



УДК 621.763+620.168:666.3.017

Влияние геомодификатора на структуру и свойства механически активированного политетрафторэтилена

К. В. Берладир¹⁾, А. Ф. Будник²⁾, В. А. Свицерский³⁾, О. А. Будник⁴⁾, П. В. Руденко⁵⁾

^{1), 2), 5)} Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, Сумы, Украина, 40007

³⁾ Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», просп. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

⁴⁾ Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, ул. Костюкова, 46, г. Белгород, Россия, 308012

Article info:

Paper received:

27 May 2015

The final version of the paper received:

27 October 2015

Paper accepted online:

30 November 2015

Correspondent Author's Address:

²⁾ info@pmtkm.sumdu.edu.ua

Совокупностью физических методов исследований изучены особенности процесса механической активации матричного политетрафторэтилена. Показано повышение физико-механических и эксплуатационных свойств и структурирующей активности ПТФЭ за счет механической активации. Добавление геомодификатора к активированной матрице ПТФЭ повышает эксплуатационные свойства полученного композита. Для более активного взаимодействия ПТФЭ - геомодификатор необходимы дополнительные исследования в направлении технологических аспектов повышения адгезионной активности связи ингредиентов композиции и свойств.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, матрица, каолин-геомодификатор, надмолекулярная структура, химические связи, физико-механические и эксплуатационные свойства, механическая активация, адгезионная активность.

ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование матричного политетрафторэтилена (ПТФЭ) компонентами различного состава, природы, морфологии и дисперсности – эффективное направление современного полимероведения в совершенствовании функциональных полимерных композитов, так как позволяет устранять негативные особенности чистого ПТФЭ: значительную хладотекучесть и низкую износостойкость вследствие физико-химических процессов в зоне фрикционного взаимодействия [1].

Наряду с традиционными наполнителями все более широкое распространение в качестве функциональных модификаторов при создании композиционных материалов на основе ПТФЭ приобретают компоненты природного происхождения - геомодификаторы, к которым относят слюды, глины, трепел, шунгит [2]. Различное кристаллохимическое строение природных наполнителей предусматривает образование дисперсных частиц с различными морфологическими особенностями.

В соответствии с предыдущими исследованиями [3] в качестве дисперсных наполнителей выбраны каолины, которые значительно отличаются по минералогическому и химическому составу, а соответственно и по активности поверхности.

Полимерные матрицы, наполненные дисперсными наполнителями, являются гетерогенными систе-

мами, в которых структура слоя на границе раздела отличается от структуры исходного полимера. Характерные поверхностные явления на границе фаз - хемосорбция, адсорбция, адгезионная взаимодействие, релаксационные процессы - определяют параметры деформационно-прочностных и структурных характеристик граничного слоя и композита в целом [4].

Обеспечение оптимального уровня взаимодействия матричного полимера и частиц наполнителя определяет структуру и характеристики граничных слоев. Оно затруднено вследствие специфического строения молекулярной цепи ПТФЭ, что обуславливает выраженную химическую инертность к большому числу твердофазных компонентов, а практически отсутствию вязкотекучего состояния не способствует смачиванию поверхностного слоя частиц модификатора-наполнителя.

Физической основой структурного модифицирования полимеров является изменение условий протекания процессов кристаллизации и формирования надмолекулярной структуры полимера при изменении активности и содержания модифицирующих наполнителей и интенсивности внешнего энергетического воздействия на ингредиенты композиции в целом.

В связи с характерным молекулярным и надмолекулярным строением ПТФЭ наиболее распространенными и эффективными методами активации его

структурного строения является механохимическое воздействие в высокоэнергетических установках [5] и модифицирование наполнителями различной природы [6].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследований являются ПТФЭ торговой марки Ф-4-ПН (ГОСТ 10007), в качестве геомодификатора - каолина марок КС-1 Глуховецкого (Винницкая обл.) и Просьянского (Днепропетровская обл.) месторождений, а также композиты на основе ПТФЭ.

