

УДК 541(13+64):546(28+621)

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© 2022 г. Н. П. Гладкина^{а,*}, С. А. Слепцова^а,
В. И. Федосеева^{а,б}, А. А. Дьяконов^а

^аСеверо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова Институт естественных наук
677000 Якутск, ул. Белинского, 58, Россия

^бИнститут мерзлотоведения им. П.И. Мельникова Сибирского отделения Российской академии наук
677000 Якутск, ул. Мерзлотная, 36, Россия

*e-mail: Lan41453@gmail.com

Поступила в редакцию 05.10.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Исучено влияние катионов алюминия, адсорбированных на поверхности диоксида кремния SiO_2 , на физико-механические свойства и структуру полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена. Установлено, что обработка диоксида кремния раствором хлорида алюминия с концентрацией от 10^{-4} до 10^{-1} моль/л усиливает деформационно-прочностные характеристики композита по сравнению с таковыми у композита, содержащего такое же количество исходного диоксида кремния. С увеличением концентрации раствора AlCl_3 растет и концентрация адсорбированных ионов алюминия на поверхности наполнителя, вследствие чего уменьшаются плотность и прочность при растяжении композита, но повышается относительное удлинение при разрыве. С помощью сканирующей электронной микроскопии показано, что катионы алюминия, адсорбированные на поверхности диоксида кремния, приводят к формированию более упорядоченной надмолекулярной структуры композиционного материала на основе политетрафторэтилена. Даже небольшая концентрация катионов алюминия существенно меняет структуру композита и улучшает его эксплуатационные свойства по сравнению с образцами, наполненными диоксидом кремния с необработанной поверхностью.

DOI: 10.31857/S2308112022030075

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время использование слоистых силикатов в качестве нанонаполнителей в полимерной матрице представляет особый интерес. Полученные с их применением материалы значительно выделяются по своим свойствам [1–3]. Механизм влияния слоистых силикатов на свойства полимеров основан на способности макромолекул встраиваться в межпакетное пространство слоистых силикатов. Известные методы, стимулирующие такую интеркаляцию, не применимы к политетрафторэтилену, что связано с его составом, особой структурой и неспособностью переходить в расплав. Однако исследования по разработке триботехнических материалов на основе ПТФЭ, показывают, что введение в полимер природных слоистых силикатов, например вермикулита, каолинита, серпентинита или бентонита, способствует существенному (в 900–1500

раз) повышению износостойкости материала в зависимости от условий трения [4–7]. Такое влияние слоистых силикатов на ПТФЭ требует более глубокого изучения механизмов формирования композиционных материалов с участием слоистых силикатов и изменений в структуре материала в ходе трения.

Известно, что слоистые силикаты, в частности алюмогидроксисиликаты, различаются содержанием оксидов [8]. В них преобладают оксиды кремния SiO_2 и алюминия Al_2O_3 . Многие авторы [9–11] рассматривали индивидуальное влияние этих оксидов на свойства и структуру полимерных композиционных материалов. Согласно классификации Льюиса, катион алюминия является кислотой, а значит, он образует прочные комплексы с ионами фтора [12]. Можно предположить, что оксид алюминия будет демонстрировать заметное сродство к атомам фтора, входя-

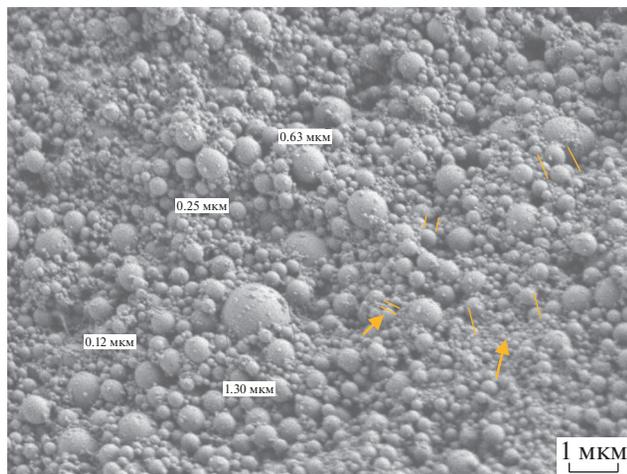


Рис. 1. Внешний вид исходного порошка диоксида кремния при увеличении 10000.

