученного порошка близка к сферической. Помимо моночастиц в порошке наблюдаются агрегаты, построенные из них, и более крупные агломераты, образованные из агрегатов и моночастиц. Моночастицы имеют размер диаметром от 100 до 1000 нм.

#### 4. УГЛЕВОЛОКНИСТЫЕ МОДИФИКАТОРЫ МАТРИЦЫ ПТФЭ КОМПОЗИТОВ

Основой современных композитов наряду с матрицей являются конструкционные волокна, главными характеристиками которых являются модуль Юнга, прочность при комнатной температуре, прочность и сопротивление ползучести (крипостойкость) при повышенных и высоких температурах.

С точки зрения разрушения и прочности, волокно и трехмерное тело ведут себя принципиально разным образом. Прежде всего – это масштабный эффект и то, что волокно, будучи квазиодномерным образованием, имеет определенным образом упорядоченные дефекты, расположенные «в линию».

Наноструктурированные конструкционные волокна могут иметь аморфную (стекло), монокристаллическую (сапфир) или поликристаллическую структуру [6]. В последнем случае (углерод, бор, оксиды) волокна, как правило, наноструктурированы.

Наиболее известное наноструктурированное волокно - углеграфитовое [7]. Все три хорошо известных типа углеродных волокон (УВ), различающиеся между собой по типу прекурсора – полиакрилонитрил (ПАН), целлюлоза и мезофазный пек, - являются объектами с характерным размером структуры в десятки-сотни нанометров.

Наноразмерная структура ПАН-волокон закладывается еще на стадии получения полимера – растущие в ходе полимеризации макромолекулы ПАН, вследствие отталкивающего взаимодействия электроотрицательных атомов азота нитрильных групп имеют спиральную форму и становятся жесткими. Диаметр такой спирали около 0,6 нм, а длина составляет порядка нескольких сотен нанометров. Макромолекулы в ПАН-волокне объединяются в удлиненные первичные надмолекулярные образования - микрофибриллы. Средний поперечный размер микрофибрилл не превышает 15 нм.

Внутри микрофибрилл вдоль их оси последовательно чередуются дефектные кристаллы-кристаллиты длиной 5-10 нм и аморфные прослойки между ними длиной 4-8 нм.

Графит в волокне имеет так называемую турбостратную форму: соседние графитовые слои повёрнуты на некоторый угол вокруг нормали к слою. В модели Руланда [8] кристаллиты турбостратного графита упакованы таким образом, что образуют слои протяжённостью несколько микрометров и толщиной порядка нанометров (рис. 3).

Зависимость прочностных свойств, в частности модуля упругости, от структуры волокна существенна: чем лучше ориентированы графитовые слои относительно оси волокна, тем выше модуль упругости. Прочность волокна зависит от многих параметров структуры, но основную роль в снижении потенциально высокой прочности волокон играют дефекты волокна, размер которых существенно превосходит характерный размер структуры волокна.

При получении углеродных волокон процесс структурообразования направлен на превращение полимерной структуры в графитоподобную. Однако этот процесс по своей природе является твердофазным, а потому протекает в объеме не только полимерного

волокна, как физического тела, но и внутри тех структурных образований, которые присущи полимерным волокнам. Поэтому рассмотренные изменения имеющих наноразмеры элементов тонкой структуры ПАН-волокна, оказывают определяющее влияние на формирование наноструктуры и зависящих от нее упруго-прочностных свойств получаемого углеродного волокна.



Рис. 3 – Схематическое изображение ленточной структуры УВ

При термопревращении ПАН-волокон в углеродные обеспечиваются такие условия термообработки, при которых формируется высокоориентированная упорядоченная структура углеродного волокна. Такие условия определяются параметрами процесса термообработки – конечной температурой, скоростью нагрева, составом газовой среды, деформацией волокна.

Специфическая структура углеродного волокна состоит из имеющих наноразмеры элементов, наследованных от структуры ПАН-волокон. К таким элементам, прежде всего, относятся фибриллы [9, 10].

Отмеченные элементы структуры углеродного волокна, имеющие наноразмеры, оказывают определяющее влияние на его основные свойства и структурные образования с их участием (наноккомпозиты).

