



***IV ВСЕРОССИЙСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ ПО НАНОМАТЕРИАЛАМ***

НАНО -2011

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

01-04 марта 2011 г.

Москва

ИМЕТ РАН

ВЛИЯНИЕ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОАЛМАЗНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

А.В. ПЕТРОВСКАЯ, А.В. ТЕРЕШЕНКОВ, Н.А. ЧУКОВ, А.П. КОЩЕЕВ,
С.А. ХАТИПОВ

*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
им. Л.Я. Карпова, г. Москва
petrovskaya@cc.nifhi.ac.ru, koscheev@cc.nifhi.ac.ru*

Ультрадисперсные детонационные алмазы (УДА), синтезируемые из взрывчатых веществ, являются перспективным наноматериалом для использования в качестве наполнителей полимеров [1]. Разработанные технологии позволяют производить УДА в промышленных масштабах. Детали технологии синтеза УДА, используемые различными производителями, слабо влияют на средний размер алмазных наночастиц (4-6 нм), однако существенно влияют на химический состав и структуру функционального слоя на поверхности частиц [2].

В работе приведены результаты исследований триботехнических характеристик полимерных композитов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и УДА при использовании УДА, синтезированных в различных условиях.

Использованы коммерчески доступные УДА двух типов (СН-7 и К-2), различающихся как условиями детонационного синтеза, так и технологией химической очистки [2]. Для модификации химии поверхности УДА использована термообработка в вакууме и в присутствии кислорода. Химию поверхности УДА характеризовали методами термодесорбционной масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

Композиты УДА/ПТФЭ готовили по единой технологии, включающей механическое диспергирование порошкообразной смеси ПТФЭ (марка ПН-90) и 2,5 вес.% УДА в мельнице ножевого типа, прессованием смеси с последующим спеканием заготовок на воздухе. Трибологические испытания проводили в кинематической схеме палец-диск ($R_a=0.15$, $HRC=40$) без смазки при нагрузке 5 МПа и скорости скольжения 1 м/с. Степень кристалличности полимерной матрицы определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Установлено, что присутствие УДА приводит к повышению износостойкости ПТФЭ-композита. Однако, этот эффект существенно зависит от типа УДА. Для наполнителей СН-7 и К-2 износ на этапе установившегося трения различается в 6 раз. Обнаружена также зависимость степени кристалличности ПТФЭ от типа использованного УДА-наполнителя.

На основе результатов сравнительного масс-спектрометрического исследования функционального покрова частиц УДА в исходном и модифицированном состоянии установлена наиболее вероятная причина обнаруженного эффекта, связанная с концентрацией и структурой кислородсодержащих поверхностных групп в УДА.

Обсуждаются возможные механизмы влияния состава и структуры функциональных поверхностных групп в УДА на свойства ПТФЭ-композита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках ФЦП (государственный контракт № 02.523.12.3024).

1. В.Ю. Долматов. Российские Нанотехнологии, т. 2, с. 19-37, 2007.

2. А.П. Кощев. Российский Химический Журнал, т. 52, №5, с. 88-96, 2008.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Ж.И. БЕСПАЛОВА, И.Н. ПАНЕНКО, В.А. КЛУШИН

*Южно–Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт), г. Новочеркасск
ilyapanenko@mail.ru*

Существенно повысить эксплуатационные свойства деталей из алюминиевых сплавов возможно путем создания на их поверхности оксидного слоя. Эффективным способом получения такого слоя является метод микродугового оксидирования (МДО), который позволяет формировать на поверхности алюминия и его сплавов покрытия широкого спектра назначения. Весьма перспективными могут быть оксидно – фторопластовые покрытия (Пк), обладающие высокими коррозионными, антифрикционными и износостойкими свойствами.

Целью данной работы является получение МДО – покрытий, обладающих повышенными коррозионно – и износостойкими свойствами. Для получения Пк на поверхности алюминия Д-16 процесс МДО последовательно проводили в трех группах растворов. Они содержали гидроксид и метасиликат натрия в порядке возрастания в них щелочности и концентрации солей. Для нанесения микродугового Пк на сплав Д-16 использовали асимметричный импульсный ток с длительностью пачек импульсов анодных 50 мс, катодных 40 мс и паузами между ними 10 мс, соотношением анодного и катодного токов 1,1:0,9. Общее время оксидирования одного образца 30 мин.

