

УДК 621.891

UDC 621.891

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ
УЛЬТРАЗВУКА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ
МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

**USING OF ULTRASONIC ENERGY FOR
IMPROVEMENT OF MECHANICAL AND
TRIBOTECHNICAL PROPERTIES OF
COMPOSITES BASED ON
POLYTETRAFLUOROETHYLENE**

Петрова Павлина Николаевна
к.т.н., доцент

Petrova Pavlina Nikolaevna
Cand.Tech.Sci., assistant professor

Федоров Андрей Леонидович
м.н.с., инженер-электронщик

Fedorov Andrey Leonidovich
junior researcher, engineer of electronics

Исакова Татьяна Александровна
аспирант

Isakova Tatyana Aleksandrovna
postgraduate student

Егоров Виталий Валерьевич
аспирант
*Институт проблем нефти и газа СО РАН
Северо-Восточный университет
им. М.К. Аммосова*

Egorov Vitaliy Valerievich
postgraduate student
*Institute of oil and gas problems SB RAS,
North-Eastern Federal University named after
M.K.Ammosov*

В данной работе рассматривается влияние
ультразвуковых колебаний на механические и
триботехнические свойства полимерных
композиционных материалов на основе
политетрафторэтилена

In the given article, the influence of ultrasonic
oscillations on mechanical and tribotechnical
properties of polymeric composite materials based on
polytetrafluoroethylene is considered

Ключевые слова: УЛЬТРАЗВУК, ПОЛИМЕРНЫЙ
КОМПОЗИТ, ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН,
АГЛОМЕРАЦИЯ, АДГЕЗИОННОЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Keywords: ULTRASONIC, POLYMERIC
COMPOSITE, POLYTETRAFLUOROETHYLENE,
AGGLOMERATION, ADHESION INTERACTION

Введение. В настоящем, тенденции развития структуры потребления полимеров свидетельствует о благоприятных возможностях расширения производства полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе полиолефинов. Хотя подобные композиты не обладают такими эксплуатационными характеристиками как материалы на основе полярных полимеров. В первую очередь, это обусловлено тем, что процесс получения наполненных полимерных композиций на основе полиолефинов связан с совмещением твердой гидрофильной дисперсной фазы (минеральной, неорганической, органической и металлической) с неполярной или слабополярной полимерной матрицей, представляющий

собой гидрофильную низкоэнергетическую систему, вследствие чего сложно обеспечить высокий уровень совмещения полимера и наполнителя. Известно, что реализация свойств полимерной матрицы и наполнителей в композиционных материалах на основе полимеров возможна только при наличии оптимальной адгезии на границе раздела компонентов [1]. Этим обусловлен интерес к способам повышения уровня адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз полимер-наполнитель и определение способов ее регулирования, которые могли бы обеспечить максимально прочную связь, что является важнейшим условием для решения задачи создания композитов с улучшенным комплексом свойств.

Введение высокодисперсных порошков в нативном состоянии в полимерную матрицу всегда является трудной задачей, т.к. вследствие избыточной поверхностной энергии они склонны к агломерации, что создает серьезные препятствия для реализации максимального упрочняющего эффекта наполнителя в полимерной матрице и получения полимерных композитов с гомогенной структурой [2]. В полимерных композитах на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) из-за его практического отсутствия химического сродства с поверхностью наполнителя и, следовательно, смачиваемости полимером частиц наполнителя, усиливающий эффект наполнителей незначителен [3]. Отсюда возникает задача разработки таких способов модификации компонентов композита, которые обеспечат прочную связь фторполимерных макромолекул с поверхностью наполнителя.

В данной работе рассматривается влияние ультразвуковых колебаний на механические и триботехнические свойства полимерных композиционных материалов на основе ПТФЭ.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являются ПТФЭ (фторопласт-4, марка ПН) и композиты на его основе, содержащие в качестве наполнителя фторопласт марки Ф-4НТД-2 и активированные природные цеолиты Кемпендяйского месторождения Республики Саха (Якутия).

Для получения гомогенной структуры ПКМ и устранения процессов агломерации активированных цеолитов перед введением в полимерную матрицу подвергали порошковую композицию к электрофизическому воздействию в ультразвуковой ванне, а также производили обработку цеолитов поверхностно-активными веществами (ПАВ) в условиях воздействия ультразвука с частотой 35 кГц.