Композицию ПКМ получали сухим смешением навесок компонентов в лопастном смесителе МРП-1М. Образцы материалов для испытаний готовили по технологии холодного прессования (давление прессования $P_{пр} = 50,0 - 70,0$ МПа с последующим свободным спеканием таблетированных заготовок на воздухе при (365 ± 5) °С со скоростью нагрева - охлаждения 40 °С/ч.

Исследование свойств композита включало определение плотности ρ (г/см³), прочности при разрыве σ_p (МПа), относительного удлинения δ (%) и интенсивности изнашивания $I \cdot 10^{-6}$ (мм³/Н·м) в соответствии с нормативными документами.

Испытания на прочность и относительное удлинение при разрыве проводили на кольцевых образцах диаметрами $\phi 50 \times \phi 40$ и высотой 10 мм с помощью жестких полудисков (ГОСТ 11262) на разрывной установке Р-1 (ГОСТ 4651) при скорости движения ползуна 0,25 см/мин.

Интенсивность изнашивания материалов исследовали на серийной машине трения СМТ-1 по схеме «частичный вкладыш-вал».

Величину износа образцов определяли гравиметрически на аналитических весах с точностью до 10^{-5} грамм и пересчитывали на интенсивность изнашивания по известным методикам. Изучение надмолекулярной структуры ПТФЭ композитов проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU.

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

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Активация порошка ПТФЭ проводилась сухим помолом в мельнице МРП-1М с разной частотой вращения рабочих органов в интервале $n = 5000 - 9000$ мин⁻¹ и в течение экспериментально определенного интервала времени $\tau = 3 - 8$ мин.

Найдено, что оптимальные показатели соотношения физико-механических и триботехнических свойств имеет активированный ПТФЭ при режиме $n = 9000$ мин⁻¹ на протяжении 5 минут: прочность при разрыве в этом случае $\sigma_p = 24,8$ МПа, относительное удлинение $\delta = 415$ %, интенсивность изнашивания $I = 610 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м.

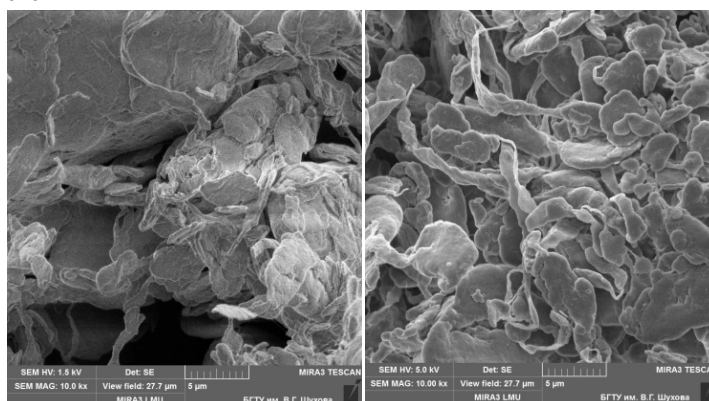
У неактивированного полимера $\sigma_p = 9,5$ МПа, $\delta = 96$ %, $I = 1133 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м [7], т. о. показатели свойств у активированного ПТФЭ выше на 25 – 50 %,

что доказывает эффективность такого технологического приема повышения свойств ПТФЭ.

С целью изучения особенностей процессов структурной модификации ПТФЭ при механохимической активации и введении дисперсных геомодификаторов, их влияния на фазовый состав, параметры надмолекулярной структуры и физико-механические свойства композитов, проведены исследования получаемых структур композиционных материалов методами электронной микроскопии.

На микрофотографиях идентифицируются частицы наполнителя и надмолекулярные образования активированной матрицы, характер которых зависит от концентрации наполнителя.

Во всем концентрационном диапазоне наполнения композиты имеют однофазную структуру, подобную структуре чистого ПТФЭ, но более пористую (рис. 1).



а)

б)

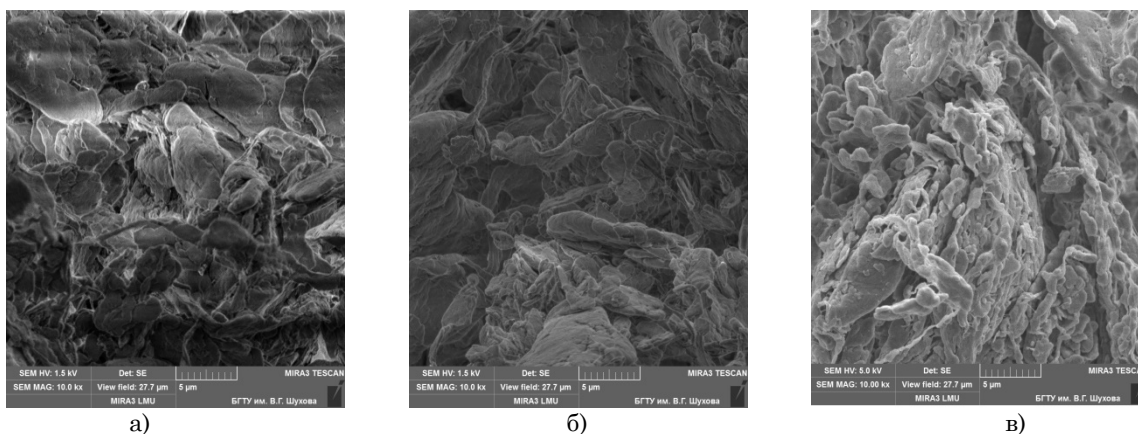
Рисунок 1 - Микроструктура ПТФЭ композита с наполнителем из каолина КС-1: а) Глуховецкого месторождения, б) Просьянского месторождения

При увеличении концентрации наполнителя надмолекулярная структура матрицы становится более рыхлой и дефектной, увеличивается количество микропустот (рис. 2), наблюдаются отдельные частицы каолина, которые отделены от матрицы микротрещинами вдоль всей поверхности частицы.

Увеличение концентрации наполнителя приводит также к агрегатированию частиц каолина. Эти изменения проявляются особенно заметно при концентрациях геомодификатора выше 6 % масс. Указанные изменения морфологии надмолекулярной структуры матрицы при введении каолина свидетельствуют о недостаточном уровне структурной активности каолинов как наполнителя и отсутствии устойчивой адгезионной связи между матрицей и наполнителем.

Композиты, разработанные на основе активированной матрицы ПТФЭ и каолина, имеют более высокие показатели свойств, чем с неактивированной матрицей (табл. 1).

Приведенные в таблице результаты испытаний позволяют сделать вывод о более эффективной модификации матрицы ПТФЭ каолином КС-1 из Просьянского месторождения.



а)

б)

в)

Рисунок 2 - Микроструктура ПТФЭ композита с каолином КС-1 Глуховецкого месторождения при его содержании (масс. %): а) 2; б) 4; в) 6

Таблица 1 - Свойства ПТФЭ композитов, наполненных каолином марки КС-1 различного происхождения

Номер обр.	Состав композита	Плотность ρ , г/см ³		Прочность при разрыве σ_r , Мпа		Относительное удлинение δ , %		Интенсивность изнашивания $I \cdot 10^{-6}$, мм ³ /Н·м	
		акт.	неакт.	акт.	неакт.	акт.	неакт.	акт.	неакт.
1	98 % ПТФЭ + + 2 % КС-1 (Просьянский)	2,18	2,19	16,6	15,0	409	350	10,80	11,95
2	98 % ПТФЭ + + 4 % КС-1 (Просьянский)	2,17	2,18	12,3	12,1	315	295	11,75	12,50
3	98 % ПТФЭ + + 6 % КС-1 (Просьянский)	2,16	2,17	13,8	13,5	445	420	12,95	13,45
4	98 % ПТФЭ + + 2 % КС-1 (Глуховецкий)	2,18	2,19	14,5	13,1	344	310	11,59	12,35
5	96 % ПТФЭ + + 4 % КС-1 (Глуховецкий)	2,17	2,18	10,6	10,5	273	250	12,90	13,50
6	94 % ПТФЭ + + 6 % КС-1 (Глуховецкий)	2,16	2,17	12,2	12,1	363	330	13,60	13,98
7	80 % ПТФЭ + 20 % кокс (контроль)	2,18	2,19	15,9	14,6	380	340	12,65	13,50

Проведенные исследования выявили, что механически активированный полимер с каолином не взаимодействует, т. е. в полимерном композите ПТФЭ/каолин компоненты не связаны между собой химическими связями. Вероятнее всего эта связь осуществляется за счет Ван-дер-Ваальсовых сил, что позволяет получить композиты с необходимыми физико-механическими свойствами.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования двойной системы активированный ПТФЭ/каолин позволяют сделать следующие основные выводы:

1. Механически активированный ПТФЭ имеет более высокие (в 2,6 - 4,3 раза) значения физико-механических и триботехнических свойств, чем неактивированный.

