

УДК 621.763.678.019.34

Морфология и триботехнические свойства радиационных модификаций полимерных нанокомпозитов на основе высокомолекулярного политетрафторэтилена и углеродных нанотрубок

Н.В. Садовская¹, Ю.Э. Сахно², Е.М. Конова¹, С.Т. Сичкова², Т.В. Сахно², С.А. Хатипов¹

¹НИФХИ им. Л.Я. Карпова

стр. 6, 3-1/12, пер. Обуха, Москва, 105064, Россия

²Полтавский университет экономики и торговли

3, ул. Коваля, Полтава, 36014, Украина

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) высокого разрешения установлено, что радиационное модифицирование приводит к радикальному изменению морфологии и снижению интенсивности линейного износа нанокомпозитов политетрафторэтилен (ПТФЭ) с углеродными нанотрубками (УНТ). В исходных образцах морфология характеризуется пористостью, наличием поликристаллических фибриллярных ламелей, адгезия наполнителя с матрицей невысока. Облучение при температуре выше точки плавления приводит к образованию сферолитов, существенному снижению пористости, адгезия наполнителя с матрицей возрастает. Интенсивность линейного износа для всех композиций ПТФЭ с содержанием 1,0; 2,5 и 5,0 % УНТ уменьшается в $\sim 4 \cdot 10^3$; $2,5 \cdot 10^3$ и $3,5 \cdot 10^2$ раз от исходного значения соответственно.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, радиационная модификация, РЭМ, композит, углеродная нанотрубка, морфология.

Использование в качестве армирующих наполнителей полимерных матриц углеродных нанотрубок (УНТ) считается одним из наиболее перспективных направлений их применения после открытия в 1991 году [1].

Механические свойства полимерных композитов существенно улучшаются при использовании различных армирующих веществ, с помощью которых можно улучшить антифрикционные, прочностные, упругие и электрические свойства, повышать ударную вязкость композитов. Нанокомпозиты на основе высокомолекулярного политетрафторэтилена (ПТФЭ) и УНТ занимают лидирующие позиции в этой области, причем в последнее время возрос интерес к радиационным модификациям этих материалов.

Число публикаций, посвященных получению и исследованию композиционных материалов, содержащих те или иные количества нанотрубок, довольно велико [2–4]. Использовались как полимеры, так и нанотрубки различного типа, а также те и другие отличающиеся своими исходными характеристиками, степенью очистки и концентрацией нанотрубок, вводимых в полимер, характером исследования, выполняемого с полученным композиционным материалом.

В структуре нанотрубок содержатся двойные

углеродные связи, по которым к ним присоединяются различные радикалы, химические соединения и полимерные цепочки. Механические характеристики композиционного материала с добавлением УНТ в полимер повышаются. Одной из причин такого повышения механических характеристик может быть удлинение полимерных цепочек. Существенное повышение прочностных свойств композиционного материала с добавлением УНТ происходит из-за уникальных прочностных характеристик последних. Как известно, УНТ обладают высокой прочностью, которая характеризуется величиной модуля Юнга, достигающей терапаскалей. Практическое использование этого свойства УНТ в области создания сверхпрочных материалов затруднено в силу чрезвычайно малых размеров УНТ. Повышение прочностных свойств полимерных нанокомпозитов при наполнении матрицы УНТ достигается лишь в случае возникновения между их составляющими обменного взаимодействия, превышающего взаимодействие Ван-дер-Ваальса [5].

При создании нанокомпозитов, содержащих некоторое количество УНТ, главная трудность состоит в обеспечении хорошего механического сцепления между поверхностью УНТ и молекулами полимерной

матрицы. При отсутствии такого сопряжения УНТ внутри матрицы не повышает, а скорее снижает прочность материала. В связи с этим усилия многих исследователей направлены на создание достаточно прочных химических связей между УНТ и молекулами, входящими в состав полимерной матрицы.

Исследование добавок различных соединений углерода в ПТФЭ проводится давно [6].

Полимерная матрица ПТФЭ, имеющая благоприятные для практического использования электро- и теплофизические характеристики, является перспективной для равномерного распределения и преимущественной ориентации УНТ в её объеме. При облучении вследствие создания радиационных повреждений как УНТ, так и матрицы можно ожидать появление дополнительного химического взаимодействия, которое реализуется за счет межузловых атомов углерода, как на границе составляющих нанокompозитов, так и в их объеме.

При попытке повышения механических характеристик полимеров в результате добавления УНТ основная проблема, возникающая при этом, связана с необходимостью обеспечения передачи усилия от полимерной матрицы к внедренным в нее УНТ. Если взаимодействие поверхности УНТ с молекулами полимера имеет Ван-дер-Ваальсову природу, нанотрубка при наложении на материал механической нагрузки практически свободно перемещается по объему полимера, или, как говорят, ведет себя подобно “волосу в пироге” [7]. И тогда введение нанотрубок в полимерный материал слабо влияет на механические свойства последнего и может даже привести к их ухудшению. Если поверхность УНТ связана с молекулами полимера химическим взаимодействием, характерная энергия которого в десятки раз превышает соответствующее значение энергии Ван-дер-Ваальсова взаимодействия, достигается значительное улучшение механических параметров полимерного материала в результате введения в него УНТ. Тем самым проблема повышения прочностных свойств композиционных материалов путем добавления УНТ сводится к проблеме сопряжения поверхности УНТ с молекулами полимера с целью обеспечения максимально эффективного химического взаимодействия между ними.

