

Будник О. А., канд. тех. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
Свидерский В. А., д-р тех. наук, проф.,
Берладир К. В., аспирант
Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт», Украина
Будник А.Ф., канд. тех. наук, доц.,
Руденко П. В., асс.
Сумский государственный университет, Украина

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЫ НА ЕЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

phd.budnyk@gmail.com

Показано влияние механической активации политетрафторэтиленовой матрицы полимерного композита на изменение структуры и свойств. Определено, что механохимическая активация матрицы политетрафторэтилена влияет на ее надмолекулярное строение и эксплуатационные свойства. Выбрано эффективное измельчающее оборудование и обоснованы режимы его работы. Найдены оптимальные значения факторов активации. Показано существенное увеличение эксплуатационных свойств активированного полимера.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, механическая активация, структура, прочность, износостойкость.

Введение

Использование композиционных материалов на полимерной основе - важный фактор повышения эффективности и успешного развития ведущих отраслей техники. Однако современная техника выдвигает новые и более высокие требования к физико-механическим свойствам полимерных композиционных материалов (ПКМ), в связи с чем актуальным является исследование влияния различных факторов на структуру и свойства разрабатываемых композитов. Поставленная задача может быть решена методами структурной модификации полимерной матрицы ПКМ.

Среди методов модифицирования наиболее доступным и простым методом является метод модифицирования за счет механохимических и термомеханических процессов при подготовке матрицы композита.

В общем, вопросу исследования механизмов влияния механической активации на структуру и свойства политетрафторэтилена (ПТФЭ), посвящено неоправданно мало работ. Среди них можно выделить комплексные исследования, проведенные А.Ф. Будником и Г. А. Сиренко с группой сотрудников [1-4], а также другими исследователями (Охлопкова А. А., Машков Ю. К. и др.) [5-9].

Поэтому, исследования в данном направлении представляются актуальными и своевременными.

Цель и задачи исследований

Несмотря на некоторые достижения в области исследования влияния выбранного процесса

модификации на структуру и свойства ПТФЭ, практически отсутствуют данные об использовании механической активации в качестве предварительной обработки матрицы ПТФЭ для повышения адгезии с наполнителем.

Поэтому целью проведенных исследований явилась разработка научно-обоснованных основ влияния процесса предварительной механохимической активации матрицы ПТФЭ на ее надмолекулярное строение и эксплуатационные свойства. Для реализации этой цели необходимо было выбрать эффективное измельчающее оборудование и обосновать режимы его работы; определить оптимальное значение факторов активации (время, частота), при которых матрица имеет наилучшие показатели физико-механических и триботехнических свойств.

Реализации этих задач в значительной мере способствовало проведение современных аппаратных исследований на сертифицированном оборудовании с использованием тонких инструментальных методов анализа на всех этапах работ.

Объекты и методы исследований

Объектом исследований являлся ПТФЭ торговой марки Ф-4-ПН (ГОСТ 10007-80).

Образцы композитов получали свободным спеканием таблетированных заготовок на воздухе при 365 ± 5 °С со скоростью нагрева - охлаждения 40 °С/ч.

Изучение надмолекулярной структуры активированного порошка ПТФЭ проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU.

Методика исследования свойств композита включала определение плотности ρ (кг/м^3), прочности при разрыве σ_p (МПа), относительно-го удлинения δ (%) и интенсивности изнашивания $I \cdot 10^{-6}$ ($\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$).

Испытания на прочность и относительное удлинение при разрыве проводили на кольцевых образцах диаметрами $\varnothing 50 \times \varnothing 40$ и высотой 10 мм с помощью жестких полудисков (ГОСТ 11262-80) на разрывной установке Р-1 (ГОСТ 4651-82) при скорости движения ползуна 0,25 см/мин. Плотность (ρ) образцов определяли методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 15139-69).

Исследование интенсивности изнашивания проводили на серийной машине трения СМТ-1 по схеме «частичная вставка-вал» и на машине трения УТМ-1 по схеме «диск-палец» для контрольного сравнения.

