

УДК 621:763:678.019

О. А. БУДНИК¹, Х. В. БЕРЛАДІР², А. Ф. БУДНИК³, П. В. РУДЕНКО³

¹Бєлгородський державний технологічний університет ім. В. Г. Шухова, Росія

²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Україна

³Сумський державний університет, Україна

ПІДВИЩЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТРИБОТЕХНІЧНИХ ПТФЕ КОМПОЗИТІВ МЕТОДАМИ МЕХАНІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ

Досліджено вплив механічної активації політетрафторетиленової матриці на зміну структури, фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей полімерного композиту.

Ключові слова: політетрафторетилен, механічна активація, структура, властивості, зносостійкість.

Вступ. Використання композиційних матеріалів на полімерній основі – важливий фактор підвищення ефективності та успішного розвитку провідних галузей техніки. Однак сучасна техніка висуває нові і більш високі вимоги до фізико-механічних властивостей полімерних композиційних матеріалів (ПКМ), у зв'язку з чим актуальним є дослідження впливу різних факторів на структуру і триботехнічні властивості створюваних композитів. Поставлена задача може бути вирішена методами структурної модифікації полімерної матриці ПКМ.

Серед методів модифікування найбільш доступним і простим є метод модифікування за рахунок механохімічних і термомеханічних процесів при підготовці матриці композиту [1].

Загалом, питанню дослідження механізмів впливу механічної активації на структуру і властивості політетрафторетилену (ПТФЕ) та композитів на його основі, присвячено невинувато мало робіт [1-5].

Тому, дослідження в даному напрямку представляються актуальними і своєчасними.

Постановка проблеми. Незважаючи на певні досягнення в галузі дослідження впливу обраного процесу модифікації на структуру і властивості ПТФЕ та його композитів, практично відсутні дані про використання механічної активації в якості попередньої обробки матриці ПТФЕ для підвищення адгезії з наповнювачем та підвищення зносостійкості.

Підвищення зносостійкості і терміну служби вузлів тертя залежить, в першу чергу, від триботехнічних та фізико-механічних властивостей композиційних матеріалів на основі ПТФЕ.

Найбільш перспективним способом зміни властивостей ПКМ є модифікування полімерів, які випускаються в промисловості, із залученням різних технологічних прийомів – фізичних впливів шляхом механічної активації, введення активованих інгредієнтів та ін. При реалізації цього підходу можливе не тільки значне поліпшення трибологічних властивостей, а й здійснення його технологічно простіше і набагато меншими витратами.

Тому метою проведених досліджень є розробка науково-обґрунтованих основ впливу процесу попередньої механохімічної активації матриці з ПТФЕ для ПКМ на її надмолекулярну будову і експлуатаційні та триботехнічні властивості композиту.

Об'єкти і методи досліджень. Об'єктом досліджень є ПТФЕ торгової марки Ф-4-ПН (ГОСТ 10007-80) та композити на його основі.

Зразки композитів отримували вільним спіканням таблетованих заготовок на повітрі при $365 \pm 5^\circ\text{C}$ зі швидкістю нагрівання – охолодження $40^\circ\text{C}/\text{год}$.

Вивчення надмолекулярної структури активованого порошку ПТФЕ проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа високого дозволу TESCAN MIRA 3 LMU.

Методика дослідження властивостей композиту включала визначення щільності ρ ($\text{кг}/\text{м}^3$), міцності при розриві σ_r (МПа), відносного подовження δ (%) і інтенсивності зношування $I \cdot 10^{-6}$ ($\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$).

Випробування на міцність і відносне подовження при розриві проводили на кільцевих зразках діаметрами $\varnothing 50 \times \varnothing 40$ і висотою 10 мм за допомогою жорстких напівдисків (ГОСТ 11262-80) на розривній установці Р-1 (ГОСТ 4651-82) при швидкості руху повзуна $0,25 \text{ см}/\text{хв}$. Щільність (ρ) зразків визначали методом гідростатичного зважування (ГОСТ 15139-69).

Дослідження інтенсивності зношування проводили на серійній машині тертя СМТ-1 за схемою «часткова вставка-вал» в режимі тертя без зовнішнього мастила. Контртіло являло собою ролик $\varnothing 48$ мм із сталі 45 (HRC 25, Ra – 0,30 мкм). Часткова вставка виготовлялася з ПТФЕ і являла собою сектор шириною 16 мм з кільця $\varnothing 80$ на $\varnothing 60$ мм і висотою 9 мм. Величину зносу зразків визначали гравіметрично на аналітичних вагах з точністю до 10^{-5} грам і перераховували на інтенсивність зношування за відомими методиками.

Обробку експериментальних даних здійснювали методами математичної статистики і математичного планування експерименту.

Зміст та обговорення результатів досліджень. Попередню механічну активацію ПТФЕ матриці проводили на експериментальному змішувачі, виготовленому на базі млина МРП-2 з частотою обертання робочих органів, яка варіювалася в межах від 5000 до 14000 хв^{-1} . Загальний час активації становив 3, 5 і 8 хв. (з позмінним режимом роботи млина через 1 хвилину).

Визначено, що оптимальним за результатом, що досягається, є режим механічної активації матриці ПТФЕ з числом обертів робочих органів подрібнювача $n = 9000 \text{ хв}^{-1}$ протягом 5 хвилин. Структура ПТФЕ залежно від режиму активації представлена на рис. 1.

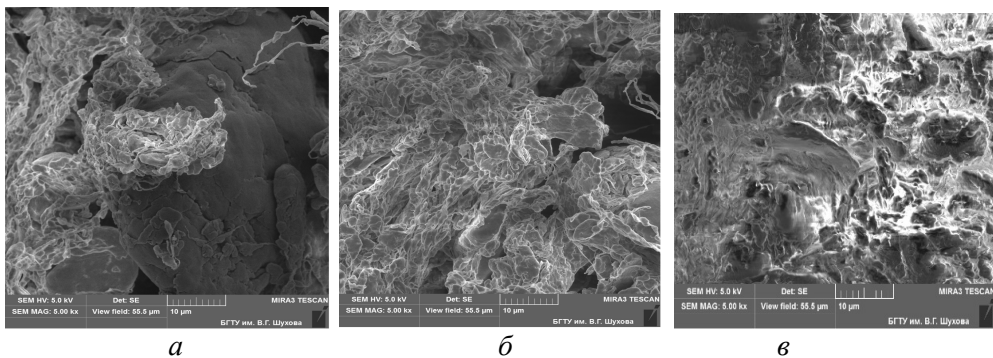


Рис. 1. