

Технология изготовления и свойства нанокompозитов на основе радиационно-сшитого политетрафторэтилена

Прошкина Анна

11М

Актуальность курсовой работы:

- Композиционные материалы на основе полимерной матрицы и наполнителя широко используются во всех областях производства. Композиционные смеси, как правило, превосходят по свойствам обычные полимеры.
- В качестве наполнителей в композиции в основном используют микрочастицы: кокс, графит, стекловолокно, металлы и их оксиды и многие другие.
- Существующие в настоящее время наноструктуры все чаще используют в качестве наполнителей. Преимущество наночастицы с высокой активной поверхностью. А так же в работе рассмотрена возможность образования радиационно-индуцированных химических связей между частицами наполнителя и полимерной матрицей.
- Метод высокотемпературного радиационного модифицирования политетрафторэтилена представляет огромный интерес для создания не только более износостойкого материала, но и получение уникальных композиций на его основе, с использованием в качестве наполнителя наночастицы.

Цели и задачи курсовой работы:

- Изготовление блочных образцов нанокompозитов(НК) на основе политетрафторэтилена(ПТФЭ) с наноразмерными наполнителями.
- Проведение процесса радиационного модифицирования(РМ) НК гамма-излучением на промышленной установке ИЛУ-14 на базе ФМБЦ им. А.И. Бурназяна
- Изучение механических свойств НК до и после облучения в зависимости от концентрации и вида наполнителя.
- Изучение влияния концентрации на характер и динамику изменения свойств НК методом сжатия.
- Изучение морфологии блочных образцов НК на основе ПТФЭ до и после процесса РМ методами растровой электронн4ой микроскопии высокого разрешения(РЭМ).

Объекты исследования:

- **Политетрафторэтилен(ПТФЭ)** – легко комкующийся, белый порошок без видимых включений, полученный методом суспензионной полимеризации тетрафторэтилена. Средний размер частиц полимеризата составляет 90 мкм, молекулярная масса $(5-10) \times 10^6$.
- **Фуллерены (C₆₀-C₇₀)** – молекулярное соединение, аллотропная форма углерода, представляющая собой выпуклые замкнутые многогранники. В работе используется фуллереновая сажа с массовым содержанием смеси фуллеренов C₆₀-C₇₀ не менее 12%.
- **Ультрадисперсный диоксид кремния (SiO₂)** – широко распространенное в природе неорганическое вещество, обладающее высокой твердостью и прочностью, а так же высокими сорбционными показателями. Пирогенный диоксид кремния – очень легкий белый порошок. Размер частиц не более 30нм.

Технологические стадии изготовления блочных образцов нанокompозитов:

▪ Диспергирование:

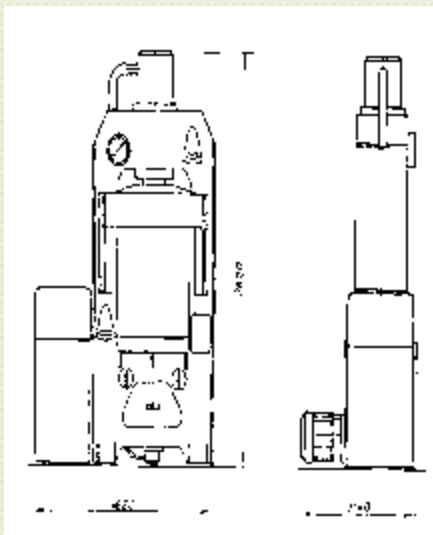
Фуллереновую сажу и диоксид кремния диспергируют в сухом виде, на V-образном смесителе с куттером. ПТФЭ предварительно подвергают рыхлению на рыхлителе.

▪ Окончательное смешивание:

Сухая смесь в количестве 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1 % масс. смешивается в V-образном смесителе с активатором.

▪ Холодное прессование образцов:

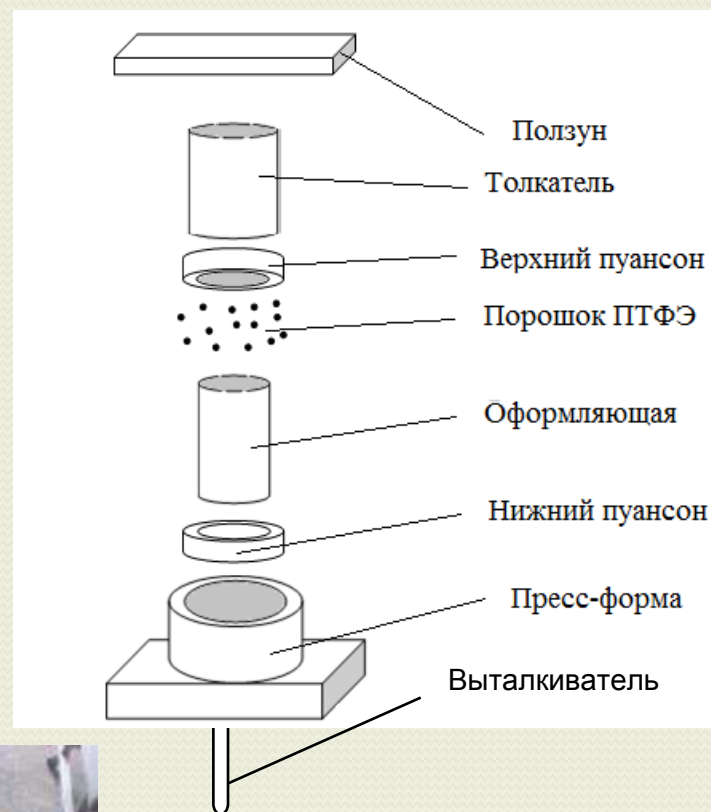
Прессование осуществляется на гидравлическом прессе в стальных пресс-формах.



Гидравлический пресс



V-образный смеситель



Порядок сборки составных частей для процесса прессования

Гамма-облучение в расплаве

- Облучение осуществляется на территории ФМБЦ им. А.И. Бурназяна. На базе Импульсного Линейного Ускорителя электронов – ИЛУ-14. Энергия электронного излучения 7,5 МэВ, которое преобразуется в тормозное гамма-излучение с энергией гамма-квантов 1,5-6 МэВ
- Процесс облучения проводят в специальных радиационно-химических аппаратах, поддерживающих постоянное температурное поле по всему объему и инертную среду в процессе облучения.
- Управление температурой во время всех стадий осуществляется с помощью электронной системы Термодат.

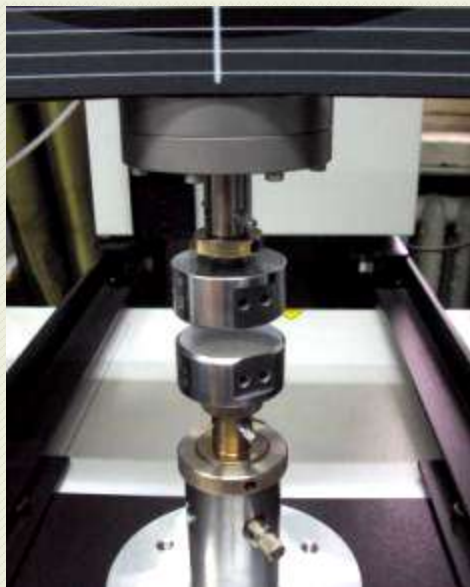
Облучение осуществляется в 3 этапа:

- 1. Предварительный разогрев образцов в РХА, среда азот, избыточное давление (для избежания попадания кислорода в аппарат. Осуществляется на УПП под тягой.*
- 2. Облучение осуществляется в камере для облучения, для чего аппарат перемещают с УПП к ускорителю.*
- 3. Охлаждение образцов, осуществляется на УПП под тягой.*



Расположение РХА в процессе облучения.

Методы анализа нанокompозитов после облучения в расплаве:



- **Деформационные свойства:**

Исследование деформационных свойств проводили на универсальной испытательной машине ТЕСТСИСТЕМЫ №12. Прошедшей поверку на соответствие.

Для испытаний на сжатие образцы имели цилиндрическую форму диаметром 10 мм и высотой 15 мм.