2. Каолин КС-1 Просьянского месторождения более реакционноспособный к формированию гомогенной структуры ПТФЭ композита с необходимыми эксплуатационными свойствами.

3. Частицы наполнителя из каолина располагаются преимущественно в аморфных областях матрицы ПТФЭ, усиливая структуру композита.

4. Умеренные значения эксплуатационных свойств ПТФЭ композита с каолином обусловлены относительно невысокой адгезионной способностью наполнителя и, очевидно, требуют дополнительных технологических приемов для ее повышения, в т. ч. технологическими методами энергетического воздействия как при подготовке ингредиентов, так и получении композиции.

5. Проведенные исследования подтвердили практическую возможность использования каолинов - геомодификаторов при получении композиции с требуемыми свойствами на основе активированного ПТФЭ.

Effect of the geomodifier on properties and structure of mechanically activated polytetrafluoroethylene

K. V. Berladir¹⁾, A. F. Budnik²⁾, V. A. Sviderskiy³⁾, O. A. Budnik⁴⁾, P. V. Rudenko⁵⁾

^{1), 2), 5)} *Sumy State University, 2, Rimsky Korsakov Str., 40007, Sumy, Ukraine*

³⁾ *National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Victory avenue, 37, m. Kyiv, Ukraine, 03056*

⁴⁾ *Belgorod State Technological University of V. Shukhov, 46, Str. Kostyukova, Belgorod, Russia, 308012*

Peculiarities of the mechanical activation process matrix PTFE are investigated by the set of physical research methods. The increasing physical-mechanical and operational properties and structure-activity of PTFE due to mechanical activation is shown. Addition of geomodifier to the activated matrix of PTFE improves the operational properties (in 2,6 – 4,3 times) of the obtained composite. Studies have confirmed the feasibility of using kaolin - geomodifiers in preparing the compositions with the desired properties based on the activated PTFE. More active interaction of PTFE - geomodifier requires extensive research in the direction of the technological aspects of increasing the adhesive bond and properties of composition ingredients.

Key words: polytetrafluoroethylene, matrix, kaolin-geomodifiers, supramolecular structure, chemical connections, physical-mechanical and operational properties, mechanical activation, adhesion activity.

Вплив геомодифікаторів на структуру і властивості механічно активованого політетрафторетилену

К. В. Берладир¹⁾, А. Ф. Будник²⁾, В. А. Свидерський³⁾, О. А. Будник⁴⁾, П. В. Руденко⁵⁾

^{1), 2), 5)} *Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, Україна, 40007*

³⁾ *Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», просп. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056*

⁴⁾ *Белгородський державний технологічний університет ім. В. Г. Шухова, вул. Костюкова 46, м. Белгород, Росія, 308012*

Сукупністю фізичних методів досліджень вивчені особливості процесу механічної активації матричного політетрафторетилену. Показано підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей і структуровальної активності ПТФЕ за рахунок механічної активації. Додавання геомодифікаторів до активованої матриці ПТФЕ підвищує експлуатаційні властивості одержаного композиту. Для більш активної взаємодії ПТФЕ-геомодифікаторів необхідні додаткові дослідження у напрямку технологічних аспектів підвищення адгезійної активності зв'язку інгредієнтів композиції і властивостей.