#### 5. НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И УВ

Термин *наноккомпозиты* появился примерно 25 лет назад, он определяет неоднородные материалы, в которых как минимум один компонент имеет характерный размер менее 100 нм, по крайней мере, в одном направлении [11]. Этим объектам за последние годы посвящена огромная, часто противоречивая, информация. Такие материалы обещают в будущем новые, впечатляющие свойства.

Небезосновательно следует подчеркнуть, что в настоящее время не только отсутствуют устоявшиеся методологические подходы к созданию функциональных полимерных наноккомпозитов, но и понятийный аппарат в этой области весьма далек от совершенства [12-18].

Важнейшими задачами современного полимерного наноматериаловедения следует считать установление характерных признаков, определяющих переход дисперсной частицы с микроразмерами и параметрами

характеристик, адекватными макрочастицам, к частицам, имеющим размеры менее 100 нм, для которых экспериментально установлены аномалии служебных характеристик. В ряде исследований предложено понятие «наносостояние», позволяющее подчеркнуть особенности структуры и свойств низкоразмерных объектов, полученных путем диспергирования полуфабрикатов, конденсацией компонентов в различном агрегатном состоянии, механохимическим легированием и другими технологиями [19-21].

В случае же фторполимеров разделение на нано- и микроразмерные объекты довольно условное, зачастую первые являются частями, формирующими микрообъекты [22].

Очевидно, что установление признаков наноразмерных объектов и композитов, в которых использованы наноразмерные функциональные компоненты, возможно только с применением адекватных методов анализа, которые предполагают применение исследовательской аппаратуры нового поколения и усовершенствованных экспериментальных методик исследования.

Наиболее техногенной областью применения ПТФЭ является создание композитов на их основе. Исследования показали, что введение в полимер неорганических наполнителей существенно, до трех порядков, улучшает износостойкость материала, устраняя одно из технических ограничений применения полимера [23]. Как правило, основной способ получения композитов – перемешивание порошка ПТФЭ с наполнителями и последующее плавление образованной системы. Поскольку для ПТФЭ характерна высокая вязкость расплава, то добиться таким способом хорошей гомогенности системы и исключить агломерацию дисперсных наполнителей сложно.

Разработаны и другие подходы получения композитов на основе ПТФЭ. Так, был предложен метод механоактивационной обработки смеси порошка ПТФЭ и УВ в высокооборотных мельницах, позволивший получить неорганические материалы, капсулированные фторполимерной оболочкой. Толщина полимерного слоя имеет порядок нескольких микрон, при этом в процессе механоактивационной обработки полимер закрепляется на поверхности частиц наполнителя химической связью, что приводит к существенному улучшению его физико-механических характеристик по сравнению с исходным ультрадисперсным порошком.

Механоактивационный способ получения композита сильно трансформирует исходные частицы УВ, превращая их в структуры, покрытые тонким, микронным слоем ПТФЭ. Такие образования являются активными наполнителями ПТФЭ, существенно (в 20-1000 раз) повышая его физико-механические и эксплуатационные свойства.

Конструкционные волокнистые композиты на основе ПТФЭ при своем образовании в виде композиции поглощают наноструктурированные компоненты УВ, выходя за пределы волокна, внедряясь и в межфазную границу раздела, и в матрицу. Все это, вместе со многими другими факторами, обеспечило успехи созданных ПТФЭ композитов и их широкое применение практически во всех сферах жизнедеятельности человека.

## 6. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью изучения особенностей процессов структурной модификации ПТФЭ при механохимической активации, введении микро- и наноразмерных углеродных модификаторов, их влияния на фазовый состав, параметры надмолекулярной структуры и триботехнические свойства ПКМ, проводили исследование получаемых структур композиционных материалов методами электронно-микроскопического и рентгеноструктурного анализов.

Технологией энергетического влияния на структуру и свойства ПТФЭ (химико-механическим легированием) удалось существенно повысить его эксплуатационные свойства. Это позволяет расширить его использование как в отдельности, так и в качестве матрицы ПТФЭ композитов.

Отличие строения структуры активированного и неактивированного ПТФЭ приводит к отличию физико-механических свойств (табл. 1).