щим в состав макромолекул ПТФЭ. Видимо, поэтому полимерные материалы с оксидом алюминия имеют более высокие эксплуатационные характеристики, чем материалы, содержащие оксид кремния [13, 14]. Следует отметить, что нанодисперсный оксид алюминия как наполнитель ПТФЭ также вызывает в последние годы повышенное внимание трибологов в связи с его чрезвычайно сильным влиянием на триботехнические свойства ПТФЭ. Авторы работ [15–19] указывают на резкое повышение износостойкости ПТФЭ при введении наночастиц Al_2O_3 .

Способность алюминия связывать атомы фтора [20] широко используется в практических целях. Например, определение алюминия титрованием по методу Соколова и очистка воды с ионами фтора, сводятся к образованию устойчивого нейтрального комплексного соединения криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ [21–24]. Для взрывного разрушения преград, содержащих алюминий, в качестве ударников применяются материалы и композиции на основе ПТФЭ. Рентгенофазовый анализ химического состава черного налета, образующегося на поверхности преград, продемонстрировал частицы, представляющие собой смесь металлического алюминия, сажи и фторида алюминия AlF_3 . Известно, что микрокапсулирование частиц алюминия фторсодержащими полимерами является одним из наиболее эффективных способов повышения реакционной способности и увеличения скорости распространения фронта пламени в аэрозвесах алюминия [25].

В работе [7] показано, что катионы металлов (чаще всего, алюминия и магния), входящие в состав октаэдрических сеток слоистых силикатов и высвобождающиеся в результате механоактивации [26], становятся активными участниками трибохимических реакций. Предполагается, что

участие таких катионов в трибохимических процессах и является одним из факторов значительного повышения износостойкости композитов на основе ПТФЭ. Но при введении в полимер слоистых силикатов сложного состава весьма затруднительно связывать их благоприятное воздействие на полимерную матрицу с наличием в них того или иного соединения или элемента.

Цель данной работы – исследование влияния катионов алюминия на свойства и структуру ПТФЭ для дальнейшего создания модельной системы, объясняющей поведение слоистых силикатов в матрице полимерного композиционного материала. При этом нанонаполнителем выступал оксид кремния, способный адсорбировать катионы металлов после его обработки растворами хлорида алюминия. Адсорбция катионов из водных растворов обусловлена наличием на поверхности оксида кремния отрицательного заряда [27]. Влияние адсорбированных на поверхности диоксида кремния ионов алюминия на свойства модельного наполнителя к полимерной матрице ПТФЭ изучается через структуру и физико-механические свойства полученных композиционных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы выбрали политетрафторэтилен марки “ПН-90” (Акционерное общество “Галоплимер”, Россия) со средним размером частиц 46–132 мкм и плотностью 2.18 г/см³. Данный полимер обладает низким коэффициентом трения, широким интервалом рабочей температуры и инертностью по отношению ко многим агрессивным средам. Вместе с тем ненаполненный ПТФЭ имеет низкую износостойкость и высокую деформируемость даже при небольших нагрузках (ГОСТ 10007-80. Фторопласт-4).

Наполнителем служил диоксид кремния (“Emfutur Technologies”, Испания), который представляет собой порошок белого цвета со средним размером частиц ~26 нм, удельной поверхностью 200 м²/г и насыпной плотностью 0.048 г/см³ (рис. 1). Для предварительной обработки диоксида кремния с целью адсорбции на его поверхности ионов алюминия использовали растворы хлорида алюминия с концентрацией от 10⁻⁴ до 10⁻¹ моль/л.

Для модификации поверхности диоксида кремния навески SiO_2 массой 1 г смачивали 5 мл заранее приготовленных водных растворов AlCl_3 . Далее образцы высушивали в сушильном шкафу “ES-4610” в течение 6 ч при температуре 105°C для удаления влаги и хлороводорода. Последний может образоваться при гидролизе хлорида алюминия по реакции $\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{HCl} \uparrow$

Таблица 1. Физико-механические характеристики ПТФЭ и композита на его основе с 2 мас. % SiO₂