Испытания по схеме «частичная вставка - вал» проводились в режиме трения без наружной смазки. Контртело представляло собой ролик $\varnothing 48$ мм из стали 45 (HRC 25, Ra – 0,38 мкм). Частичная вставка изготавливалась из ПТФЭ и

представляла собой сектор шириной 16 мм из кольца $\varnothing 80$ на $\varnothing 60$ мм и высотой 9 мм. Величину износа образцов определяли гравиметрически на аналитических весах с точностью до 10^{-5} грамм и пересчитывали на интенсивность изнашивания по известным методикам.

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

Содержание и обсуждение результатов исследований

Предварительную механическую активацию ПТФЭ матрицы проводили на экспериментальном смесителе, изготовленном на базе мельницы МРП-2 с частотой вращения рабочих органов, которая варьировалась в пределах от 5000 до 14000 мин^{-1} . Общее время активации составляло 3, 5 и 8 мин. (с посменным режимом работы мельницы через 1 минуту).

Экспериментальные режимы механической активации ПТФЭ матрицы представлены в табл. 1.

Таблица 1

Режимы механической активации ПТФЭ матрицы

| № п/п | Экспериментальный режим активации | |
|-------|--|-----------------------|
| | Частота оборотов рабочих органов мельницы, мин^{-1} | Время активации, мин. |
| 1 | - | - |
| 2 | 5000 | 3 |
| 3 | 7000 | |
| 4 | 9000 | |
| 5 | 14000 | 5 |
| 6 | 5000 | |
| 7 | 7000 | |
| 8 | 9000 | 8 |
| 9 | 14000 | |
| 10 | 5000 | |
| 11 | 7000 | |
| 12 | 9000 | 8 |
| 13 | 14000 | |

Определено, что оптимальным по достигаемому результату является режим механической активации матрицы ПТФЭ с числом оборотов рабочих органов измельчителя $n=9000 \text{ мин}^{-1}$ на протяжении 5 минут. Структура ПТФЭ в зависимости от режима активации представлена на рис. 1.

Из анализа представленных микрофотографий следует, что надмолекулярная структура ПТФЭ при механической активации претерпевает существенные изменения – из ламелярной неупорядоченной в структуру с высшей упорядоченностью вплоть до сферолитной. Полимер с такой структурой имеет более высокую износостойкость.

В процессе активации энергия, передавае-

мая смесительным органом материалу при ударном воздействии расходуется не только на перераспределение частиц в объеме полимера, но и на увеличение удельной поверхности (диспергирования материала), а в большей степени на увеличение внутренней энергии полимера-матрицы.

В зависимости от времени воздействия и импульса в процессе активации за счет энергии упругого деформирования в поверхностных слоях материала возникают активные неравновесные состояния, обусловленные колебанием атомов, электронным возбуждением и ионизацией, деформированием связей и валентных углов, а также процессами миграции структурных элементов и массопереноса.