Результаты исследований показали, что интенсивная механическая активация ПТФЭ в мельнице МРП-1 при числе оборотов  $n = 9000 \text{ мин}^{-1}$  на протяжении 5 минут повышает его физико-механические свойства в 2,5-3,0 раза, снижая при этом интенсивность изнашивания более чем на 50 % [24].

В структуре образцов ПТФЭ после механической активации наблюдаются чечевицеобразные объекты в виде гранул с микронными размерами по площади и по толщине (рис. 4б), нитевидные пряди волокон длиной от 10 до 50 мкм и диаметром от 10 до 100 нм (рис. 4в) и другие образования («паутинка», «морозные узоры», «кружевные» и «игольчатые» структуры и др.) (рис. 4г, д, е), которые отсутствуют в структуре неактивированного ПТФЭ (рис. 4а).

Разница морфологии частиц фракций вызвана тем, что продукты, полученные при различном термобарическом воздействии, имеют разное соотношение молекулярных составляющих, а каждая из них обусловлена к построению определенных морфологических образований.

Разница проявляется и в рентгеновских дифрактограммах неактивированного и активированного полимера (рис. 5).

Из рис. 5 (кривая 1) видно что аморфное гало ПТФЭ Ф-4 находится при  $2\theta = 18,10$  град. Интенсивная механическая активация смещает его в область более низких углов Вульфа-Брэгга ( $2\theta = 17,82-17,98$  град.) одновременно снижая интенсивность (рис. 5 кривые 2-8). Существенное снижение интенсивности дифрагированного излучения (в 3,1 раза) наблюдается в образцах (образец 7) изготовленных после активации ПТФЭ при  $n = 9000 \text{ мин}^{-1}$  в течение  $\tau = 5$  мин. При этом изменяются как параметры ячейки так и размеры кристаллитов в плоскости (100) (табл. 2), что обеспечивает оптимально-реакционную структуру ПТФЭ [25].

Таблица 1 – Влияние механической активации ПТФЭ на механические и триботехнические свойства

№ образца	Технология получения	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Предел прочности при разрыве $\sigma_b$ , МПа	Относительное удлинение $\delta$ , %	Интенсивность изнашивания $I \cdot 10^{-6}$ , мм <sup>3</sup> /Н·м
1	неактивированный	2,269	9,5	96	1133
2	$\tau = 5$ мин., $n = 5000$ мин <sup>-1</sup>	2,211	21,6	416	930
3	$\tau = 8$ мин., $n = 5000$ мин <sup>-1</sup>	2,175	17,3	280	800
4	$\tau = 5$ мин., $n = 7000$ мин <sup>-1</sup>	2,205	23,5	423	820
5	$\tau = 8$ мин., $n = 7000$ мин <sup>-1</sup>	2,211	18,2	358	717
6	$\tau = 3$ мин., $n = 9000$ мин <sup>-1</sup>	2,203	19,6	290	890
7	$\tau = 5$ мин., $n = 9000$ мин <sup>-1</sup>	2,214	24,8	415	610
8	$\tau = 8$ мин., $n = 9000$ мин <sup>-1</sup>	2,213	18,0	340	720

Таблица 2 – Рентгеноструктурный анализ неактивированного ПТФЭ и его модификаций

№ образца*	Размер кристаллитов в плоскости (1 0 0), нм	Параметры элементарной ячейки $a = b$ , нм	Параметр ячейки $c$ , нм
1	29	0,566	0,972
2	28	0,570	0,949
3	26	0,572	0,949
4	29	0,570	0,921
5	29	0,570	0,921
6	29	0,571	0,959
7	27	0,574	0,965
8	31	0,570	0,965

\*Номер образцов согласно табл. 1.