Образец, №	Материал	[AlCl ₃], моль/л	$\sigma_{рм}$, МПа	$\epsilon_{рр}$, %	ρ , г/см ³
1	ПТФЭ	0	18 ± 2	310 ± 20	2.18
2	ПТФЭ + SiO ₂	0	12 ± 2	299 ± 20	2.17
3	ПТФЭ + SiO ₂	10 ⁻⁴	19 ± 2	312 ± 20	2.13
4	ПТФЭ + SiO ₂	10 ⁻³	18 ± 2	342 ± 20	2.12
5	ПТФЭ + SiO ₂	10 ⁻²	17 ± 2	381 ± 20	2.11
6	ПТФЭ + SiO ₂	10 ⁻¹	16 ± 2	416 ± 20	2.09

Примечание. $\sigma_{рм}$ – Прочность при растяжении, $\epsilon_{рр}$ – относительное удлинение при разрыве, ρ – плотность.

в объеме раствора, а также на гидроксированной в водной среде поверхности оксида кремния.

Наполнитель сушили до достижения образцом постоянной массы, контролируя изменение массы образца на аналитических весах. Высушенный наполнитель измельчали вручную пестиком в керамической ступке. Такой способ измельчения необходим для исключения влияния высокоэнергетической диспергирующей установки на состояние поверхности обработанного наполнителя. После измельчения средний размер частиц, определенный на универсальном оптическом микроскопе “BX-41” (“Olympus”, Япония), составлял ~18.5 мкм.

Образцы для исследования готовили стандартным методом, включающим сухое смешение наполнителя с полимером в лопастном смесителе со скоростью 1200 об/мин, холодное прессование при удельной нагрузке 50 МПа и последующее спекание в муфельной печи “SNOL 180/400” (“SNOL”, Литва) при 375 ± 5°C. Содержание наполнителя в композитах было одинаковым и составляло 2 мас.%. Провели пять параллельных испытаний каждого композита.

Предел прочности и относительное удлинение при разрыве определяли согласно ГОСТ 11262-2017 на универсальной испытательной машине “Autograf AGS-J” (“Shimadzu”, Япония). Плотность образцов измеряли гидростатическим взвешиванием согласно ГОСТ 15139-69 на лабораторных электронных весах “HJ-620CE” (“Shinko Denshi”, Япония), рабочей жидкостью служила дистиллированная вода. Низкотемпературные сколы композитов, элементный состав наполнителей, и распределение диоксида кремния в ПТФЭ исследовали на сканирующем электронном микроскопе “JSM-7800F” (“JEOL”, Япония) с приставкой “Oxford Instruments” для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Элементный состав образцов определяли с помощью системы “Standard Aztec Energy/X-Max” 20 с базовым безазотным детектором “Oxford Instruments” с точ-

ностью 0.1 мас.%. Сколы композитов для изучения надмолекулярной структуры получали разрушением образцов в среде жидкого азота с температурой –196°C. Элементный состав в каждом образце устанавливали в трех произвольных точках, результаты измерений усредняли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены физико-механические характеристики ПТФЭ и полимерного композита на его основе в зависимости от концентрации раствора AlCl₃, примененного для обработки наполнителя. Так, добавление исходного диоксида кремния приводит к снижению деформационно-прочностных характеристик ПТФЭ. Напротив, обработка поверхности диоксида кремния раствором AlCl₃ даже с низкой концентрацией (10⁻⁴ моль/л) способствует повышению физико-механических характеристик ПТФЭ.

Значения плотности у исходного ПТФЭ и у полимера, наполненного необработанным диоксидом кремния, практически не различаются. Плотность у образцов 3–6 ниже, чем у образцов 1 и 2 (табл. 1). Плотность у композита с обработанным наполнителем понижается с увеличением концентрации хлорида алюминия. При повышении концентрации раствора хлорида алюминия увеличивается также относительное удлинение композита. Максимальное значение относительного удлинения наблюдается у образца 6, у которого концентрация хлорида алюминия при обработке диоксида кремния была наибольшей. Можно предположить, что увеличение концентрации катионов алюминия в растворе приводит к повышению количества адсорбированных ионов металла на поверхности диоксида кремния, что, по видимому, способствует некоторой агломерации частиц диоксида кремния, притягивающихся к друг к другу за счет координационной способности ионов Al³⁺. Напротив, ионы алюминия, адсорбированные на поверхности наполнителя