Исследование полимерной матрицы ПТФЭ с различным содержанием УНТ проводилось различными методами: ЯМР ^{19}F -спектроскопией [8] показано, что гомогенность матрицы сохраняется при увеличении содержания УНТ в композите до 10 % вес; изучение электропроводности и деформации нанокompозита; методом позитронной спектроскопии изучено влияние многослойных УНТ на дефектную структуру фторопласта [9]; улучшение тепловой стабильности и электрической проводимости наблюдали в композитах ПТФЭ с наполнением многостенными

УНТ [10]; исследовано действие электромагнитного излучения в диапазоне частот 1,5–2,0 ГГц [11].

Исследованы различные методы получения нанокompозитов фторопласт 4 (Ф-4) – УНТ, их структуру и механические характеристики в зависимости от концентрации УНТ [12]. Изучены зависимости степени кристалличности нанокompозитов от концентрации УНТ [13]. В работе [14] изучен метод производства армированного волокнами пластического композита, основанного на ПТФЭ, который был сшит облучением электронными пучками. Прочность на растяжение и модуль Юнга композита с облученной дозой 500 кГр были около 27,3 и 452,0 МПа соответственно. Прочность на растяжение сшитого композита была в 2,2, а модуль Юнга в 3,2 раза выше, чем таковой для несшитого композита.

Исследовали морфологические изменения поверхности ПТФЭ, облученной ионами азота [15] и γ -излучением при температуре плавления [16]. С увеличением дозы облучения число пустот возросло и поверхность покрылась пустотами и краями в иглах. Увеличение износостойкости композитов с 15–20 % УНТ и уменьшение коэффициента трения описывается в работах [17–19]. Степень кристалличности и ориентация молекул в полимерной матрице существенным образом влияют на механические, оптические и другие свойства полимеров [20]. Вопрос о взаимодействии УНТ с материалом полимерной матрицы является принципиальным с позиции получения оптимальных механических свойств композиционного материала. Несмотря на то, что УНТ очень малы, их длина в сотни раз превышает диаметр, поэтому упрочнение ими полимерной матрицы следует рассматривать как упрочнение волокнами, а не дисперсными частицами. Возможны разные механизмы упрочнения композитов. В том случае, если УНТ образуют химическую связь с окружающим полимером, работа разрушения композита тратится на отрыв трубок от матрицы, либо на их разрушение. Для того чтобы УНТ могли эффективно встраиваться в структуру полимера, возможно применение специальных способов активации их поверхности. Эти способы весьма перспективны в связи с тем, что УНТ обладают высокими значениями прочности и жесткости и, следовательно, потребуется большое количество энергии на их разрушение при деформации композита. Вероятен вариант, когда УНТ не образуют химической связи с матрицей, и будет иметь место слабое механическое схватывание их с полимером. В этом случае затрачиваемая на деформацию композита работа будет тратиться на проскальзывание УНТ, что также приведет к улучшению свойств композиционного материала. Возможны различные механизмы влияния УНТ на комплекс механических свойств формируемых композитов. При взаимодействии нановолокон с матрицей полимерные цепочки могут изменять свою пространственную

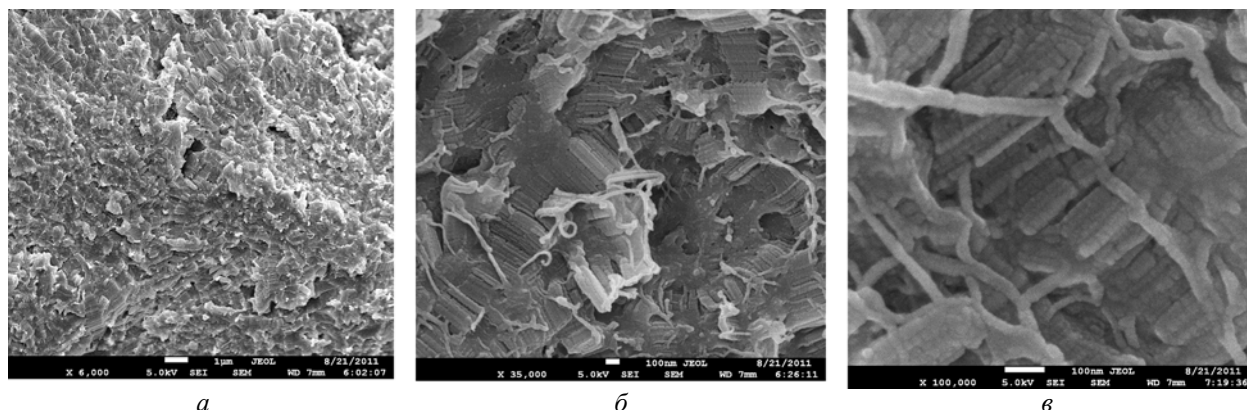


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности скола исходного ненаполненного образца ПТФЭ. Масштабная белая полоска: *а* – 1,0; *б* – 0,1 (увеличение $\times 35000$) и *в* – 0,1 мкм (увеличение $\times 100000$)

геометрию, что должно приводить к изменению механических свойств композитов. Между тем известно, что деформационно-прочностные свойства полимеров зависят от их надмолекулярной структуры. Было бы естественным ожидать корреляции между морфологией и триботехническими характеристиками полимерных материалов.