Проведенные исследования показали, что введение в состав разработанного электролита коллоидного графита и суспензии фторопласта приводит к соосаждению данных компонентов электролита с МДО – покрытиями. Факт их соосаждения с оксидными Пк был установлен с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Содержание фтора в Пк составило 16,3 %, а графита 10,6 % (масс). Присутствие этих компонентов в Пк увеличило защитные свойства материала основы в 10 - 15 раз, а сопротивление механическому износу в 3 раза. Размер частиц, заполняющих поры, имеет наноразмеры в интервале 100 – 154 нм. Следовательно, возникает реальная возможность повышения функциональных свойств Пк. На базе оптимального состава электролита и режимов электролиза были также получены Пк, содержащие оксиды марганца, марганецсодержащие твердые оксидные растворы и шпинели. Марганецсодержащие Пк могут быть использованы для очистки газов от оксида углерода или углеводородов, газовых выбросов автомобилей, двигателей внутреннего сгорания, работающих в подземных условиях.

Уже доказано высокая каталитическая активность таких катализаторов в реакции конверсии $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ для Пк, в состав которых входят Mn_2O_3 и Mn_3O_4 . Каталитическая активность композиционных материалов будет зависеть от количества марганца в покрытии и морфологии его поверхности. Катализаторы, полученные на твердой основе методом МДО, обладают более высокоразвитой удельной поверхностью и содержат значительно большее количество марганца (до 25 %), по сравнению с низким содержанием в классических катализаторах (около 5 %). И как показали исследования, коррозионная устойчивость и защитная способность марганецсодержащих Пк особенно высока в щелочных средах. Стойкость основы возрастает более, чем в 10 раз.

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ АНТИФРИКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

А.А.Охлопкова¹, А.Г. Парникова², О.В. Гоголева², А.Л. Федоров²,
С.В. Васильев²

¹*Северо-восточный Федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск*

²*Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Новосибирск
parnikova@inbox.ru¹ oli-gogoleva@mail.ru²*

В настоящее время в качестве материалов для узлов трения широко используются различные полимерные композиционные материалы. Однако к эксплуатационным свойствам таких материалов предъявляется все больше требований. Одним из решений данной проблемы является использование в качестве модификаторов полимерной матрицы нанопорошков, введение которых позволяет улучшить весь комплекс эксплуатационных характеристик материала.

В качестве полимерной матрицы использованы политетрафторэтилен и сверхвысокомолекулярный полиэтилен, как наиболее перспективные материалы для узлов трения, работающие при высоких нагрузках, скоростях трения и низких температурах. В качестве наполнителей использованы различные нанодисперсные модификаторы: шпинель магния, природные цеолиты, оксиды алюминия (средний размер частиц 70-80, 90-100, 9-11 нм соответственно).

Было исследованы различные технологии совмещения компонентов полимерных композиционных материалов (ПКМ), содержащих наномодификаторы, заключающиеся: в предварительной механоактивации нанонаполнителей в планетарной мельнице для повышения их структурной активности по отношению к полимерной матрице; в совместной активации компонентов композита (полимера и наполнителя) для усиления их адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз полимер-наполнитель и равномерного распределения частиц наполнителя в полимерной матрице; в добавлении термодинамически совместимых с полимером пластифицирующих добавок (ультрадисперсный политетрафторэтилен, сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом); в наполнении композитов моторным маслом для снижения коэффициента трения ПКМ за счет эффекта самосмазывания.

Зарегистрировано повышение деформационно-прочностных характеристик на 10-45%, износостойкости в 300-1000 раз, уменьшение коэффициента трения ПКМ. Улучшение эксплуатационных характеристик обусловлено образованием сферолитной структуры композитов при введении наномодификаторов, при этом наночастицы наполнителя служат центрами кристаллизации полимера.

Методами растровой электронной и сканирующей зондовой микроскопии зарегистрировано обогащение поверхности трения ПКМ частицами нанонаполнителей. Повышение износостойкости объясняется тем, что активированные наночастицы наполнителя при изнашивании ПКМ локализуются на поверхности трения, формируя слой, предохраняющий материал от разрушения.