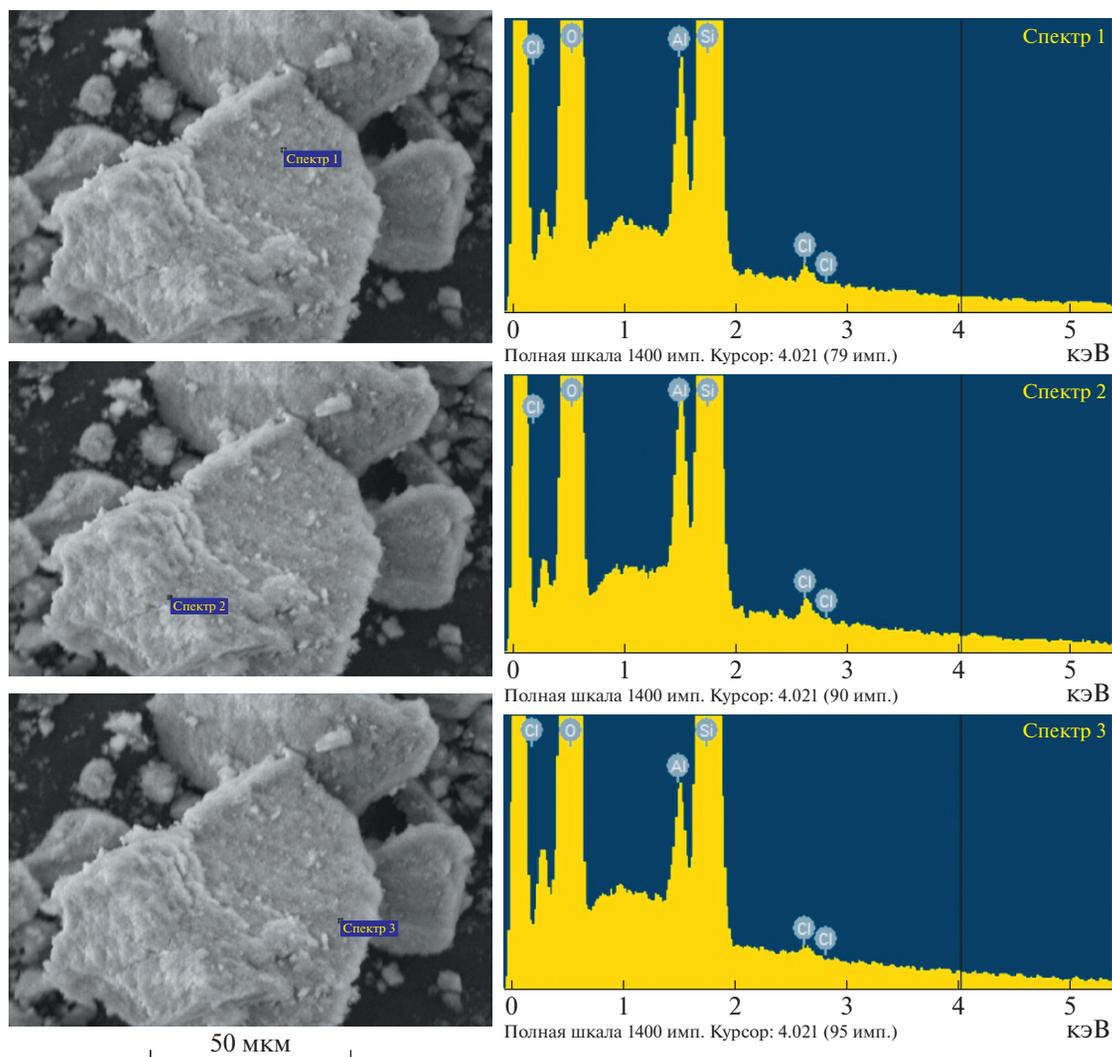


Рис. 2. Рентгеновские спектры для элементного анализа поверхности SiO_2 , модифицированного 10^{-1} моль/л раствором AlCl_3 , в трех разных точках.