В последнее время наблюдается всплеск интереса к исследованию радиационных модификаций ПТФЭ, что связано с обнаружением значительного улучшения ряда важных, с точки зрения практики, свойств этого полимера после радиационного воздействия в области температур выше точки плавления [21–26]. Исследования этого феномена были проведены с использованием широкого арсенала современных аналитических методов. Основное внимание в этих исследованиях было уделено молекулярным механизмам и молекулярной структуре. Вместе с тем следует отметить, что макроскопические свойства полимера зависят от его надмолекулярной структуры и морфологии. Поэтому исследование морфологии радиационных модификаций ПТФЭ, наравне с выяснением молекулярных механизмов, представляет самостоятельный интерес.

В данной работе изучено влияние γ -облучения на характер сопряжения между компонентами нанокомпозитов ПТФЭ–УНТ. Доза поглощения изменялась в

пределах от 0,05 до 0,20 МГр. Температура облучения выше точки плавления не превышала 323 °С.

В цели данной работы входило исследование:

- морфологии композиционных материалов на основе ПТФЭ с содержанием УНТ 1,0; 2,5 и 5,0 % до и после радиационного модифицирования дозами 5 и 20 Мрад;
- триботехнических характеристик (коэффициента трения образца, скорости и интенсивности линейного износа) тех же материалов.

Экспериментальная часть.

Радиационное модифицирование композитов проводили γ -квантами (^{60}Co) при температуре выше точки плавления кристаллитов ПТФЭ. Для исследования морфологии образцов ПТФЭ – УНТ до и после облучения использовали метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) (сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения с автоэмиссионным катодом JSM-7500 F фирмы JEOL). Изображения получали в режиме вторичных электронов (при энергии первичного пучка 1 кэВ разрешение составляло 1,5 нм, при 5 кэВ – 1 нм). Триботехнические характеристики определяли на универсальном трибометре UMT-3 компании CETR (США) при испытании образцов в режиме палец-диск при сухом (без смазки) трении по металлу. В качестве контртела использовали диск (440-C Stainless Steel) с твердостью

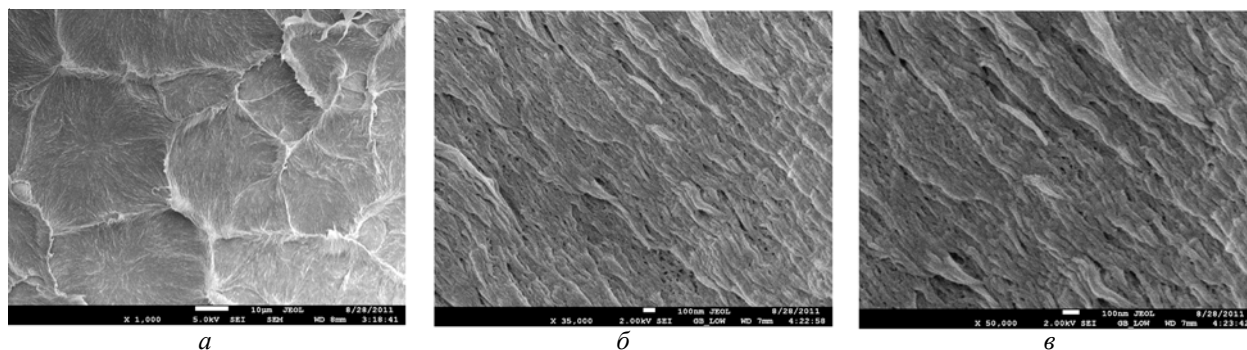


Рис. 2. РЭМ изображения поверхности скола радиационно-модифицированного (20 Мрад) ПТФЭ. Масштабная белая полоска: *а* – 10,0; *б* – 0,1 мкм (увеличение $\times 35000$) и *в* – 0,1 мкм (увеличение $\times 50000$)

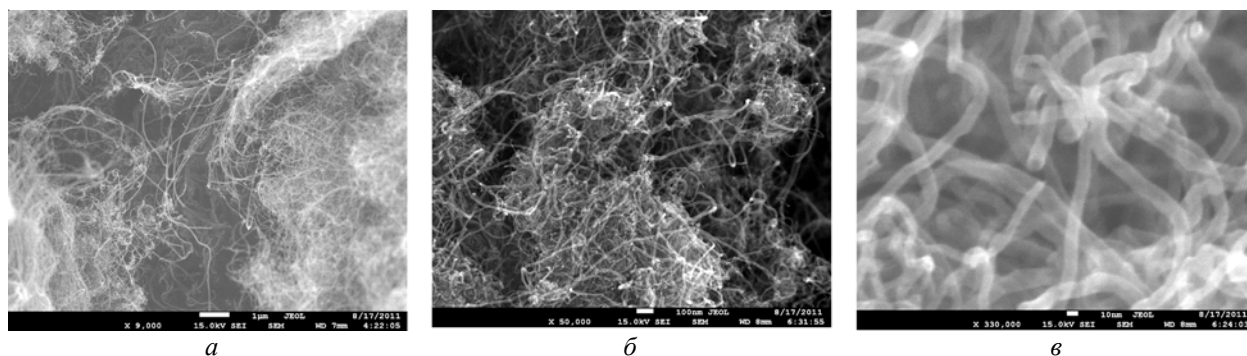


Рис. 3. РЭМ-изображения УНТ. Масштабная белая полоска: *a* – 1,00; *б* – 0,10 и *в* – 0,01 мкм

$RW_c = 58$ и $Ra = 0,1-0,2$. Образцы для испытаний вытачивали в виде цилиндров диаметром 6 и высотой 15 мм.

Обсуждение результатов исследования.