Физико-механические свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) (предел прочности при растяжении σ_p , относительное удлинение при разрыве ϵ_p , модуль упругости) определяли на стандартных образцах (ГОСТ 11262-80). Испытания проводили на разрывной машине "UTS-2" (Германия) при скорости перемещения подвижных захватов 100 мм/мин. Структурные исследования ПКМ проведены на электронном микроскопе с рентгеноспектральным анализатором и ИК-Фурье степ-скан-спектрометре FTS 7000 Varian с приставкой НПВО. Размеры частиц цеолитов до и после обработки оценивали на оптическом микроскопе.

Экспериментальная часть

Влияние энергии ультразвуковых колебаний на механические и триботехнические свойства политетрафторэтилена апробировали сначала на полимерной смеси ПТФЭ- Ф-4НТД-2 (рис.1).

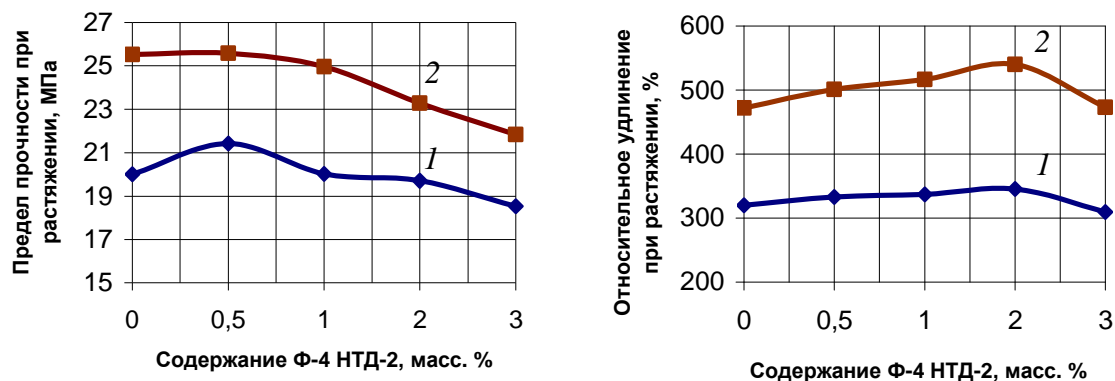


Рис.1. Зависимость деформационно-прочностных показателей ПКМ от концентрации Ф-4НТД-2: 1- без воздействия УЗ; 2- с воздействием УЗ.

Показано, что наложение ультразвуковых колебаний на порошковую композицию на основе ПТФЭ обеспечивает повышение деформационно-прочностных характеристик ПКМ. Установлено, что воздействие ультразвука на порошковую смесь фторопластов приводит к повышению на 25 % его прочности и в 1,8 раз относительного удлинения при разрыве по сравнению с исходным полимером, и в 2 и 1,5 раза соответственно по сравнению с композитами, полученными по стандартной технологии. При этом зарегистрировано некоторое снижение скорости массового изнашивания ПКМ. Это, вероятно, связано с тем, что в условиях высокочастотных колебаний существенно снижается сила взаимодействия частиц композиционной смеси, они легко смещаются относительно друг друга и достигается значительное сближение и плотная упаковка всех частиц смеси [4]. Сближение частиц способствует значительному усилению адгезии между частицами, благодаря чему достигается значительное повышение физико-механических свойств ПКМ.

Эффект снижения показателей деформационно-прочностных характеристик наполненных фторкомпозитов без наложения ультразвуковых колебаний обусловлен низкой активностью макромолекул

политетрафторэтилена к адсорбционному взаимодействию с частицами модификатора практически любого состава.