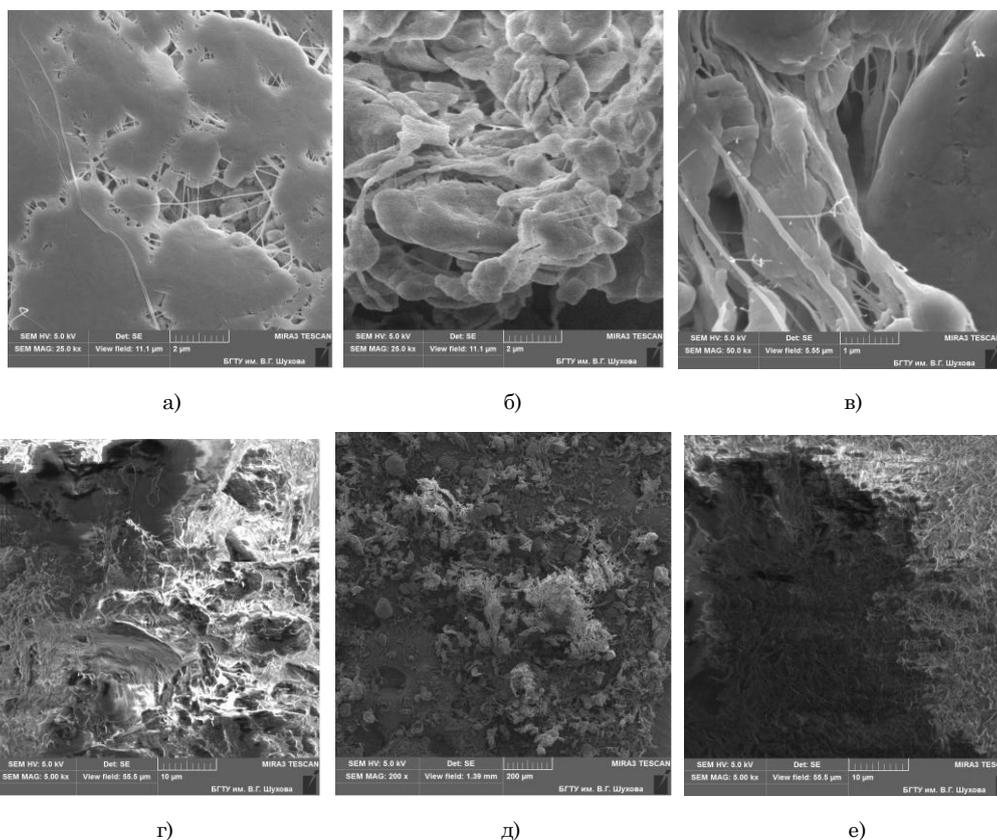
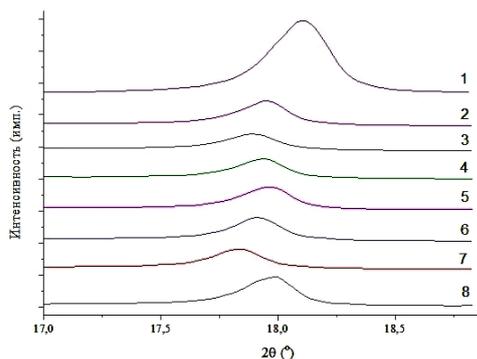


Рис. 4 – Структура ПТФЭ до (а) и после (б-е) механической активации



**Рис. 5** – Дифракционные кривые промышленного ПТФЭ (1) и его структурных модификаций (2-8) (номер образцов согласно табл. 1)

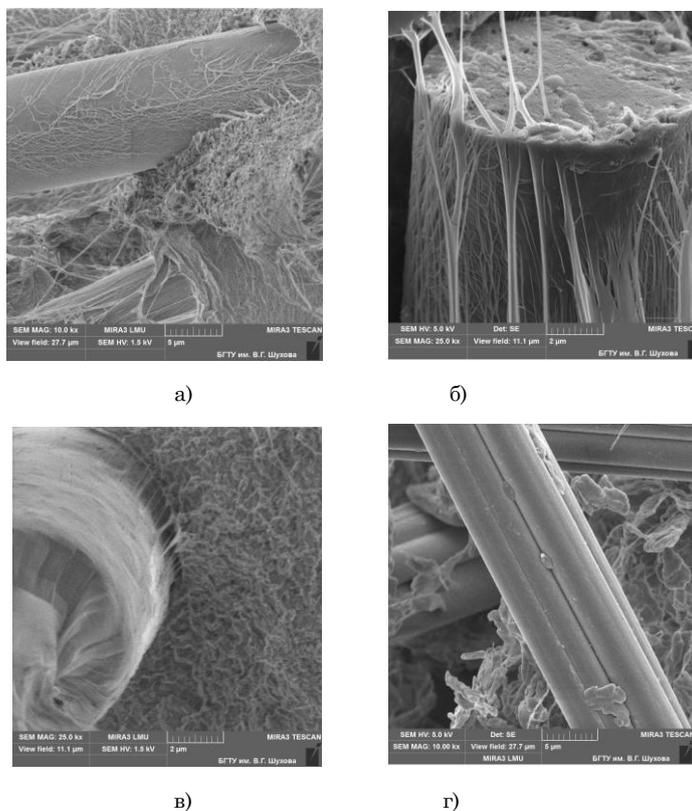
Физико-механические свойства ПТФЭ при этом максимальные, поэтому, логично сделать вывод, что интенсивное энергетическое влияние в виде механической активации оказывает существенное влияние на формирование особой надмолекулярной структуры ПТФЭ, что с позиций механики полимеров оказывает положительное влияние на физико-механические характеристики полимера.