(табл. 2), взаимодействуя с макромолекулами ПТФЭ, ограничивают подвижность полимерных цепей и тем самым препятствуют образованию плотно упакованной структуры [28]. Формирование разрыхленных областей с низкой плотностью,

Таблица 2. Результаты элементного анализа SiO_2 до и после обработки растворами AlCl_3

[AlCl_3], моль/л	Содержание элемента, ат.%				Соотношение Al : Cl
	Si	O	Al	Cl	
0	24.63	74.33	—	—	—
10^{-4}	23.95	74.90	0.04	0.02	2 : 1
10^{-3}	26.71	73.31	0.06	0.03	2 : 1
10^{-2}	26.75	73.08	0.13	0.05	3 : 1
10^{-1}	24.98	74.04	0.88	0.15	6 : 1

очевидно, и приводит к снижению прочности композита. Кроме того, частицы диоксида кремния в агломератах слабо связаны между собой и могут быть своего рода пластификатором, который облегчает проскальзывание макромолекул полимера, что в итоге приводит к повышению относительного удлинения композита.

Наличие ионов алюминия на поверхности SiO_2 после обработки растворами хлорида алюминия подтверждается данными по определению элементного состава с помощью энергодисперсионной приставки сканирующего электронного микроскопа. Рентгеновские спектры для элементного анализа поверхности каждого образца диоксида кремния до и после модификации растворами хлорида алюминия были получены в трех разных точках каждого образца (рис. 2). В табл. 2 приведены усредненные значения содержания отдельных элементов в каждом из образцов.