Для повышения износостойкости в активированную подобным образом в смесевую композицию добавлены цеолиты. Для снижения процессов агломерации наполнителей в объеме полимера и повышения эффективности их модифицирующего действия разработаны прекурсоры на основе активированных цеолитов посредством кавитационно-гидродинамического воздействия в среде стеарата натрия, используемого в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ), при наложении ультразвуковых колебаний. Использование цеолитов для получения прекурсоров обусловлено их каркасно-пористой структурой, благодаря чему они являются объемными носителями ПАВ. Использование стеарата натрия в качестве поверхностного модификатора цеолитов обусловлено тем, что стеараты широко используются в композициях неполярных полимеров с карбонатами, каолином и другими минералами с целью дезагрегации наполнителя и улучшения механических свойств ПКМ [5]. Известно [6,7], диспергирование твердых веществ под воздействием ультразвуковых волн применяют для получения высокодисперсных и однородных суспензий в дисперсионной среде ПАВ. Присутствие ПАВ оказывает двойное действие. С одной стороны, оно выполняет функцию стабилизатора и модификатора поверхности получаемых частиц цеолитов, а с другой - изменяет акустические параметры дисперсионной среды, тем самым влияя на условия возникновения кавитации. В кавитационной области возникают мощные гидродинамические возмущения в виде сильных импульсов сжатия (микроударных волн) и микропотоков, порождаемых пульсирующими пузырьками. Кроме того, захлопывание пузырьков сопровождается сильным локальным разогревом вещества, а также выделением газа, содержащего атомарную и ионизованную компоненты. В результате этого вещество в кавитационной области подвергается интенсивным воздействиям.

В работе [8] показано эффективность использования природных цеолитов в качестве наполнителей ПТФЭ при условии их механоактивации в планетарной мельнице АГО-2 в течение 2 мин. Сравнение физико-механических и триботехнических характеристик ПКМ в зависимости от способа активации приведено в табл. 1.

Таблица 1-Зависимость свойств ПКМ на основе ПТФЭ и природных цеолитов от способа активации наполнителя

| № | Композиция | τ , мин | Обработка УЗ, мин | σ_p , МПа | ϵ_p , % | I, мг/ч |
|---|-------------------------|--------------|----------------------|------------------|------------------|-----------|
| 1 | ПТФЭ | - | - | 20-21 | 300-320 | 75-76 |
| 2 | ПТФЭ+2 мас.% цеолита | - | - | 16-18 | 260-270 | 10,4-10,8 |
| 3 | ПТФЭ+2 мас.% цеолита | 2 | - | 21-22 | 340-350 | 3,2-3,6 |
| 4 | ПТФЭ+2 мас.% цеолита | 2 | 20 | 18-19 | 460-470 | 0,6-0,7 |

Примечание: τ -время активации цеолитов в планетарной мельнице; σ_p - прочность при растяжении; ϵ_p - относительное удлинение при разрыве; I- скорость массового изнашивания.

Из табл. 1 видно, что дополнительная обработка активированных цеолитов УЗ приводит к существенному повышению относительного удлинения при разрыве и износостойкости ПКМ в 5 раз по сравнению с композициями с активированными в планетарной мельнице цеолитами, при некотором снижении механической прочности. Повышение износостойкости свидетельствует в первую очередь об изменении структуры композиционного материала.

Далее, таким образом, модифицированные цеолиты использовали в качестве наполнителя полимерной смеси на основе ПТФЭ и Ф-4НТД-2, также обработанного УЗ в течение 20 мин (табл.2.). Установлено, что УЗ-воздействие наполнителя и полимерной смеси приводит, прежде всего, к повышению эластичности многокомпонентного материала на 80 % по

сравнению с исходным полимером и на 40% по сравнению с композитом, изготовленного по стандартной технологии.

Таблица 2 -Зависимость свойств ПКМ от способа активации

| Композиция | УЗ на полимерную смесь, мин | УЗ на цеолит в среде ПАВ, мин | σ_p , МПа | ϵ_p , % | I, мг/ч |
|--|-----------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|---------|
| ПТФЭ | - | - | 20-21 | 300-320 | 75,0 |
| ПТФЭ + 2 мас. % Ф-4 НТД-2 + 1 мас. % цеолита | - | - | 19-20 | 310-340 | 19,7 |
| ПТФЭ + 2 мас. % Ф-4 НТД-2 + 1 мас. % цеолита | 20 | - | 20-21 | 370-380 | 4,9 |
| ПТФЭ + 2 мас. % Ф-4 НТД-2 + 2 мас. % цеолита | 20 | - | 17-18 | 460-470 | 1,9 |
| ПТФЭ + 2 мас. % Ф-4 НТД-2 + 1 мас. % цеолита | 20 | 20 | 19-20 | 420-430 | 2,7 |
| ПТФЭ + 2 мас. % Ф-4 НТД-2 + 2 мас. % цеолита | 20 | 20 | 14-15 | 520-530 | 1,7 |

Характер изменения деформационно-прочностных кривых разрушения ПКМ свидетельствует о том, что модификация цеолита ПАВ в УЗ-ванне снижает хрупкость ПТФЭ. Это проявляется в образовании шейки на этих кривых, в отличие от исходного полимера и композитов, изготовленных по стандартной технологии, и значительные деформации, достигающие 530%. В этом случае можно утверждать, что у разработанных ПКМ в отличие от композитов, содержащих наполнители, не подвергнутые такому воздействию, наблюдается нехрупкое (вынужденно-эластическое) разрушение [9].