- **Денситометрия:**

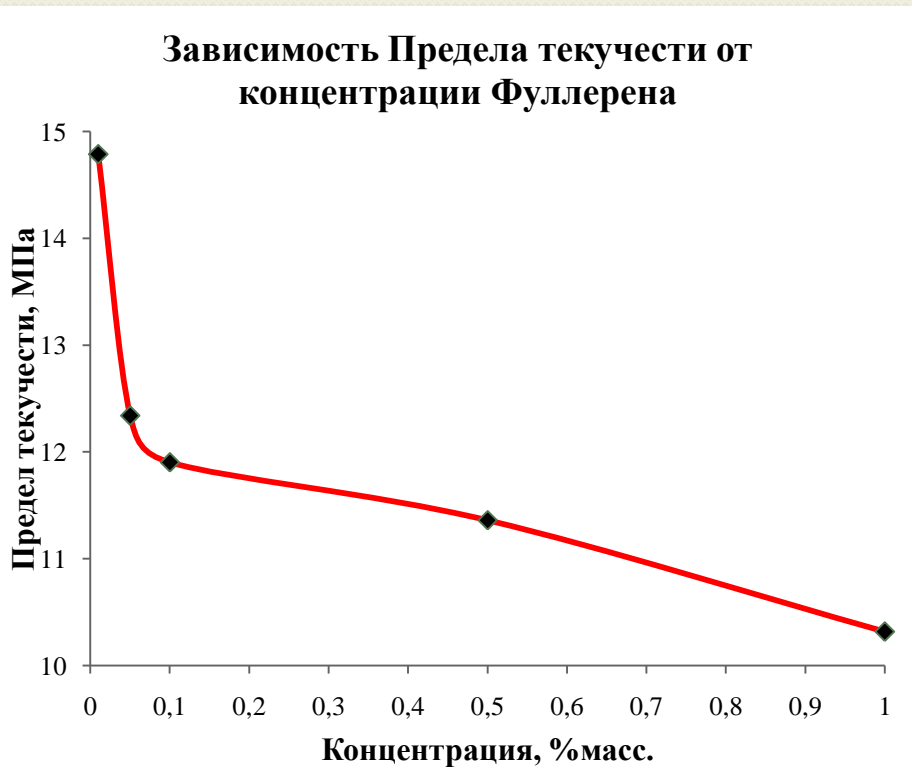
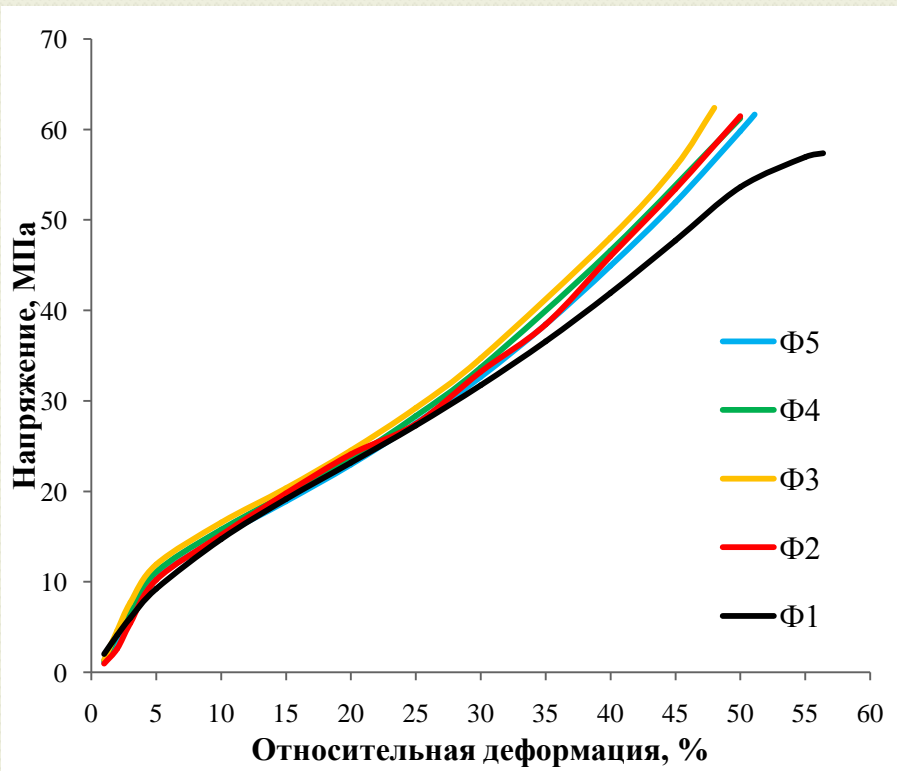
$$\rho = \frac{\rho_{\text{в}} m_0}{m_0 - m_{\text{в}}}$$

где ρ - плотность образца, $\rho_{\text{в}}$ – плотность дистиллированной воды при данной температуре, m_0 и $m_{\text{в}}$ – вес образца на воздухе и в воде соответственно. Погрешность измерения плотности при заданных экспериментальных параметрах составляла ± 0.001 г/см³.

- **Электронная микроскопия высокого разрешения:**

Для получения изображений поверхности скола использовали сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения JSM–7500F фирмы “JEOL” (Япония)

Результаты механических испытаний нанокompозитов:



ξ, %	σ, Мпа				
	Ф5	Ф4	Ф3	Ф2	Ф1
1	1,071	1,275	1,359	0,988	2,021
2	3,304	3,403	4,625	2,65	4,12
3	6,415	6,978	7,714	5,454	6,044
5	10,44	11,12	11,93	10,24	9,232
10	15,064	15,786	16,584	15,178	14,742

Результаты испытаний не облученных нанокompозитов с фуллереновой сажой:

Ф1 – 0,01% масс.