На первом этапе работы проведен сравнительный анализ надмолекулярной структуры исходного и радиационно-модифицированного ненаполненного ПТФЭ. На рис. 1 и 2 представлены типичные РЭМ-изображения поверхностей сколов исходного и радиационно-модифицированного ненаполненного ПТФЭ. Как видно из рис. 1*a*, при небольшом увеличении поверхность скола является рыхлой, имеются поры микронного масштаба. Дальнейшее увеличение (рис. 1*б*, *в*) выявляет упорядоченные структуры в виде лентообразных кристаллических структур (полосок) шириной 100–300 нм. Увеличение ($\times 100000$, рис. 1*в*) показывает тонкую структуру полосок: они состоят из упорядоченно уложенных нанотрубок, кроме того, имеют место одиночные нанотрубки.

Радиационное модифицирование (поглощенная доза 20 Мрад) приводит к радикальному изменению надмолекулярной структуры полимера. Уже при небольшом увеличении (рис. 2*a*) наблюдаются поликристаллические образования, обладающие сферической симметрией относительно центра – сферолиты. Размеры наблюдаемых на поверхности скола сферолитов лежат в области 10–80 мкм. Центрами зародышеобразования вероятно являются поры. При больших увеличениях ($\times 35000$, $\times 50000$) выявляется, что

«лепестки» сферолитов построены из множества нанотрубок, расходящихся по радиусу из одного общего центра. В отличие от исходного полимера здесь не наблюдается изолированных фибрилл полимерной фазы, тогда как пористость также имеет место, но размеры пор существенно меньше, чем в исходном образце: в основном наблюдаются нанопоры размером 10–20 нм. В целом, структура облученного ПТФЭ более однородна и гомогенна.

На рис. 3 показаны РЭМ-изображения УНТ, использованных при синтезе ПТФЭ–УНТ. При небольших увеличениях видно, что имеются как отдельные нанотрубки, так и агломераты нанотрубок в виде клубков. Нанотрубки полые, о чем свидетельствует их прозрачность на РЭМ-изображениях. Размер поперечного сечения варьируется в диапазоне 7–20 нм (рис. 3*в*).

Надмолекулярная структура ПТФЭ–УНТ заметно меняется после радиационного воздействия (поглощенная доза 20 Мрад). У образца с 1 %-ным содержанием УНТ наблюдаются сферолиты (рис. 4*a*), однако, по сравнению с ненаполненным ПТФЭ, размер их меньше: примерно, от 10 до 20 мкм. Сферолиты образованы нанотрубками, расходящимися по радиусу из одного общего центра. Центрами кристаллизации являются агломераты нанотрубок, при этом нанотрубки хорошо смочены полимером, имеется переходный слой между полимерной матрицей и наполнителем (рис. 4*б*, *в*). Имеет место хорошая адгезия между наполнителем и матрицей, в отдельных случаях

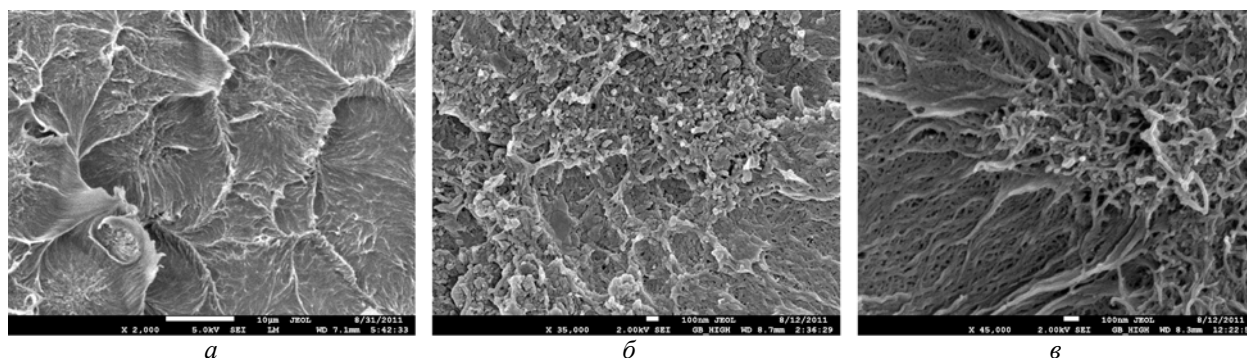


Рис. 4. РЭМ изображения поверхности скола радиационно-модифицированного композита ПТФЭ+1%УНТ. Масштабная белая полоска: *a* – 10,0; *б* – 0,1 и *в* – 0,1 мкм

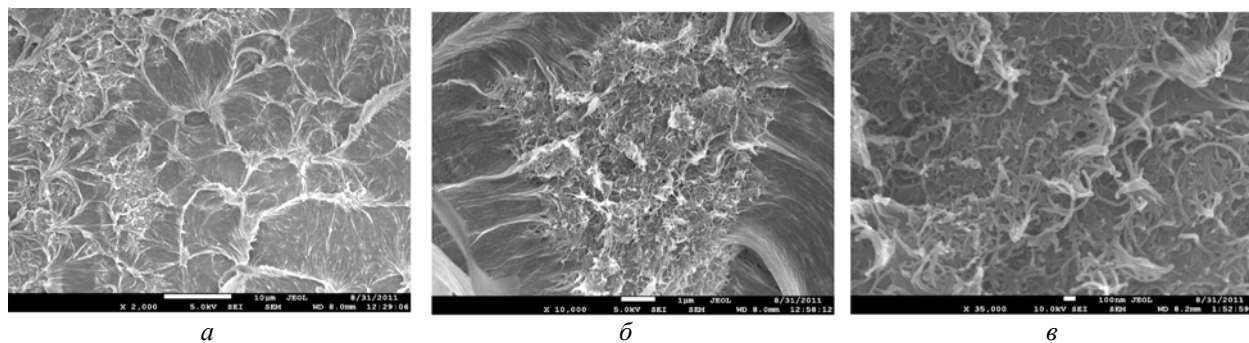


Рис. 5. РЭМ изображения поверхности скола радиационно-модифицированного композита ПТФЭ+2,5%УНТ. Масштабная белая полоска: *a* – 10,0; *б* – 1 и *в* – 0,1 мкм