Для объяснения влияния УЗ воздействия на процессы агломерации, распределения наполнителей и структурообразования в полимерной матрице были проведены структурные исследования на электронном микроскопе с рентгено-спектральным анализатором. Установлено, что обработка цеолитов УЗ воздействием в среде ПАВ приводит к снижению склонности наполнителя к агрегированию и повышению ее дисперсности в полимерной матрице. Эти факторы в совокупности приводят к комплексному улучшению эксплуатационных характеристик ПКМ.

На оптическом микроскопе были исследованы размеры частиц цеолитов до и после обработки УЗ. Зарегистрировано уменьшение размеров частиц цеолитов в 2 раза после обработки УЗ в среде ПАВ (рис.2).

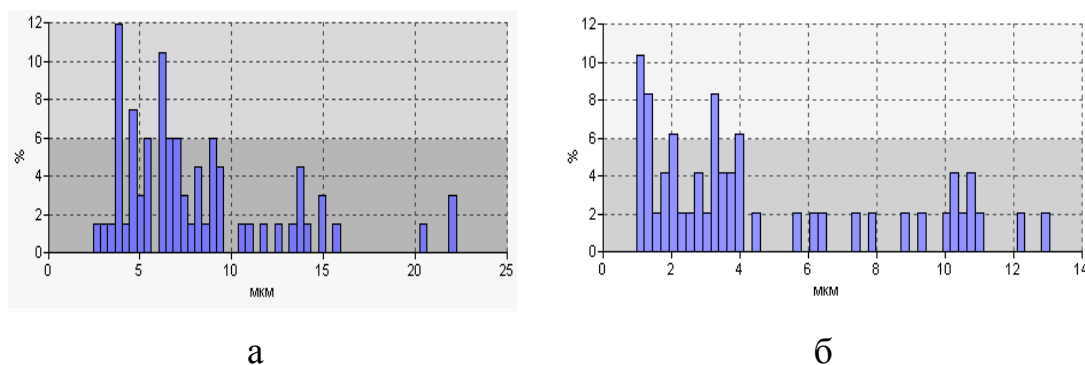


Рис.2. Распределение частиц цеолитов по размерам: а – без ультразвуковой обработки; б – с ультразвуковой обработкой.

Были проведены ИК-спектроскопические исследования поверхности трения композитов. Установлено, что интенсивность пиков соответствующих колебаниям CH_3 - и $-\text{CH}_2$ - групп возрастают у композитов обработанных УЗ (табл.3).

Таблица 3-Интенсивность полос поглощения алифатических групп на ИК-спектрах поверхностей трения ПКМ в зависимости от способа активации наполнителя

| Композиция | τ , мин | УЗ на цеолит в среде ПАВ, мин | группа | ν , cm^{-1} | I |
|-------------------------|--------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------|----------------|
| ПТФЭ + 2 мас. % цеолита | 2 | - | $-\text{CH}_3$ | 1438,9 2922,5 | 86,1 72,6 |
| | | | $-\text{CH}_2-$ | 2852,4 | 1,48 |
| ПТФЭ + 2 мас. % цеолита | 2 | 20 | $-\text{CH}_3$ | 1455,3 2922,7 | 180,3 156,1 |
| | | | $-\text{CH}_2-$ | 2852,7 | 23,7 |

Примечание: ν - частота поглощения; I - интенсивность поглощения характеристической группы.