Полученные значения параметров гексагональной кристаллической решетки полимерной матрицы в композитах ПТФЭ + УВ, соответствуют значениям этих параметров для чистого ПТФЭ. Средний размер кристаллитов  $L$ , определенный по формуле Шеррера, составляет для чистого ПТФЭ ~ 64 нм, а для наполненного изменяется в пределах 55-60 нм. Уменьшение среднего размера кристаллитов при

наполнении ПТФЭ УВ хорошо согласуется с данными электронной микроскопии и может быть объяснено преобразованием надмолекулярной структуры матрицы, состоящей из протяженных «лент», характерных для ПТФЭ, в структуру с меньшими размерами упорядоченных областей.

Повышение износостойкости ПТФЭ при механической активации связано с уменьшением степени кристалличности, увеличением среднего межслоистого расстояния в процессе фрикционного взаимодействия и структурной приспособляемости модифицированного ПТФЭ в условиях трения, а также проявлением синергетических эффектов самоорганизации трибоструктур, обладающих повышенной износостойкостью [26].

Механически активированный ПТФЭ более активно адгезирует с поверхностью УВ (рис. 6, а-в), чем неактивированный (рис. 6г) при получении ПКМ. В результате этого происходит модифицирование поверхностного слоя УВ активированным ПТФЭ, фрагменты ПТФЭ распределяются на поверхности УВ с более высокой однородностью, что обеспечивает повышение их активности в процессах взаимодействия с матричным ПТФЭ при формировании композита. Образовывается гомогенная структура композита с уменьшением количества пустот и формированием более однородного распределения фрагментов наполнителя в матричном полимере. Частицы УВ, контактируя с активированными частицами ПТФЭ, формируют первичные адгезионные связи, уменьшая дефектность композиции и вероятность возникновения дефектов при формировании композита [3, 26].



**Рис. 6** – Микроструктуры ПТФЭ композита с УВ с активированной (а-в) и неактивированной (г) матрицей

Исходная структура полимера с протяженными ламелярными образованиями дробится УВ на более мелкие участки. В матрице появляются участки полимера со структурой, не характерной для ПТФЭ (рис. 6в), которые могут быть идентифицированы как сильно дефектные сферолиты неправильной формы.

Образование сферолитов вблизи и вдоль нанозаполнителей УВ обусловлено кинетической и структурной активностью наноразмерных составляющих наполнителя. Установлено, что отдельные нанозаполнители и их пучки в виде волокон не только являются центрами структурообразования, но и внедряются в кристаллические области матрицы [19].

Относительно невысокие значения степени кристалличности ПКМ, содержащих нанонаполнитель, при относительно высоком среднем разме-

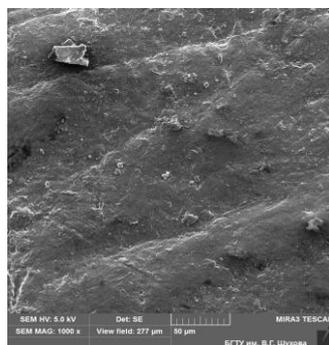
ре кристаллитов ( $L \sim 69,2$  нм) свидетельствует об уменьшении количества участков в объеме ПКМ, имеющих кристаллическую структуру. Увеличение среднего размера кристаллитов ( $L$ ) материалов, содержащих в качестве наполнителя нанозаполнители УВ, свидетельствуют об определяющем влиянии нанонаполнителя на процесс структурообразования по сравнению с микроразмерным наполнителем. Это логически объяснимо возрастанием структурной активности вследствие более развитой реакционной способности поверхности.