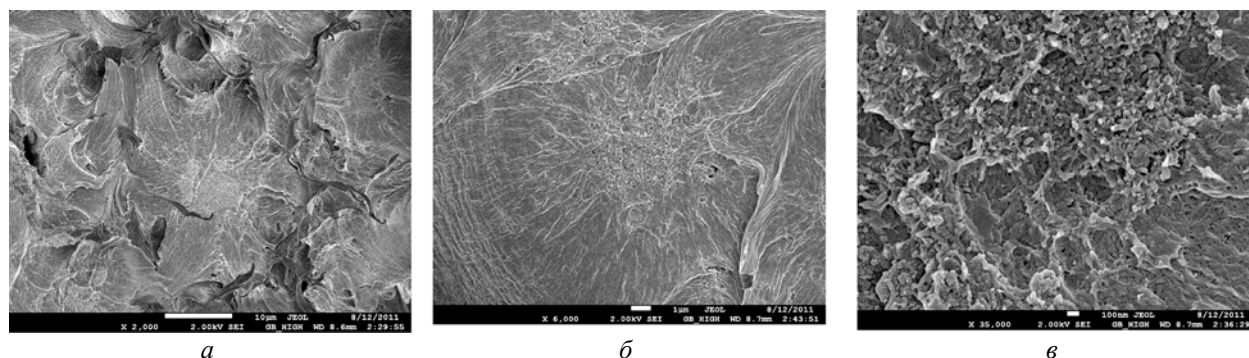


Рис. 6. РЭМ изображения поверхности скола радиационно-модифицированного композита ПТФЭ+5%УНТ. Масштабная белая полоска: *a* – 10,0; *б* – 1,0 и *в* – 0,1 мкм

нанотрубки переплетаются с нанотрубками (рис. 4в). Надмолекулярная структура полимерной матрицы идентична структуре ненаполненного полимера. В целом, структура ПТФЭ–УНТ после радиационного модифицирования становится более однородной и гомогенной.

Вследствие возникновения взаимодействия на границе раздела “полимер–нанотрубки” поверхность УНТ является эффективным центром зарождения и роста кристаллической фазы [27], таким образом организация макромолекул ПТФЭ обусловлена влиянием УНТ.

С воздействием радиационного облучения наблюдаются сложные радиационные превращения степени кристалличности для ПТФЭ, несмотря на увеличение степени кристалличности нанокомпозитов при росте концентрации УНТ, наполнение нанотрубками матрицы приводит к снижению содержания упорядоченной фазы.

Изменение концентрации наполнителя в радиационно-модифицированных нанокомпозитах ПТФЭ–УНТ к радикальным изменениям надмолекулярной структуры не приводит (при концентрациях УНТ от 1 до 5 % образуются сферолиты). Однако, если при 2,5 % УНТ (рис. 5) размер сферолитов уменьшается по сравнению с ПТФЭ–УНТ (1 %) до 5–10 мкм, то при 5 % (рис. 6) характерный размер сферолитов возрастает и становится ~ 20 мкм.

Важно отметить, что при концентрациях напол-

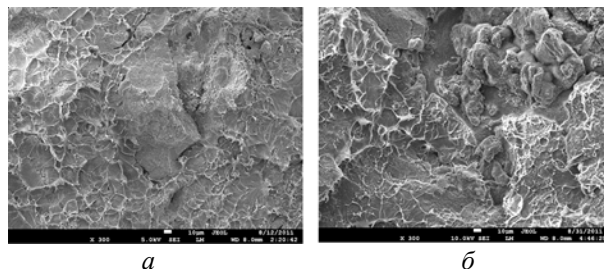


Рис. 7. РЭМ изображения поверхности скола радиационно-модифицированных композитов ПТФЭ+УНТ с содержанием наполнителя 5 (*a*) и 10 % (*б*). Масштабная белая полоска 10 мкм. Доза 20 Мрад

нителя 5, 10 % и более, на поверхностях сколов образуются макроагломераты из смоченных полимером нанотрубок, которые не являются центрами сферолитов (рис. 7а, б).