Это свидетельствует о том, что УЗ воздействие в среде ПАВ приводит к обволакиванию частиц цеолитов ПАВ, при этом полярный остаток карбоксильной группы жирной кислоты RCOO^- – ориентируется к поверхности частиц цеолита, на котором имеются полярные ОН-группы, и покрывают ее мономолекулярным слоем, в то время как длинная, углеводородная цепь ориентируется к поверхности неполярного ПТФЭ. Это приводит гидрофобизации частиц наполнителя и повышению их совместимости с неполярным ПТФЭ. Углеводородная цепь ПАВ, ориентированного к поверхности неполярного ПТФЭ, видимо, также способствует перпендикулярной ориентации полимерных цепей, что приводит к необычно высоким значениям относительного удлинения при разрыве у ПКМ, содержащих активированные цеолиты, подвергнутых поверхностной модификации в растворе ПАВ.

Методом АСМ зарегистрировано, что наложение УЗК на компоненты ПКМ в процессе их совмещения приводит к существенному изменению структуры поверхностей трения, что выражается в сглаживании микрорельефа поверхности с уменьшением в 1,5-2 раза ее шероховатости (рис.3), по сравнению с поверхностью трения композита, не подвергнутой УЗ-воздействию. Снижение шероховатости поверхности трения ПКМ связано с равномерным распределением частиц цеолитов и уменьшением их склонности к агломерации в полимерной матрице.

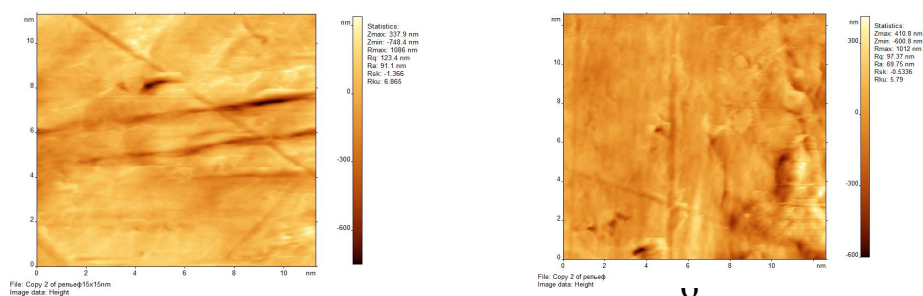


Рис.3. Топография поверхности трения ПКМ: а) Ф-4 + 2 мас. % Ф-4 НТД-2 + 2 мас. % цеолита; б) (Ф-4 + 2 мас. % Ф-4 НТД-2) УЗ + 2 мас. % цеолита, обработанного УЗ в среде ПАВ.

На основании проведенных исследований показано, что воздействие энергии ультразвуковых колебаний на порошковые композиции из ПТФЭ и ПКМ на его основе вызывает значительное изменение механических и триботехнических свойств материала. Показана перспективность применения стеарата натрия, в качестве ПАВ, для поверхностного модифицирования активированных цеолитов с целью улучшения их адгезионных свойств к полимерной матрице, снижения склонности к агрегированию и повышения дисперсности наполнителя в полимерной фазе. Эти факторы в совокупности приводят к комплексному улучшению эксплуатационных характеристик ПКМ, особенно относительного удлинения при разрыве, что делает перспективным использование разработанных материалов для изготовления не только триботехнических, но и уплотнительных деталей.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.С.Липатов Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991. 260 с.
2. Охлопкова А.А., Виноградов А.В., Пинчук Л.С. Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями. Гомель:ИММС НАНБ, 1999. 164 с.
3. В.В. Биран, И.И. Злотников, А.Н. Сенатрев, В.А. Смугуров О некоторых особенностях влияния ультрадисперсных наполнителей на физико-механические и триботехнические свойства ПТФЭ-композитов//Материалы, технологии, инструменты. Т.12, №4, 2007. С.84-88.
4. Патент РФ №2324708. 2006. RU 2324708 С2. Способ изготовления изделий из композиционных материалов на основе ПТФЭ.
5. С.Л. Баженов, А.А. Берлин, А.А. Кульков, В.Г. Ошмян Полимерные композиционные материалы: Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2010. 352 с.
6. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы.-Т.1. Киев: Академперіодика, 2001. 588 с.
7. Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури Наноматериалы.-М.:БИНОМ, Лаборатория знаний, 2008. 365 с.
8. Охлопкова А.А., Петрова П.Н Модифицирование политетрафторэтилена природными цеолитами //Материалы, технологии, инструменты. 2003. Т.8, №4. С.58-64.
9. В.В. Киреев «Высокомолекулярные соединения: Учеб. Для ВУЗов по спец. «Химическая технология высокомолекулярных соединений». М.: Высш. шк., 1992. 512 с.