Композиты с наполнителем из УВ, созданные на основе такой активированной матрицы, имеют значительно более высокие триботехнические показатели (табл. 3), чем с неактивированной матрицей.

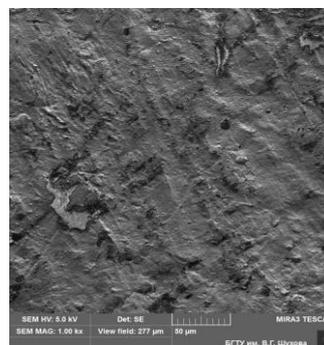
Таблица 3 – Свойства ПТФЭ композитов в зависимости от использования активированной и неактивированной матрицы

Композит	Свойства							
	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>		Прочность при разрыве $\sigma_r$ , МПа		Относительное удлинение $\delta$ , %		Интенсивность изнашивания $I \cdot 10^{-6}$ , мм <sup>3</sup> /Н·м	
	неактив.	актив.	неактив.	актив.	неактив.	актив.	неактив.	актив.
Ф4УВ10	2,01	2,02	17,5	17,9	90	98	25-60	21-51
Ф4УВ15	1,98	1,99	18,3	19,1	105	115	20-50	17-42
Ф4УВ20	1,96	1,98	20,4	22,1	120	145	19-40	16-38
Ф4УВ25	1,95	1,96	16,9	18,4	115	125	18-38	15-34

Примечание. Цифры после УВ в марке композита указывают на его массовое содержание (10, 15, 20, 25 масс. % соответственно).



а)



б)

Рис. 7 – Микрофотографии поверхности трения ПТФЭ композитов с неактивированной (а) и активированной (б) матрицей

Микроструктуры поверхности трения композитов (рис. 7) подтверждают, что в результате увеличения адгезионной связи «активированная матрица ПТФЭ – наполнитель» процесс изнашивания менее интенсивный, чем у композита с неактивированной матрицей. На микроструктурах ясно видно, что в случае изнашивания композита с неактивированным ПТФЭ (рис. 7а) следы изнашивания более глубокие, наблюдаются борозды разупрочненного материала и т.д., чего не наблюдается при изнашивании композита с активированным ПТФЭ (рис. 7б), что способствует росту износостойкости до 50 %.

Использование политетрафторэтиленовых композитов с УВ в качестве узлов трения компрессоров 4ГМ 2,5 У-2/3-250, 2РВ-3/220, СА-1-174, СА-7-171 (сальниковых уплотнений и поршневых колец)

способствовало в целом повышению их работоспособности в 2,3-3,0 раза [23].

## ВЫВОДЫ

Полученные результаты исследований позволяют сделать следующие выводы.

1. Механическая активация матричного ПТФЭ приводит к изменению его надмолекулярной структуры и повышению ее реакционной способности. Такое изменение приводит к образованию полимерных структур, которых нет в неактивированном полимере и которые существенно повышают сопротивление изнашиванию материала.

2. ПКМ на основе активированного ПТФЭ имеют физико-механические характеристики в 1,5-2,0 раза выше, чем у неактивированного, изно-

состоять выше на 40-70 %, за счет формирования нанокристаллических структур.

3. Углеродные нанонаполнители по отношению к ПТФЭ проявляют структурную активность и влияют на морфологию и степень упорядоченности модифицированной полимерной матрицы. Характер и эффективность этого влияния зависят от уменьшения размеров элементов структуры, размерности частиц и концентрации наполнителя.

4. Значительное повышение износостойкости ПКМ связано с существенным изменением морфологии и фазового состава надмолекулярной структуры полимерной матрицы по сравнению с исходной структурой ПТФЭ благодаря высокой структурной активности углеродных наноразмерных наполнителей-модификаторов, и наночастиц фторопласта.