Таким образом, разработаны новые рецептуры и технологии получения нанокompозитов с высокими эксплуатационными характеристиками, существенно расширяющие диапазон их практического применения в герметизирующих системах и триботехнических узлах, как в режиме сухого трения, так и в режиме трения в среде жидких смазок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-98502-р_восток_a)

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ПОЛИМЕР – КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ (УПТФЭ/CdS), ПОКРЫТОГО МАГНИТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ. ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

В.Ю. КУЗНЕЦОВА¹, А.В. МАКАРОВА¹, И.Д. КОСОБУДСКИЙ², С.А. ПОРТНОВ¹

¹*Саратовский Государственный Университет им. Н.Г. Чернышевского*

²*Саратовский Государственный Технический Университет, г.Саратов
vikvikk90@gmail.com*

Разработана методика синтеза композитного материала, содержащего сульфиды d-металлов, стабилизированного на поверхности ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ), формирования упорядоченных покрытий на поверхности твердой подложки. Приведены исследования их морфологии, элементного состава и оптических свойств.

Для гидрофилизации частиц композита на основе УПТФЭ и наночастиц сульфида кадмия их навеску суспензировали в водном растворе полистиролсульфоната натрия (ПСС). Затем на частицы композита наносили наночастицы магнетита. Для предотвращения спонтанной десорбции наночастиц магнетита микрочастицы композита покрывали слоем полистиролсульфоната натрия.

Полученные микрочастицы композита использовали для формирования планарных покрытий.

Выводы:

Полученный композитный материал может быть покрыт оболочкой, содержащей магнитные наночастицы, что позволяет управлять процессом формирования покрытий на его основе при помощи магнитного поля.

Покрытия, получаемые в отсутствие магнитного поля, имеют неупорядоченную структуру.

Покрытия, получаемые в однородном магнитном поле, имеют упорядоченную структуру и содержат частицы, однородные по гранулометрическому составу.

Покрытия, получаемые в неоднородном магнитном поле, имеют объемную морфологию.

Коэффициент поглощения покрытий может варьироваться путем изменения объемной доли CdS.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (грант 04-03-32597а и 06-08-01011а), Российского Фонда поддержки отечественной науки «Поддержка развития научного потенциала Высшей школы» АВЦП.2.1.1./8014. и 2.1.1/575.

ВЛИЯНИЕ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОАЛМАЗНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

А.В. ПЕТРОВСКАЯ, А.В. ТЕРЕШЕНКОВ, Н.А. ЧУКОВ, А.П. КОЩЕЕВ,
С.А. ХАТИПОВ

*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,
г. Москва*

petrovskaya@cc.nifhi.ac.ru, koscheev@cc.nifhi.ac.ru

Ультрадисперсные детонационные алмазы (УДА), синтезируемые из взрывчатых веществ, являются перспективным наноматериалом для использования в качестве наполнителей полимеров [1]. Разработанные технологии позволяют производить УДА в промышленных масштабах. Детали технологии синтеза УДА, используемые различными производителями, слабо влияют на средний размер алмазных наночастиц (4-6 нм), однако существенно влияют на химический состав и структуру функционального слоя на поверхности частиц [2]. В работе приведены результаты исследований триботехнических характеристик полимерных композитов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и УДА при использовании УДА, синтезированных в различных условиях.

Использованы коммерчески доступные УДА двух типов (СН-7 и К-2), различающихся как условиями детонационного синтеза, так и технологией химической очистки [2]. Для модификации химии поверхности УДА использована термообработка в вакууме и в присутствии кислорода. Химию поверхности УДА характеризовали методами термодесорбционной масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

Композиты УДА/ПТФЭ готовили по единой технологии, включающей механическое диспергирование порошкообразной смеси ПТФЭ (марка ПН-90) и 2,5 вес.% УДА в мельнице ножевого типа, прессованием смеси с последующим спеканием заготовок на воздухе. Трибологические испытания проводили в кинематической схеме палец-диск ($R_a=0.15$, $HRC=40$) без смазки при нагрузке 5 МПа и скорости скольжения 1 м/с. Степень кристалличности полимерной матрицы определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Установлено, что присутствие УДА приводит к повышению износостойкости ПТФЭ-композита. Однако, этот эффект существенно зависит от типа УДА. Для наполнителей СН-7 и К-2 износ на этапе установившегося трения различается в 6 раз. Обнаружена также зависимость степени кристалличности ПТФЭ от типа использованного УДА-наполнителя.