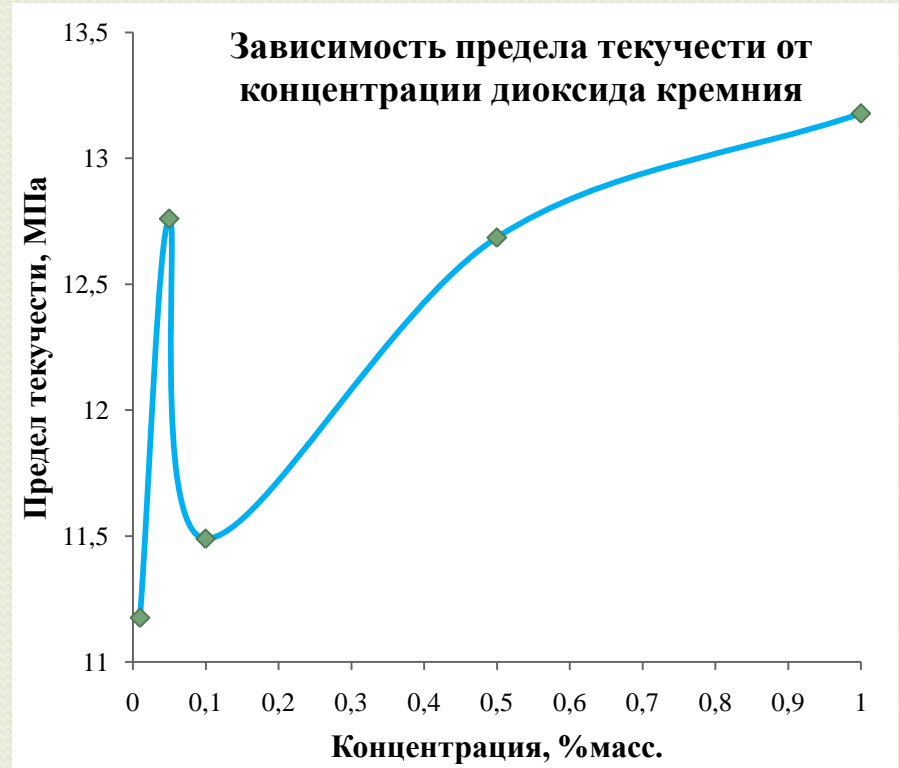
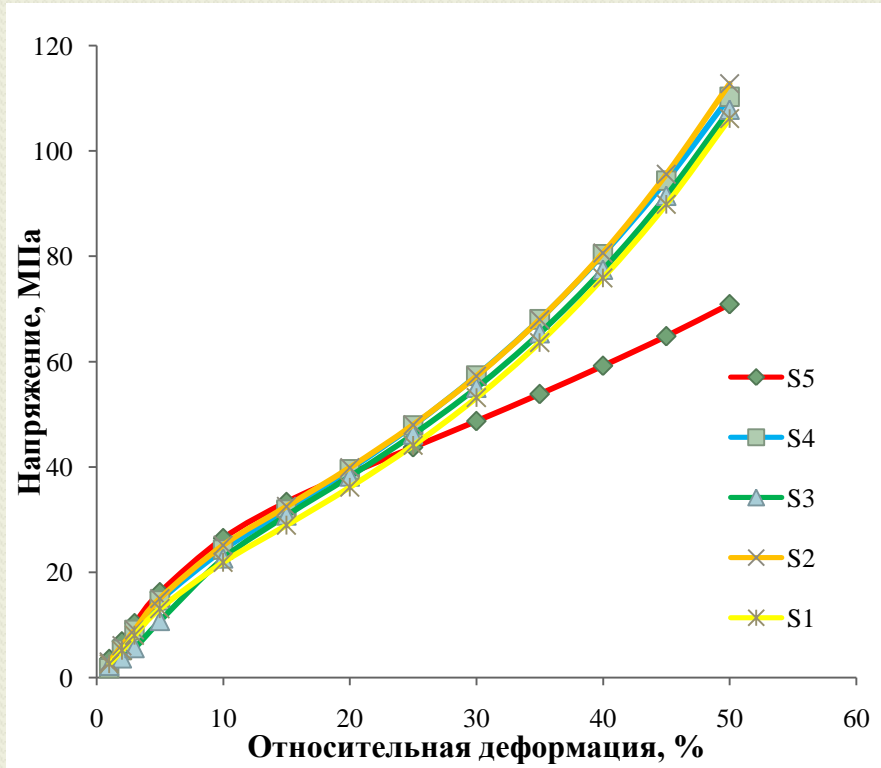
Ф2 – 0,05% масс.

Ф3 – 0,1% масс.

Ф4 – 0,5% масс.

Ф5 – 1% масс.

Результаты механических испытаний нанокомпозитов:



ξ, %	σ, МПа				
	S5	S4	S3	S2	S1
1	1,936	0,982	1,2328	1,6626	1,4365
2	3,788	2,916	2,0192	3,3646	2,8483
3	5,713	5,015	3,1031	5,0311	4,4568
5	8,980	8,1416	5,9662	8,3536	7,2591
10	14,686	13,489	12,564	13,966	12,153

Результаты испытаний не облученных нанокомпозитов с диоксидом кремния:

S1 – 0,01% масс.