На рис. 8 представлена структура нанокомпозитов ПТФЭ+2,5%УНТ в зависимости от поглощенной дозы (5, 10, 20 Мрад). Видно, что для поглощенной дозы 5 Мрад структура поверхности сколов существенно отличается от таковой для остальных доз. Имеются образования, похожие на сферолиты с центрами из макроагломератов нанотрубок, при этом адгезия между наполнителем и полимерной матрицей плохая (рис. 8а). При дозе облучения 10 и 20 Мрад – структура, аналогичная ранее исследованным образцам, за исключением размеров сферолитов: при 10 Мрад сферолиты имеют размер на порядок выше,

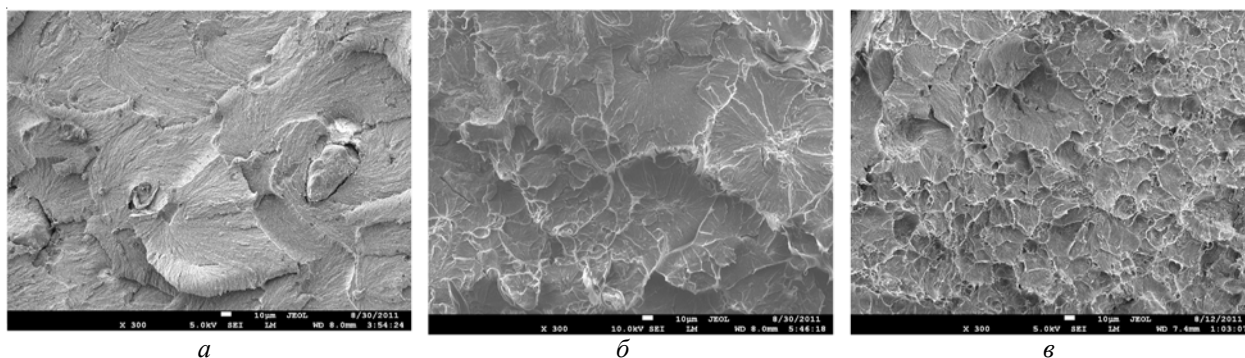


Рис. 8. РЭМ изображения поверхности скола композитов ПТФЭ+2,5%УНТ, радиационно-модифицированных при дозах: 5 (а); 10 (б) и 20 Мрад (в). Масштабная белая полоска 10 мкм

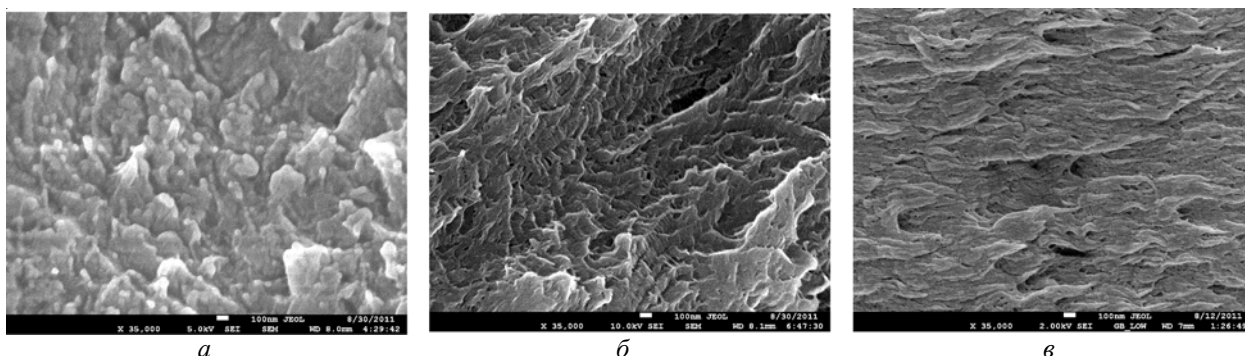


Рис. 9 РЭМ изображения поверхности скола композитов ПТФЭ+2,5%УНТ, радиационно-модифицированных при дозах: 5 (а); 10 (б) и 20 Мрад (в). Масштабная белая полоска 0,1 мкм

чем при 20 Мрад.

Наблюдаются отличия и в морфологии полимерной матрицы: если при 10 и 20 Мрад имеет место микро-и наноструктура, типичная для исследуемых ранее радиационно-модифицированных полимеров, то для 5 Мрад она несколько другая (рис. 9).

Результаты исследований физико-механических и

триботехнических свойств нанокompозитов ПТФЭ–УНТ с содержанием УНТ 1,0; 2,5 и 5,0 % приведены в таблице. Исследуемые образцы облучались дозами: 5, 10 и 20 Мрад.

Как видно из данных таблицы, модуль упругости при сжатии (E) для всех композиций ПТФЭ–УНТ растет с увеличением поглощенной дозы. Существенной

Таблица. Результаты исследований свойств образцов нанокompозитов на основе ПТФЭ и УНТ

% УНТ	Доза модифицирования, Мрад	Модуль упругости (E), МПа	Циклическое нагружение		Режим «палец-диск»	
			Суммарная деформация (ϵ_{Σ}), %	Обратимая часть деформации ($\epsilon_{обр}$), %	Коэффициент трения образца (k)	Интенсивность линейного износа образца ($I_{л}$), мкм/км
0	0	450	25–30	Необратимая 20–25	0,27	4608
1,0	0	465	21,07	3,90	0,1397	792,8
	5	639	18,26	3,91	0,1397	102,5
	10	645	16,15	3,95	0,1770	0,1
	20	674	11,78	3,69	0,2280	0,2
2,5	0	461	20,15	3,98	0,0811	264,5
	5	587	19,93	4,08	0,1640	49,5
	10	584	15,44	4,01	0,1502	0,7
	20	640	11,99	3,76	0,1202	0,1
5,0	0	496	19,44	4,25	0,1125	70,8
	5	608	18,55	4,15	0,1710	67,8
	10	637	15,30	3,95	0,1804	2,3
	20	650	11,18	3,73	0,1891	0,2

зависимости E от процентного содержания УНТ не наблюдается (E для различного процентного содержания УНТ отличается менее чем на 10 %). Увеличение E при дозе модифицирования 20 Мрад составляет 30–45 % от величины E необлученных образцов.