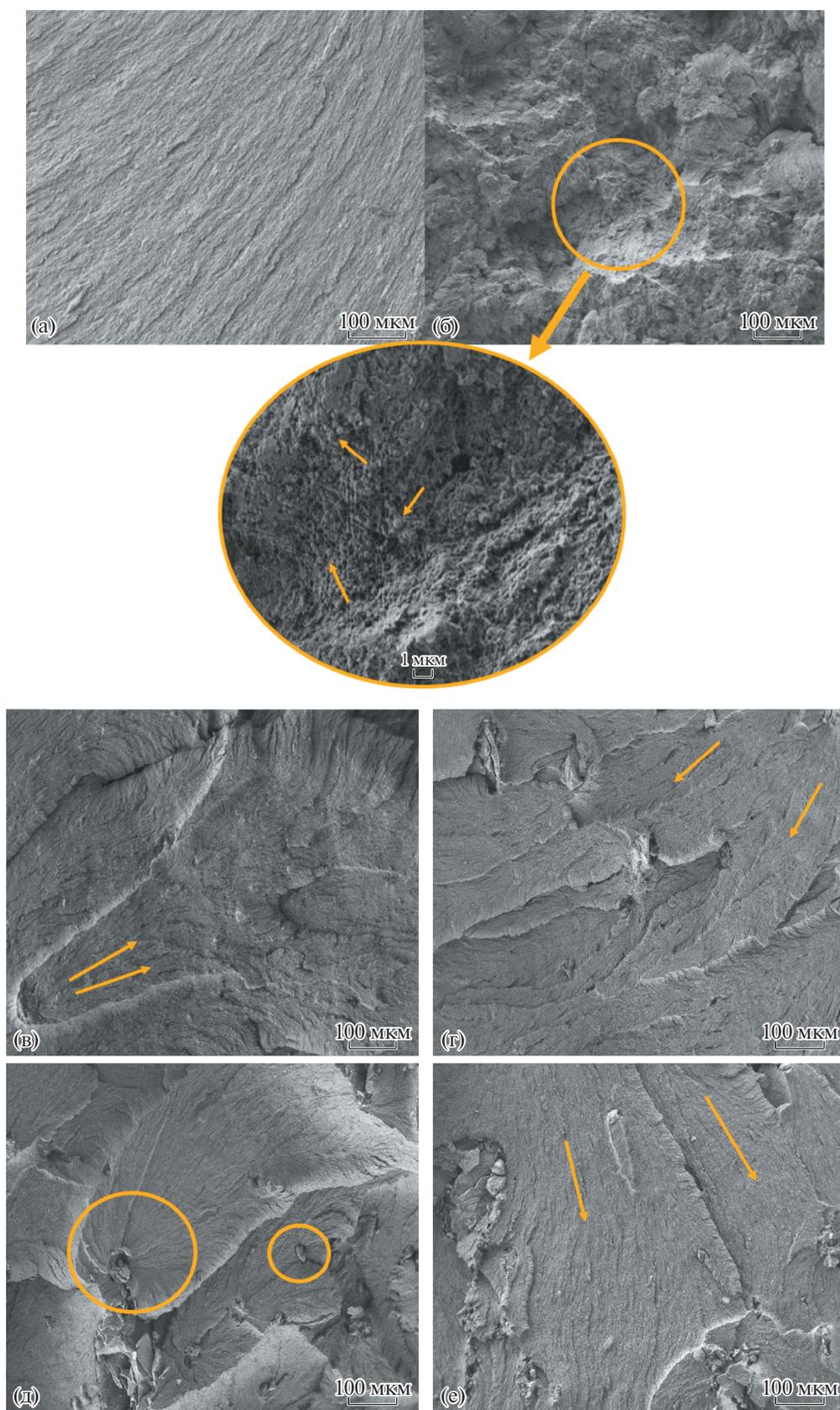


Рис. 3. Микрофотографии надмолекулярной структуры исходного ПТФЭ (а) и композитов на его основе, содержащих 2 мас. % SiO₂ в исходном состоянии (б) и после обработки раствором AlCl₃ (в–е). [AlCl₃] = 10⁻⁴ (в), 10⁻³ (г), 10⁻² (д) и 10⁻¹ моль/л (е). Увеличение 150 (а–е) и 5000 (фрагмент б).

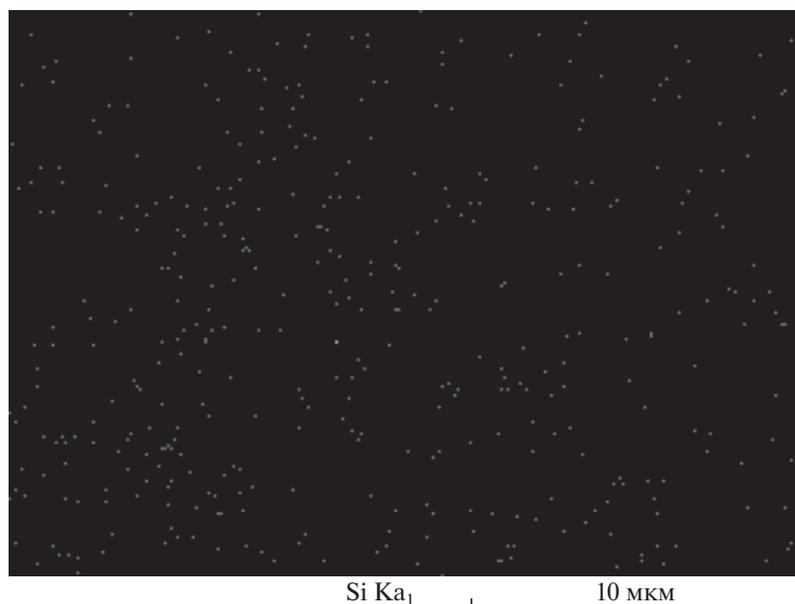


Рис. 4. Распределение диоксида кремния в ПТФЭ по данным энергодисперсионного микроанализа по атому кремния.

Как видно из табл. 2, с повышением концентрации раствора $AlCl_3$, использованного для обработки наполнителя, возрастает концентрация ионов алюминия, адсорбированных на поверхности SiO_2 , что соответствует обычным закономерностям адсорбции. Соотношение содержания атомов алюминия и хлора, составляющее 1 : 3 в исходной молекуле $AlCl_3$, в высушенных после обработки образцах существенно выше. Это является результатом гидролиза хлорида алюминия на гидроксированной поверхности оксида кремния при адсорбции и образованием хлороводорода в присутствии воды [29], который улетучивается в процессе сушки образцов. Его остаточное количество во всех образцах достаточно близко, что, по-видимому, соответствует термодинамическим условиям процесса сушки.

Анализ электронных микрофотографий низкотемпературных сколов образцов (рис. 3) позволяет лучше понять влияние наполнителя на надмолекулярную структуру полимерной матрицы. Надмолекулярная структура ненаполненного ПТФЭ характеризуется [30, 31] как “ленточная”, состоящая из протяженных ламеллярных образований с кристаллической структурой (рис. 3а).