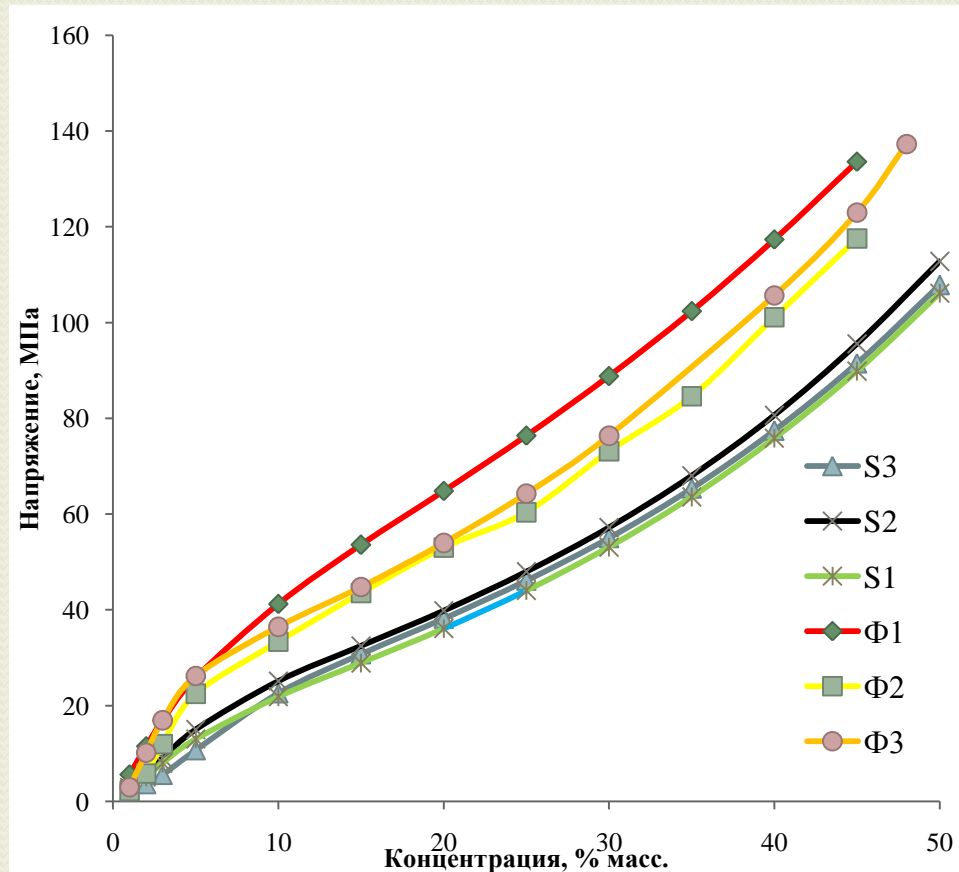
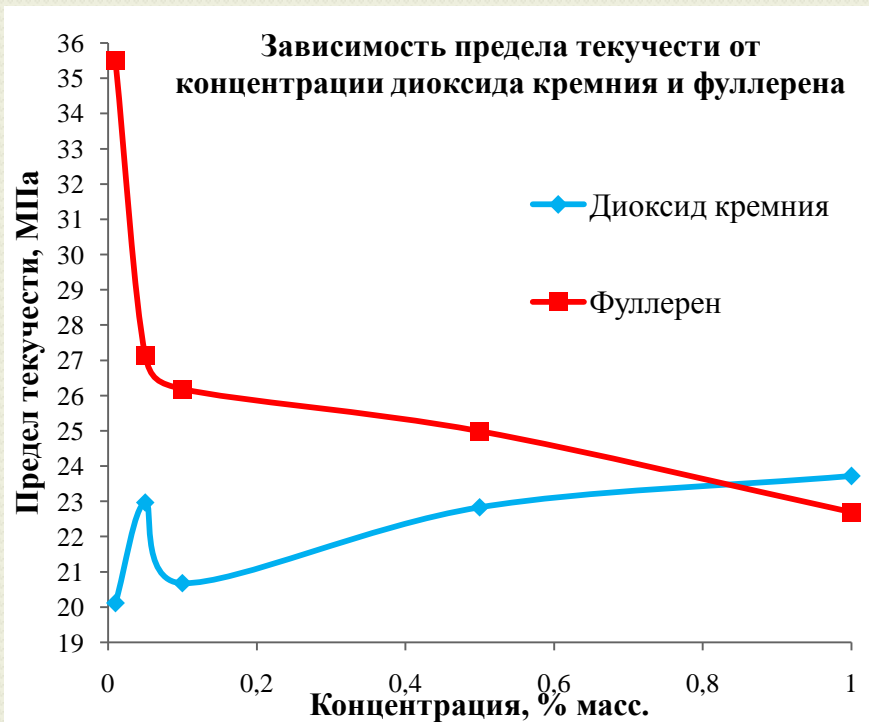
S2 – 0,05% масс.

S3 – 0,1% масс.

S4 – 0,5% масс.

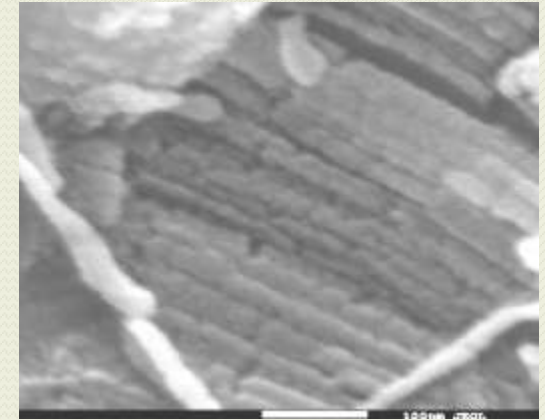
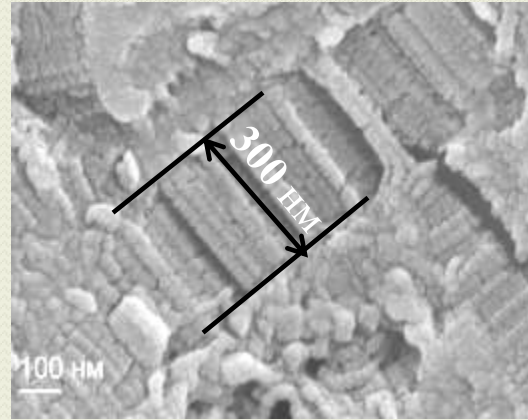
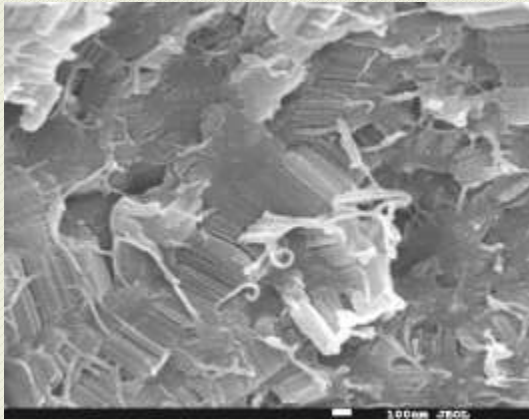
S5 – 1% масс.