Суммарная деформация (ϵ_x) характеризуется практически монотонным убыванием с поглощенной дозой для всех композиций независимо от процентного содержания УНТ. Средняя скорость убывания ϵ_x составляет примерно 0,4 %/Мрад. Существенной зависимости ϵ_x от процентного содержания УНТ не наблюдается (ϵ_x для различного процентного содержания УНТ отличается менее чем на 10 %).

Обратимая часть деформации для композиций с 1,0 и 2,5 %-ным содержанием УНТ остается примерно одинаковой до доз модифицирования в 10 Мрад. При увеличении дозы модифицирования до 20 Мрад обратимая часть деформации для этих композиций начинает снижаться. Для композиции с 5 %-ным содержанием УНТ обратимая часть деформации начинает снижаться сразу же с увеличением дозы модифицирования. Величина обратимой деформации при дозе 20 Мрад примерно одинакова для всех композиций и составляет около 3,7 %.

Имеет место существенная зависимость коэффициента трения как от процентного содержания УНТ, так и от дозы модифицирования. Причём, динамика изменений коэффициента трения от дозы модифицирования для образцов с различным процентным содержанием УНТ существенно отличается. Коэффициент трения при дозе модифицирования 20 Мрад для образцов с различным процентным содержанием УНТ отличается более чем на 45 %.

Интенсивность линейного износа для всех композиций ПТФЭ–УНТ уменьшается с увеличением поглощенной дозы: с содержанием 1,0; 2,5 и 5,0 % УНТ при дозе модифицирования 20 Мрад уменьшается в $\sim 4 \cdot 10^3$; $2,5 \cdot 10^3$ и $3,5 \cdot 10^2$ раз от исходного значения соответственно.

Таким образом, в результате проведенной работы было установлено, что радиационное воздействие приводит к радикальному изменению морфологии нанокомпозитов. До облучения морфология характеризуется пористостью, наличием поликристаллических фибриллярных ламелей, а также хорошо различимой методом РЭМ рыхлостью упаковки элементов структуры, адгезия наполнителей с матрицей невысока, переходный слой слабо выражен. После облучения на микроуровне формируются сферолиты, состоящие из радиально ориентированных нанотрубок. Центрами кристаллизации являются агломераты нанотрубок, адгезия наполнителя с матрицей существенно возрастает, нанотрубки частично переплетаются с фибриллами, появляется переходный слой, в целом имеет место высокая плотность упаковки структуры. Наиболее четко эти изменения выражены для нанокомпозитов с содержанием УНТ 1,0 и 2,5 % при дозе облучения 20 Мрад. После радиационного модифицирования интенсивность линейного износа для нанокомпозитов рекордно уменьшается. Для ПТФЭ с 1,0 % УНТ в $2,5 \cdot 10^3$ раза по сравнению с исходным значением и в $4 \cdot 10^3$ раз для ПТФЭ с 2,5 % УНТ. Технологический оптимум по паре коэффициент трения/интенсивность износа достигается для композитов на основе ПТФЭ с 2,5 % УНТ при дозе модифицирования в 20 Мрад.

Литература

1. Iijima S // Nature. - 1991. - V. 354. - P. 56.
2. Елецкий А.В. // Успехи физических наук. - 2007. - 177, №3. - С. 233.
3. Бадамынина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. // Успехи химии. - 2010. - 79, № 11. - С. 1027.
4. Хабашеску В.Н. // Успехи химии. - 2011. - 80, № 8. - С. 739.
5. Елецкий А.В. // УФН. - 2007. - 177, № 3. - С. 223.
6. Briscoe V.J., Steward M.D. // Wear. - 1977. - 42, N 1. - P. 99.
7. Hailong Zhang, Lianghua Xu, Fengyuan Yang, Li Geng // CARBON. - 2010. - V.48. - P. 688.
8. Галстян И. Е., Нищенко М. М., Трачевский В. В., Зимица С. В., Приходько Г. П. // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. - 2008. - 6, № 3. - С. 931.
9. Лихторович С.П., Нищенко М.М., Галстян И.Е., Руденко Э.М., Короташ И.В., Ржешевская О.И., Приходько Г.П., Гаврилюк Н.А. // Металлофизика и новейшие технологии. - 2010. - 32, № 4. - С. 475.
10. Eun Joo Park, Sanghyun Hong, Dong Wha Park and Sang Eun Shim // Colloid & Polymer Sci. - 2010. - 288, N. 1. - P. 47.
11. Короташ И. В., Руденко Е. М., Приходько Г. П., Никифоров Ю. М. Ржешевська О. И. // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. - 2009. - 7, № 3. - С. 777.
12. Семенцов Ю.И., Алексеева Т.А., Пятковский М.Л., Приходько Г.П., Гаврилюк Н.А., Картель Н.Т., Грабовский Ю.Е., Горчев В. Ф., Чунихин А. Ю. // Матер. конф. "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов" ICHMS 2009 (25 - 31 августа 2009 Ялта - Украина). - С. 784.
13. Семенцов Ю.И., Мележик А.В., Приходько Г.П., и др. Синтез, структура, физико-химические свойства нанотрубок и супрамолекулярных структур. т.2 / Под ред. А.П. Шпака, П.П. Горбика. - Киев: Наук. думка, 2007. - С. 116-158.
14. Oshima A, Udagawa A, Tanaka S. // Radiation Physics