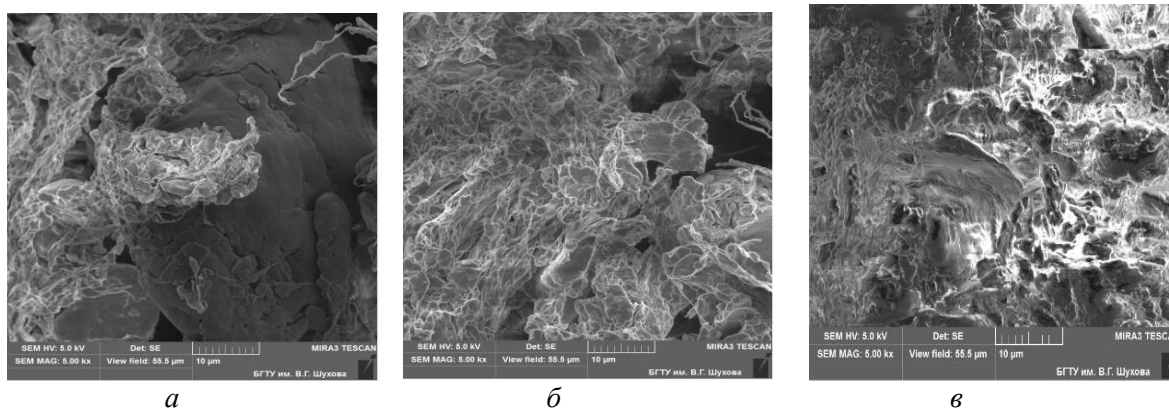


Рис. 1. Структура ПТФЭ в зависимости от режима активации:

а) $n=5000 \text{ мин}^{-1}$; б) $n=7000 \text{ мин}^{-1}$; в) $n=9000 \text{ мин}^{-1}$, $\tau=5 \text{ мин}$.

При механической активации, в отличие от механодеструкции и механосинтеза, механические силы не инициируют прямые химические реакции, а лишь снижают энергию активации в соответствии с затратами механической энергии.

В процессе предварительной активации протекает механохимическое разрушения макромолекул политетрафторэтилена с образованием радикальных осколков. Наличие с одной стороны, активной поверхности частицы наполнителя, а с другой - свободного радикала макромолекулы ПТФЭ может инициировать реакцию прививки полимера к наполнителю. Хотя такие реакции с образованием химических связей между полимером и поверхностью наполнителя протекают только по активным центрам и носят вероятностный характер, однако их вклад в упрочнение композиционного материала очень существенный.

Во время мехоактивации происходят следующие основные физико-химические процессы: излучение электромагнитных волн, выделение теплоты, эмиссия электронов, реализация упругих и пластических деформаций, медленная ре-

лаккация деформаций и избыточных напряжений. Это приводит к сохранению веществом полимера избыточной энергии, изменению термодинамических характеристик вещества, повышению его реакционной способности.

Кроме того, механическая нагрузка в результате столкновения частиц приводит к возникновению метастабильных состояний поверхностных слоев частиц полимера. Такие столкновения частиц происходят в течение нескольких секунд и сопровождаются в точках соприкосновения поверхностей локальным повышением температуры и ростом давлений. Все эти явления приводят к образованию на поверхности частиц нескомпенсированных валентностей, способствующих взаимодействию частиц наполнителя в композите, инициированию реакции полимеризации мономеров или образованию химической связи с полимерными радикалами.

На этапе экспериментальных исследований изучено влияние активации на механические и триботехнические свойства ПТФЭ.

Результаты исследований приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты исследований

| № п/п | Технология получения | ρ , г/см ³ | σ_b , МПа | δ , % | I , 10 ⁻⁶ , мм ³ /Н·м |
|-------|---|----------------------------|------------------|--------------|---|
| 1 | неактивированный | 2,269 | 9,5 | 96 | 11,33 |
| 2 | $\tau=3 \text{ мин}$, $n=5000 \text{ мин}^{-1}$ | 2,208 | 10,2 | 240 | 10,8 |
| 3 | $\tau=3 \text{ мин}$, $n=7000 \text{ мин}^{-1}$ | 2,199 | 10,7 | 270 | 9,7 |
| 4 | $\tau=3 \text{ мин}$, $n=9000 \text{ мин}^{-1}$ | 2,203 | 19,6 | 290 | 8,9 |
| 5 | $\tau=3 \text{ мин}$, $n=14000 \text{ мин}^{-1}$ | 2,209 | 17,0 | 305 | 11,0 |
| 6 | $\tau=5 \text{ мин}$, $n=5000 \text{ мин}^{-1}$ | 2,211 | 21,6 | 416 | 9,3 |
| 7 | $\tau=5 \text{ мин}$, $n=7000 \text{ мин}^{-1}$ | 2,205 | 23,5 | 423 | 8,2 |
| 8 | $\tau=5 \text{ мин}$, $n=9000 \text{ мин}^{-1}$ | 2,214 | 24,8 | 415 | 6,1 |
| 9 | $\tau=5 \text{ мин}$, $n=14000 \text{ мин}^{-1}$ | 2,160 | 16,3 | 198 | 6,9 |
| 10 | $\tau=8 \text{ мин}$, $n=5000 \text{ мин}^{-1}$ | 2,175 | 17,3 | 280 | 8,0 |
| 11 | $\tau=8 \text{ мин}$, $n=7000 \text{ мин}^{-1}$ | 2,211 | 18,2 | 358 | 7,17 |
| 12 | $\tau=8 \text{ мин}$, $n=9000 \text{ мин}^{-1}$ | 2,213 | 18,0 | 340 | 7,2 |
| 13 | $\tau=8 \text{ мин}$, $n=14000 \text{ мин}^{-1}$ | 2,119 | 17,9 | 320 | 7,8 |