Результаты механических испытаний нанокompозитов после облучения дозой 20 кГр:

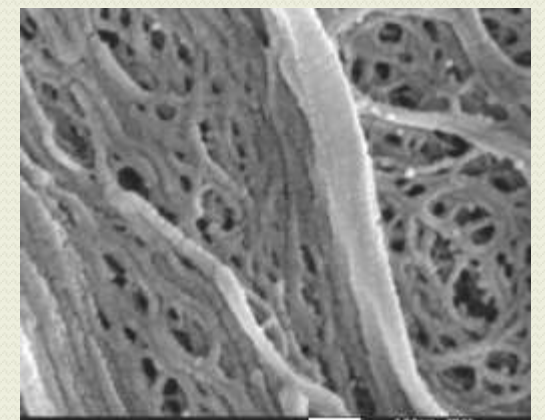
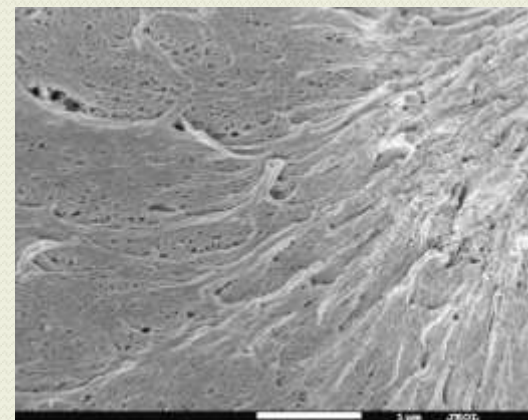
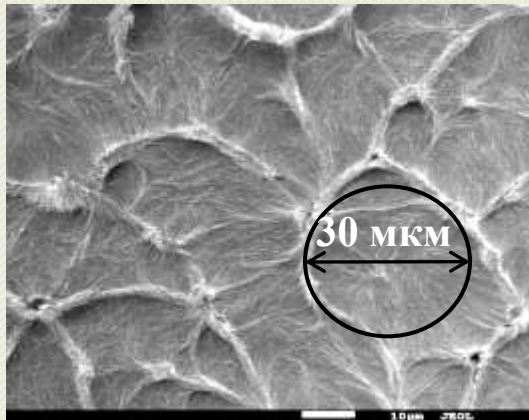


ξ , %	Напряжение при заданной деформации, МПа					
	Ф3	Ф2	Ф1	S1	S2	S3
1	2,9898	2,173	5,658	2,588	2,992	2,219
2	10,175	5,83	11,536	5,126	6,056	3,634
3	16,9708	11,998	16,923	8,022	9,055	5,585
5	26,246	22,528	25,849	13,066	15,036	10,739
10	36,4848	33,391	41,277	21,8754	25,138	22,6152

РЭМ изображения поверхности ПТФЭ до и после облучения в расплаве.

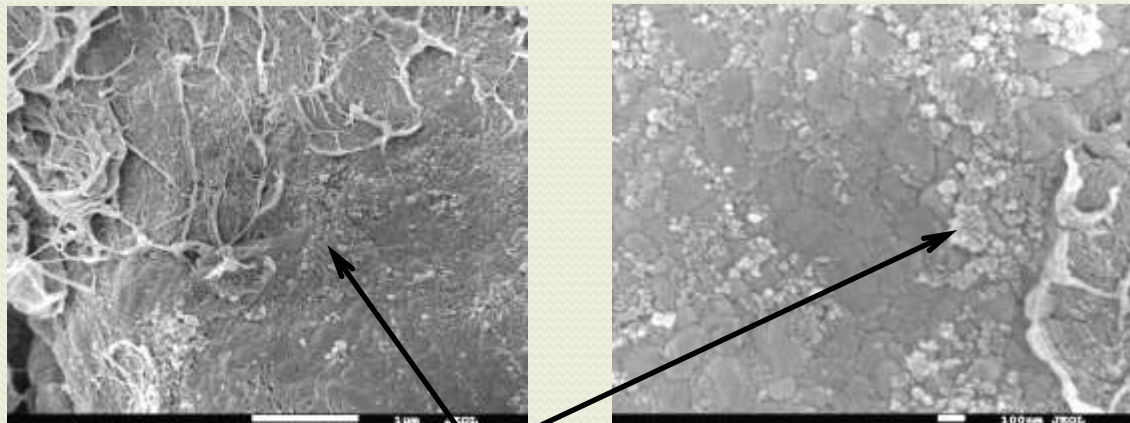


На РЭМ снимках поверхности ПТФЭ после спекания. После спекания ярко выражена ламеллярная структура. Ламели состоят из лент с когерентной упаковкой фибрилл, ориентированных вдоль направления лент. Ленты уложены в полосы, размером до 300 нм. Направление ламелей перпендикулярное полосам.