## Structured Nanoobjects of Polytetrafluoroethylene Composites

A.F. Budnik<sup>1</sup>, P.V. Rudenko<sup>1</sup>, K.V. Berladir<sup>1</sup>, O.A. Budnik<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sumy State University, 2, Rimsky-Korsakov, Str., 40007 Sumy, Ukraine

<sup>2</sup> Belgorod State Technological University of V.G. Shukhov, 46, Kostyukova Str., 308012 Belgorod, Russia

Shown that the design of polymer composites (composite science) and their technology in many ways are akin to nanotechnology. Structured matrix, fibers, powders, and their interfaces in the formed composite (interfacial layers) determine the unique physical, mechanical and operational characteristics of composite materials. The technology of obtaining nanostructured materials, features of their structure and properties, examples of practical applications of composite materials are considered.

**Keywords:** Design of nanocomposites, Technology of composite science, Structured ingredients, Polytetrafluoroethylene composites, Structure, Properties, Practical application.

## Структуровані наноб'єкти політетрафторетиленових композитів

А.Ф. Будник<sup>1</sup>, П.В. Руденко<sup>1</sup>, К.В. Берладир<sup>1</sup>, О.А. Будник<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

<sup>2</sup> Белгородський державний технологічний університет ім. В.Г. Шухова, вул. Костюкова, 46, 308012 Белгород, Росія

Показано, що дизайн полімерних композитів (композитознавство) та їх технологій багато в чому споріднені нанотехнологіям. Структуровані матриці, волокна, порошки і межі їх розділу у сформованому композиті (міжфазні шари) зумовлюють унікальність фізико-механічних та експлуатаційних характеристик композитних матеріалів. Розглянуто технологію отримання наноструктурованих матеріалів, особливості будови і властивостей, приклади практичного застосування композитних матеріалів.

**Ключові слова:** Дизайн композитів, Технології композитознавства, Структуровані інгредієнти, Політетрафторетиленові композити, Будова, Властивості, Практичне застосування.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г.В. Лисичкин, В.Ф. Петрунин, *Ж. Всесоюз. Хим. Общ. им. Д.И. Менделеева* **36** No 2, 131 (1991) (G.V. Lisichkin, V.F. Petrunin, *Zh. Vsesoyuzn. Khim. Obshch. im. D.I. Mendeleeva* **36** No 2, 131 (1991)).
2. Ю.И. Петров, *Физика малых частиц* (Москва: Наука: 1982) (Yu.I. Petrov, *Fizika mal'kikh chastits* (Moskva: Nauka: 1982)).
3. A.D. Pogrebnjak, V.M. Beresnev, *Nanocoatings, Nanosystems, Nanotechnologies* (Sharjah: Bentham Sci.: 2012).
4. Ю.С. Липатов, *Физико-химические основы наполнения полимеров* (Москва: Химия: 1991) (Yu.S. Lipatov, *Fiziko-khimicheskiye osnovy napolneniya polimerov* (Moskva: Khimiya: 1991)).
5. В.М. Бузник, А.К. Цветников, Б.Ю. Шикунов, В.В. Польшкин, *Персп. Матер.* **2**, 89 (2002) (V.M. Buznik, A.K. Tsvetnikov, B.Yu. Shikunov, V.V. Pol'kin, *Persp. Mater.* **2**, 89 (2002)).
6. С.В. Авдейчик, *Машиностроительные фторкомпозиты: структура, технология, применение* (Гродно: ГрГУ им. Янки Купалы: 2012) (S.V. Avdeychik, *Mashinostroitel'nyye ftorkompozity: struktura, tekhnologiya, primeneniye* (Grodno: GrGU im. Yanki Kupaly: 2012)).
7. А.А. Конкин, *Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы* (Москва: Химия: 1974) (A.A. Konkin, *Uglerodnyye i drugiyе zharostoykiye voloknistyye materialy* (Moskva: Khimiya: 1974)).
8. A. Fourdeux, R. Perret, W. Ruland, *First International Conference on Carbon Fibers*, 57 (London: Plastics Institute: 1971).
9. В.Я. Варшавский, *Углеродные волокна* (Москва: Варшавский: 2007) (V.Ya. Varshavskiy, *Uglerodnyye volokna* (Moskva: Varshavskiy: 2007)).
10. R.J. Diefendorf, E. Tokarsky, *Polym. Eng. Sci.* **15** No 3, 150 (1975).
11. С.Т. Милейко, *Комп. Наностр.* **1**, 6 (2009) (S.T. Mileyko, *Komp. Nanostr.* **1**, 6 (2009)).
12. А.И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (Москва: Физматлит: 2005) (A.I. Gusev, *Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii* (Moskva: Fizmatlit: 2005)).