Влияние внешних сил на ненаполненный ПТФЭ приводит к повышению параметров его деформационно-прочностных характеристик (прочности при разрыве в 2,6 раза, относительного удлинения при разрыве в 4,3 раза) при сохранении высоких триботехнических показателей. Это, очевидно, связано с уменьшением степени кристалличности, образованием новых реакционных центров и увеличением поверхностной энергии отдельных фрагментов макромолекул в результате действия упругих и пластических деформаций.

Наилучшие показатели имеет активированный ПТФЭ при $n=9000 \text{ мин}^{-1}$ на протяжении 5 минут: прочность при разрыве $\sigma_p = 24,8 \text{ МПа}$, относительное удлинение $\delta = 415 \%$, интенсивность изнашивания $I = 6,1 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$. У неактивированного ПТФЭ $\sigma_p = 9,5 \text{ МПа}$, $\delta = 96 \%$, $I = 11,33 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$.

Выводы

1. Механическая активация матрицы ПТФЭ приводит к изменению надмолекулярной структуры и повышению ее реакционной способности.

2. Наилучшие показатели имеет активированный ПТФЭ при $n=9000 \text{ мин}^{-1}$ на протяжении 5 минут: прочность при разрыве $\sigma_p = 24,8 \text{ МПа}$, относительное удлинение $\delta = 415 \%$, интенсивность изнашивания $I = 6,1 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$. У неактивированного ПТФЭ $\sigma_p = 9,5 \text{ МПа}$, $\delta = 96 \%$, $I = 11,33 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Павленко В.И. Основные аспекты разработки современных радиационно-защитных конструкционных материалов/В.И. Павленко, П.В. Матюхин//Современные наукоемкие технологии.-2005.-№ 10.-С. 85-86.
2. Будник О.А. Вуглепластики триботехнічного призначення на основі фторопласту-4 та модифікованого вуглецевоволокнистого наповнювача : дис. ... канд. техн. наук. Днепропетровск, 2011. 160 с.
3. Сіренко Г.О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон : дис. ... докт. техн. наук. Київ, 1997. 431 с.
4. Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики. Киев : Техника, 1985. 195 с.
5. Машков Ю.К. Разработка и оптимизация новых материалов и технологий для металлополимерных узлов трения микрокриогенной техники с использованием структурного анализа и термодинамических критериев : дис. ... докт. техн. наук. Омск, 1990. 387 с.
6. Машков Ю.К., Калистратова Л.Ф., Овчар З.Н. Структура и износостойкость модифицированного политетрафторэтилена. Омск : Изд-во ОмГТУ, 1998. 144 с.
7. Машков Ю.К., Овчар З.Н., Суриков В.И., Калистратова Л.Ф. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация. М. : Машиностроение, 2005. – 240 с.
8. Охлопкова А.А., Петрова П.Н., Попов С.Н., Слепцова С.А. Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва Д.И. Менделеева). 2008. № 3. С. 147-152.
9. Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. Якутск : ЯФ Изд-во СО РАН, 2003. 224 с.