- and Chemistry. - 2001. - **62**, N. 1. - P. 77.
15. Kobayashi T., Iwaki M., Ubagai T., Terashima K. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. - 2003. - V.206. - P. 184.
16. Khatipov S.A., Serov S. A., Sadovskaya N.V., Konova E.M. // Radiation Physics and Chemistry. - 2012. - V.81. - P. 256–263.
17. Chen W.X., Li F., Han G., Xia J.B., Wang L.Y., Tu J.P., Xu Z.D. // Tribology Letters. - 2003. - **15**, No. 3. - P. 275.
18. Vail J.R., Burris D.L., Sawyer W.G. // Wear. - 2009. - V.267. - P. 619–624.
19. Yijun Shi, Xin Feng, Huaiyuan Wang and Xiaohua Lu // Wear. - 2008. - **264**, N 11-12. - P. 934-939.
20. Young R.J., Eichhorn S.J. // Polymer. - 2007. - V. 48. - P. 2.
21. Sun J., Zhang Y., Zhong X., Zhu X. // Radiat. Phys. Chem. - 1994. - **44**, № 6. - P. 655–659.
22. Khatipov S.A., Kabanov S.P., Konova E.M., Ivanov S. A., Serov S.A. // Radiation Physics and Chemistry. - 2012. - V.81. - P. 273–277.
23. Serov S.A., Khatipov S.A., Sadovskaya N.V., Tereshenkov A.V., Chukov N.A. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Part B. - 2012. - 271. - P. 92-95.
24. Сахно Ю.Э., Клименко В.Г., Селиверстов Д.И., Сахно Т.В., Хатипов С.А. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. - 2008. - **50**, № 5. - С. 925-928.
25. Khatipov S., Nurmukhametov R., Sakhno Yu., Klimenko V., Seliverstov D., Sakhno T. // Radiation Physics and Chemistry. - 2011. - **80**, N 3. - P. 522-528.
26. Khatipov S.A., Nurmukhametov R.N., Sakhno Yu.E., Klimenko V.G., Seliverstov D.I., Sychkova S.T., Sakhno T.V. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. - 2011. - **269**, N 21. - P. 2600-2604.
27. Sandler J., Broza G., Notle M., Schulte K., Lam Y.-M., Shaffer M.S.P. // J. Macrom. Scien B. Physica. - 2003. - **42**, № 3-4. - P. 474.

Поступила в редакцию 12 июня 2012 г.

Морфологія і триботехнічні властивості радіаційних модифікацій полімерних нанокомпозитів на основі високомолекулярного політетрафторетену та карбонових нанотрубок

Н.В. Садовська¹, Ю.Е. Сахно², О.М. Конова¹, С.Т. Сичкова², Т.В. Сахно², С.А. Хатипов¹

¹НДФХ І ім. Л.Я. Карпова

б. 6, 3-1/12, пров. Обуха, Москва, 105064, Росія

²Полтавський університет економіки і торгівлі

3, вул. Коваля, Полтава, 36014, Україна

Методом растрової електронної мікроскопії (РЕМ) встановлено, що радіаційне модифікування приводить до радикальної зміни морфології та зниження інтенсивності лінійного зношування нанокомпозитів політетрафторетилену/ПТФЕ з вуглецевими нанотрубками (ВНТ). У вихідних зразках морфологія характеризується пористістю, наявністю полікристалічних фібрилярних ламелей, адгезія наповнювачів з матрицею невелика. Опромінення за температури вище точки плавлення приводить до утворення сферолітів, суттєвого зниження пористості, адгезія наповнювача з матрицею збільшується. Інтенсивність лінійного зношування для всіх композицій ПТФЕ–ВНТ із вмістом 1,0; 2,5 і 5,0 % ВНТ зменшується у $\sim 4 \cdot 10^3$; $2,5 \cdot 10^3$ і $3,5 \cdot 10^2$ разів від початкового значення відповідно.

Ключові слова: політетрафторетен, радіаційна модифікація, РЕМ, композит, карбонова нанотрубка, морфологія.

Morphology and tribological properties of radiation modification polymernanocomposites based on high molecular polytetrafluoroethylene and carbon nanotube

N.V. Sadovskaya¹, Yu.E. Sakhno², E.M. Konova¹, S.T. Sychkova², T.V. Sakhno², S.A. Khatipov¹

¹Karpov Institute of Physical Chemistry

6, 3-1/12, Obukha str., Moscow, 105064, Russia

²Poltava University of Economics and Trade

3, Koval str., Poltava, 36014, Ukraine

By the method of High-Resolution Scanning Electron Microscopy the carbon nanotubes (CNT) / polytetrafluoroethylene (PTFE) composite materials irradiated at melting point has been studied. It was established that modification of such composite caused by g-irradiation leads to significant changes in morphology and reduce linear wear correspondingly. Not irradiated samples originally exhibit a certain level of porosity, the presence of polycrystalline fibrillar lamels and low adhesion of filling material with matrix. Irradiation of CNT/PTFE composite at temperature above the melting point result in formation of spherulites, significant decrease in porosity and improved adhesion of filling material with matrix. Intensity of the linear wear down diminishes for all of composites of PTFE/CNT: with content 1,0; 2,5 and 5,0 % CNT in $\sim 4 \cdot 10^3$; $2,5 \cdot 10^3$ and $3,5 \cdot 10^2$ times from an initial value, accordingly.

Keywords: polytetrafluoroetene, SEM, composite, Carbon nanotubes (CNTs), morphology.