13. P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology* (Weinheim.: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2003).
14. Ч. Пул, Ф. Оуэнс, *Нанотехнологии* (Москва: Техносфера: 2005) (Ch. Pul, F. Ouens, *Nanotekhnologii* (Moskva: Tekhnosfera: 2005)).
15. Н.Г. Рамбиди, А.В. Березкин, *Физические и химические основы нанотехнологии* (Москва: Физматлит: 2008) (N.G. Rambidi, A.V. Berezkin, *Fizicheskiye i khimicheskiye osnovy nanotekhnologii* (Moskva: Fizmatlit: 2008)).
16. Н. Кобаяси, *Введение в нанотехнологию* (Москва: БИНОМ: Лаборатория знаний: 2005) (N. Kobayasi, *Vvedeniye v nanotekhnologiyu* (Moskva: BINOM: Laboratoriya znaniy: 2005)).
17. *Наноматериалы и нанотехнологии* (Ред. В.Е. Борисенко, Н.К. Толочко) (Минск: Изд. центр БГУ: 2008) (*Nanomaterialy i nanotekhnologii* (Red. V.Ye. Borisenko, N.K. Tolochko) (Minsk: Izd. tsentr BGU: 2008)).
18. *Nanomaterials: Syntesis, Properties and Applications* (Ed. A.S. Edelstein, R.C. Caminarata) (Baltimor: The Jahns Hopkins University: 1998).
19. A.D. Pogrebnyak, A.P. Shpak, N.A. Azarenkov, V.M. Beresnev, *Phys. Usp.* **52** No1, 29 (2009).
20. A.D. Pogrebnyak, A.A. Bagdasaryan, I.V. Yakushchenko, V.M. Beresnev, *Rus. Chem. Rev.* **83** No 11, 1027 (2014).
21. O.M. Ivasishin, A.D. Pogrebnyak, S.N. Bratushka, *Nanostructured layers and coating formed by ion-plasma fluxes in titanium alloys and steels* (Kyiv: Akadempriodyka: 2011).
22. В.М. Бузник, *Росс. Нанотехн.* **4** No 11-12, 35 (2009) (V.M. Buznik, *Ross. Nanotekhn.* **4** No 11-12, 35 (2009)).
23. А.Ф. Будник, *Компресс. и Энерг. Машиностр.* **3**, 36 (2013) (A.F. Budnik, *Компресс. i Energ. Mashinostr.* **3**, 36 (2013)).
24. О.А. Будник, В.А. Сви́дерский, К.В. Берладир, А.Ф. Будник, П.В. Руденко, *Науч.-Теор. Ж. «Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова»* **4**, 10 (2014) (O.A. Budnik, V.A. Sviderskiy, K.V. Berladir, A.F. Budnik, P.V. Rudenko, *Nauch.-Teor. Zh. «Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova»* **4**, 10 (2014)).
25. А.Ф. Будник, Х.В. Берладир, В.А. Сви́дерський, О.А. Будник, П.В. Руденко, А.А. Ільїних, *Вост.-Европ. Ж. Пер. Техн.* **68** No2/11, 9 (2014) (A.F. Budnik, Kh.V. Berladir, V.A. Sviders'kiy, O.A. Budnik, P.V. Rudenko, A.A. Il'nikh, *Vost.-Yevrop. Zh. Per. Tekhn.* **68** No 2/11, 9 (2014)).
26. О.А. Будник, Х.В. Берладир, А.Ф. Будник, П.В. Руденко, *Пробл. Тertia та Znosh.* **65** No4, 130 (2014) (O.A. Budnik, Kh.V. Berladir, A.F. Budnik, P.V. Rudenko, *Probl. Tertya ta Znosh.* **65** No 4, 130 (2014)).