На рис. 3б–3е видно, что при введении наполнителя в полимер его надмолекулярная структура существенно меняется. Кроме того, характер надмолекулярного образования зависит от вида наполнителя. Так, при введении необработанного тонкодисперсного диоксида кремния структура композита отличается неупорядоченностью, а плоскость скола характеризуется значительной неровностью (рис. 3б). Увеличенный фрагмент

фотографии рис. 3б демонстрирует, что частицы диоксида кремния имеют сферическую форму (показано стрелками), не агломерированы и не покрыты нитями макромолекул ПТФЭ, т.е. находятся в свободном состоянии. Из работ [28, 32] известно, что если наполнитель способствует структурообразованию, а именно является структурно активным, то надмолекулярная структура полимера будет сферолитной, причем размер, форма, степень упорядоченности и упаковка сферолитов будут зависеть от природы, размера, формы и способности наполнителя к межфазному взаимодействию, т.е. сродства наполнителя к полимерной матрице. Таким образом, характер надмолекулярной структуры композита, содержащего нанодисперсный диоксид кремния, достаточно равномерно распределенный в матрице (рис. 4), можно объяснить структурной неактивностью диоксида кремния, причиной которой можно назвать его слабое химическое сродство к ПТФЭ.

Низкодисперсные структурноактивные наполнители, у которых размер частиц велик по сравнению с диаметром ядра сферолитов, как правило, не могут быть центрами сферолитов. В этом случае влияние на зародышеобразование оказывает сама поверхность частиц. Кроме того, форма частиц, в особенности если она неправильная, влияет на формирование разных морфологических типов сферолитных структур [28]. Как видно на рис. 3в–3е, образцы с обработанным наполнителем характеризуются более упорядоченной надмолекулярной структурой, в которой прослеживается ориентированное состояние ламелей (показано стрелками) с хорошо выраженными

границами вследствие формирования сферолито-подобных образований. На рис. 3д четко видно, что, частицы обработанного диоксида кремния служат центрами формирования “сферолитных” структур (показано окружностью) в матрице ПТФЭ. Следовательно, более мелкие частицы обработанного диоксида кремния способны стать центрами кристаллизации ПТФЭ за счет воздействия адсорбированных на поверхности диоксида кремния катионов алюминия. Таким образом, адсорбция даже небольшого количества катионов алюминия способствует повышению структурной активности диоксида кремния, что приводит к улучшению деформационно-прочностных характеристик материала по сравнению с композитом, содержащим необработанный нанодисперсный диоксид кремния [33, 34].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе сделан первый шаг к созданию модельной системы для изучения влияния катионов алюминия, входящих в состав слоистых силикатов, на структуру и свойства ПТФЭ. Удачно воспроизведен эксперимент по адсорбции катионов алюминия на поверхности диоксида кремния. Установлено, что количество адсорбированных ионов алюминия на поверхности наполнителя зависит от концентрации его раствора.

Отмечено снижение деформационно-прочностных характеристик материала при введении в ПТФЭ наноразмерного диоксида кремния, а также разупорядоченность и хаотичность надмолекулярной структуры композита. Обработка диоксида кремния даже сильно разбавленным раствором хлорида алюминия приводит к заметной трансформации структуры композита — его надмолекулярная структура выглядит более организованной, наблюдаются сферолито-подобные структуры, а также сферолиты, в которых более мелкие частицы обработанного диоксида кремния становятся центрами кристаллизации. Показано, что повышение структурной активности диоксида кремния по отношению к ПТФЭ обусловлено влиянием ионов алюминия, адсорбированных на поверхности SiO₂. Композит с такой структурой отличается повышенными деформационно-прочностными характеристиками. Прослеживается существование оптимальной концентрации раствора хлорида алюминия, выше которой модифицирующая способность диоксида кремния по отношению к ПТФЭ снижается.