Ключові слова: політетрафторетилен, матриця, каолін-геомодифікатори, надмолекулярна структура, хімічні зв'язки, фізико-механічні та експлуатаційні властивості, механічна активація, адгезійна активність.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Машков Ю. К. Трибофизика и свойства наполненного фторопласта / Ю. К. Машков. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 1997. – 192 с.
2. Мікульюнок І. О. Термопластичні композитні матеріали та їх наповнювачі: класифікація та загальні відомості / І. О. Мікульюнок // Хімічна промисловість України. - 2005. - № 5. - С. 30 - 39.
3. Сикорский А. А. Реологическое поведение водных суспензий каолина в присутствии поверхностно-активных веществ / А. А. Сикорский, А. В. Миролюк, В. А. Свидерский // Технологический аудит и резервы производства. – 2013. - № 2/1 (10). – С. 45 - 48.
4. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю. С. Липатов. – М. : Химия, 1991. – 260 с.

5. Фізико-хімічні аспекти механічної активації політетрафторетиленової композиції при отриманні та рециклінгу / А. Ф. Будник, Х. В. Берладир, В. А. Свидерський, О. А. Будник, П. В. Руденко, А. А. Ільїних // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 2/11 (68). – С. 9 - 15.
6. Будник О. А. Физико-химические и технологические аспекты подготовки углеволокнистого наполнителя для композита на основе политетрафторэтилена / О. А. Будник // Научно-теоретический журнал «Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова». – 2014. - № 2. - С. 116 - 122.
7. Структурные изменения матрицы ПТФЭ - композитов / О. А. Будник, К. В. Берладир, А. Ф. Будник, П. В. Руденко // Научно-теоретический журнал «Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова». – 2015. - № 4. - С. 104 - 112.

REFERENCES

1. Mashkov, Yu.K. (1997). Teplofizika i svoystva napolnennogo ftoroplasta [Thermophysics and properties of filled polytetrafluorethylene]. Omsk: Izd-vo OmGTU [in Russian].
2. Mikulonok, I.O. (2005). Termoplastychni kompozytni materialy ta yikh napovnyuvachi: klasyfikatsiya ta zahal'ni vidomosti [Thermoplastic composite materials and their filler: classification and general information]. Khimichna promyslovist' Ukrayiny - Chemical industry of Ukraine, 5, 30-39 [in Ukrainian].
3. Sikorsky, A.A., Myronyuk, A.V., Sviderskiy, V.A. (2013). Reolohycheskoe povedeniye vodnykh suspenzyy kaolyna v prysutstviy poverkhnostno-aktyvnykh veshchestv [The rheological behavior of aqueous suspensions of kaolin in the presence of surfactants]. Tekhnologicheskyy audit i rezervy proizvodstva - Technological audit of production and reserves, 2/1, 45-48 [in Russian].
4. Lipatov, Yu.S. (1991). Fiziko-khimicheskiye osnovy napolneniya polimerov [Physico-chemical basis of filled polymers]. Moskva: Khimiya [in Russian].
5. Budnik, A.F., Berladir, K.V., Sviderskiy, V.A., Budnik, O.A., Rudenko, P.V., Ilyinh, A.A. (2014). Fizyko-khimichni aspekty mekhanichnoyi aktyvatsiyi politetraftoretylenovoyi kompozytsiyi pry otrymanni ta retsyklinhu [Physico-chemical aspects of mechanical activation politetraftoretylenovoyi composition receipt and recycling]. Vostochno-evropeyskyy z0hurnal peredovykh tekhnolohyy - Eastern European Journal of advanced technologies, 2/11, 9-15 [in Ukrainian].
6. Budnik, O.A. (2014). Fiziko-khimicheskiye i tekhnologicheskyye aspekty podgotovki uglevoloknistogo napolnitelya dlya kompozita na osnove politetraftoretilena [Physical-chemical and technological aspects of the preparation of carbon fiber filler for composite based on PTFE]. Nauchno-teoreticheskyy zhurnal «Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova» - Scientific-theoretical journal "Bulletin of BSTU V.G. Shukhov", 2, 116-122 [in Russian].
7. Budnik, O.A., Berladir, K.V., Budnik, A.F., Rudenko, P.V. (2015). Strukturnyye izmeneniya matritsy PTFE – kompozitov [Structural changes PTFE matrix - composites]. Nauchno-teoreticheskyy zhurnal «Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova» - Scientific-theoretical journal "Bulletin of BSTU V.G. Shukhov", 4, 104-112 [in Russian].