На РЭМ снимках поверхности облученного ПТФЭ наблюдается полное изменение морфологии микроструктуры полимера. Ламели разрушаются и реорганизуются в сферолиты, состоящие из фибрилл ориентированных радиально. Центром сферолита выступают плотно упакованные фибриллы. Межсферолитная область имеет вид фибриллярной решетки.

РЭМ снимки поверхности спеченных нанокompозитов.

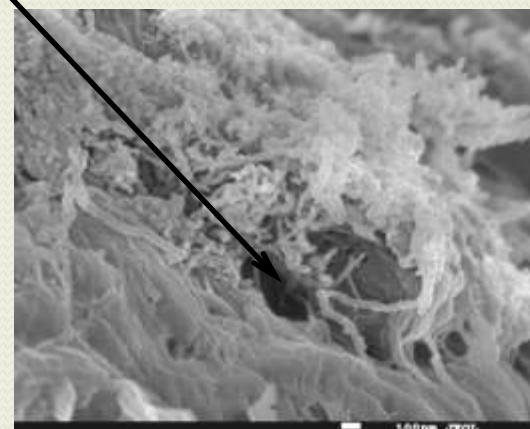
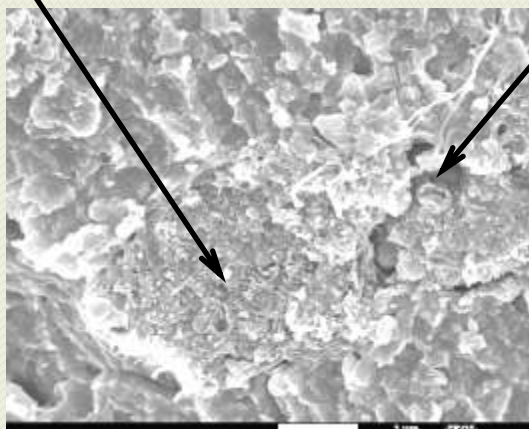


Агломераты кристаллического диоксида кремния на поверхности спеченного нанокompозита

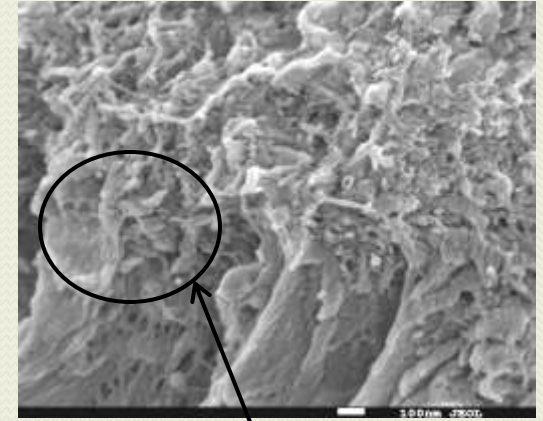
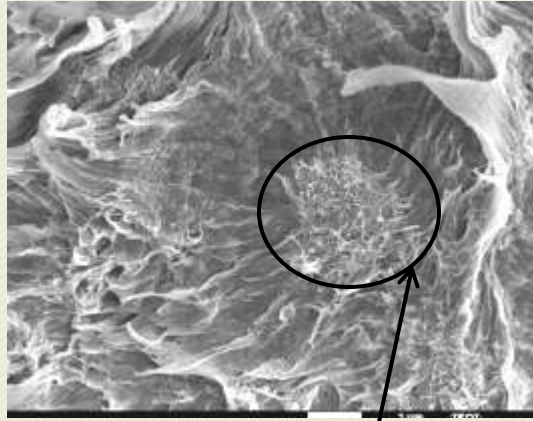
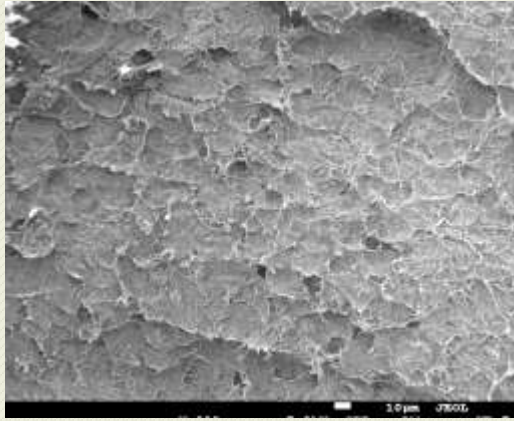
На поверхности нанокompозита различимы области: агломерации наночастиц, плотные области, поры и трещины до 100 нм. Межфазная граница полимер – наночастица не наблюдается, наблюдаются поры и разломы на границе контакта. Низкая адгезия полимера к наночастице.