Статья подготовлена в рамках реализации государственного задания на выполнение научных исследований лабораториями под руководством молодых, перспективных исследователей в рамках реализации национального проекта “Наука и университеты” № 121112400007-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Песецкий С.С., Богданович С.П., Мышкин Н.К. // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1. № 1. С. 7.
2. Jia Z.-N., Yang Y.-L., Chen J.-J., Yu X.-J. // Wear. 2010. V. 268. № 7–8. P. 996.
3. Ma W., Wang X., Zhang J. // Polym. Phys. 2010. V. 48. № 20. P. 2154.
4. Слепцова С.А., Кириллина Ю.В. // Вестн. Северо-Восточного федерального ун-та им. М.К. Аммосова. 2013. Т. 10. № 2. С. 18.
5. Kirillina Yu.V., Lazareva N.N., Sleptsova S.A., Okhlopko A.A. // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 1. P. 95.
6. Макаров М.М., Слепцова С.А., Москвитина Л.В., Капитонова Ю.В. // Вестн. Северо-Восточного федерального ун-та им. М.К. Аммосова. 2016. № 2 (52). С. 76.
7. Слепцова С.А., Лазарева Н.Н., Федосеева В.И., Капитонова Ю.В., Охлопкова А.А. // Трение и износ. 2018. Т. 6. № 6. С. 604.
8. Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золотарёв А.А. Общая минералогия. М.: Академия, 2008.
9. Машков Ю.К., Рубан А.С., Шилько С.В. // Актуальные проблемы современной науки: материалы VI Региональной научно-практической конференции (с международным участием). Омск. 2017. С. 30.
10. Егоров В.М., Якушев П.Н., Арсентьев М.А., Смолянский А.С. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 7. С. 1386.
11. Чемисенко О.В. Дис. ... канд. техн. наук. Омск: Омский гос. технич. ун-т, 2018.
12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979.
13. Burris D.L., Sawyer W.G. // Wear. 2006. V. 260. № 7–8. P. 915.
14. McElwain S.E. // Tribology Transactions. 2008. V. 51. № 3. P. 247.
15. Burris D.L., Sawyer W.G. // Tribology Transactions. 2005. V. 48. № 2. P. 147.
16. Dhas D.J.-C. // Int. J. Comp. Mater. 2017. V. 7. № 4. P. 115.
17. Sawyer W.G., Freudenberg K.D., Bhimaraj P., Schadler L.S. // Wear. 2003. V. 254. № 5–6. P. 573.
18. Xiang D., Li K., Shu W., Xu Z. // J. Reinforced Plast. Comp. 2007. V. 26. № 3. P. 331.
19. Harris K.L., Sawyer W.G., Pitenis A.A., Krick B.A., Blackman G.S., Kasprzak D.J., Junk C.P. // Macromolecules. 2015. V. 48. № 11. P. 3739.
20. Meites L. // J. Chem. Educat. 1963. V. 40. № 10. P. 560.
21. Teutli-Sequeira A., Solache-Ríos M., Balderas-Hernández P. // Water, Air, Soil Pollution. 2012. V. 223. P. 319.
22. Ayanda O.S., Adekola F.A. // J. Minerals Mater. Characterization Eng. 2011. V. 10. № 3. P. 245.
23. Матвеевич В.А. Дис. ... канд. хим. наук. Кишинев: АН Молдавской ССР, 1984.
24. Уильямс У.Дж. Определение анионов. М.: Химия, 1982. 624.
25. Физика взрыва / Под общ. ред. Л.П. Орленко. М.: Физматлит, 2004. Т. 2.

26. *Лантева Е.С., Юсупов Т.С., Бергер А.С.* Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации. Новосибирск: Наука, 1981.
27. *Нечаев Е.А.* Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. Харьков: Выща школа, 1989.
28. *Липатов Ю.С.* Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977.
29. *Лидин Р.А., Молочко М.А., Андреева Л.Л.* Справочник по неорганической химии / Под ред. Р.А. Лидина. М.: Химия, 2000.
30. *Лазар М., Радо Р., Климан Н.* Фторопласты. М.: Энергия, 1965.
31. *Уолл Л.А.* Фторполимеры / Под ред. И.Л. Кнунянца и В.А. Пономаренко. М.: Мир, 1975.
32. *Соломко В.П.* Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наукова думка, 1980.
33. *Парникова А.Г., Охлопкова А.А.* // Вестн. Северо-Восточного федерального ун-та им. М.К. Аммосова. 2010. Т. 7. № 4. С. 47.
34. *Аргунова А.Г., Петрова П.Н., Охлопкова А.А.* // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2016. № 3. С. 55.