На основе результатов сравнительного масс-спектрометрического исследования функционального покрова частиц УДА в исходном и модифицированном состоянии установлена наиболее вероятная причина обнаруженного эффекта, связанная с концентрацией и структурой кислородсодержащих поверхностных групп в УДА.

Обсуждаются возможные механизмы влияния состава и структуры функциональных поверхностных групп в УДА на свойства ПТФЭ-композита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках ФЦП (государственный контракт № 02.523.12.3024).

1. В.Ю. Долматов. Российские Нанотехнологии, т. 2, с. 19-37, 2007.
2. А.П. Кощев. Российский Химический Журнал, т. 52, №5, с. 88-96, 2008.

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

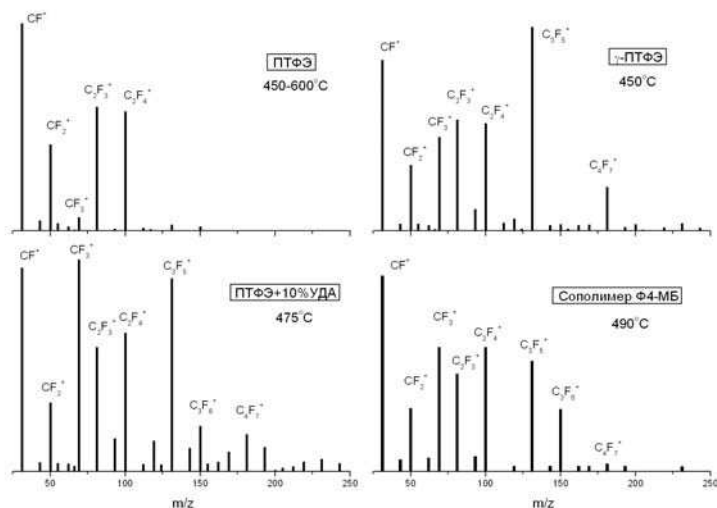
А.П. КОЩЕЕВ, П.В. ГОРОХОВ, А.А. ПЕРОВ, А.В. ТЕРЕШЕНКОВ, С.А. ХАТИПОВ
Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,
г. Москва

koscheev@cc.nifhi.ac.ru, tereshenkov@cc.nifhi.ac.ru

С целью обнаружения возможного влияния наполнителя в виде ультрадисперсных детонационных алмазов (УДА) на свойства полимерной матрицы исследован состав газовых продуктов деструкции УДА/ПТФЭ композита при вакуумном пиролизе.

ПТФЭ-композиты с УДА-наполнителем (0,03-10 вес.%) готовили механическим диспергированием смеси, прессованием и спеканием. Терморазложение образцов при программированном нагреве (5°C/мин) до 700°C в вакууме контролировали с помощью масс-спектрометрии. В качестве модельных фторполимеров с модифицированной структурой цепей (двойные связи, боковые ответвления и др.) использованы образцы сополимера Ф-4МБ и радиационно-модифицированного ПТФЭ. Исследованы также ПТФЭ-композиты с наполнителями микронных размеров (кокс, углеродное волокно и др.).

Для ПТФЭ без УДА основным продуктом терморазложения в интервале 420-620°C является мономер C_2F_4 ($m/z=31, 50, 81, 100$). Для ПТФЭ с наполнителями микронных размеров характеристики терморазложения не отличались от чистого ПТФЭ. Для УДА/ПТФЭ композитов в масс-спектрах наблюдались «тяжелые» ионные фрагменты C_3F_5 , C_3F_6 , C_4F_7 и др., преобладающие при пониженных температурах и отсутствующие в чистом ПТФЭ (см. рисунок).



Аналогичный эффект наблюдался и для сополимера и радиационно-модифицированного ПТФЭ. Обнаруженное сходство между характеристиками терморазложения УДА/ПТФЭ композита и ПТФЭ с модифицированной структурой полимерных цепей свидетельствует о возможном химическом взаимодействии между нанонаполнителем и полимерной матрицей ПТФЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках ФЦП (государственный контракт № 02.523.12.3024).