Агломераты из смеси фуллеренов и наночастиц углерода различной природы в полимере

Отсутствие взаимодействия матрицы полимера с наночастицами, пора - разлом



РЭМ снимки поверхности облученного нанокompозита.

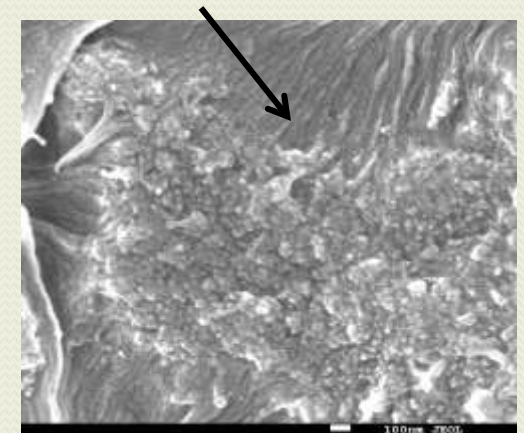
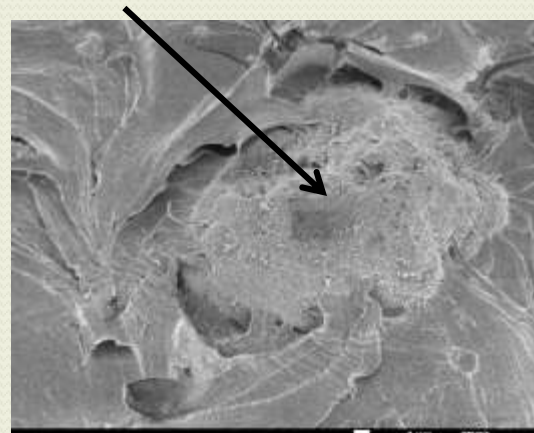
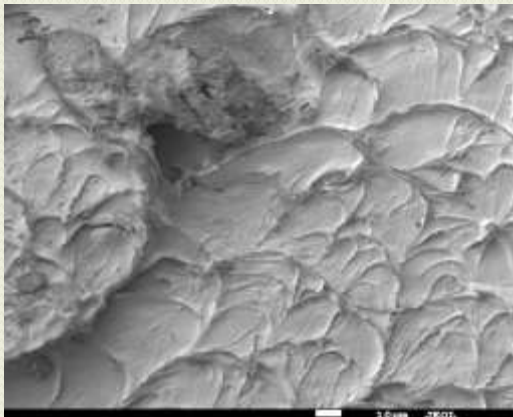


Агломерат фуллеренов в центре сферолита Взаимодействие матрицы ПТФЭ с фуллеренами

Воздействие γ -излучения при температуре плавления кристаллитов приводит к существенному изменению морфологии нанокompозитов. На микроуровне формируются сферолиты, состоящие из радиально ориентированных фибрилл. Центрами таких сферолитов, наряду с обычным ПТФЭ, выступают наночастицы наполнителя или их агломераты. Размер сферолитов в нанокompозите 20 мкм. Так же после облучения в расплаве, наблюдается высокая адгезия полимера к наночастицам. Отчетливо видно полное взаимодействие.

Агломерат диоксида кремния в центре сферолита

Взаимодействие матрицы ПТФЭ с Диоксидом кремния



Выводы:

1. Проведен сравнительный анализ физико-механических характеристик исходного и облученного ПТФЭ с нанокompозитами на его основе. Установлено, что с введением в полимер наночастиц, дальнейшем прессовании и спекании образца наблюдается изменение механических свойств.

Так с увеличением концентрации фуллереновой сажи от 0,05 до 1% наблюдается снижение предела текучести, а 1% масс. концентрация не отличается от исходного ПТФЭ. Однако 0,01% масс. наполненная композиция оказалась близка к распространенным макрокомпозитам.

Для диоксида кремния – аномальная оказалась концентрация 0,05%, однако в сравнении с фуллереном наблюдается рост предела текучести от концентрации

На снимках РЭМ поверхности нанокompозитов до облучения наблюдается отсутствие смачивания частиц нанонаполнителя с полимерной матрицей; наблюдается межфазовое расслоения нанонаполнителя и полимера, как следствие – повышенная пористость.

2. Воздействие γ -излучения при температуре плавления кристаллитов приводит к существенному изменению морфологии нанокompозитов. На микроуровне происходит реорганизация, ламеллярная структура под действием излучения образует сферолиты, состоящие из радиально ориентированных фибрилл. Центрами таких сферолитов, наряду с обычным ПТФЭ, выступают наночастицы наполнителя или их агломераты.

3. Физико-механический анализ образцов после облучения показал, что при поглощенной дозе в 20кГр нанокompозит на основе диоксида кремния существенно увеличивается предел текучести и относительную деформацию образца. Так с увеличением концентрации растет эффект. Однако на концентрации 0,01% наблюдаются завышенные свойства для фуллерена и 0,05% для диоксида кремния. Также как и в необлученном нанокompозите.

Спасибо за внимание!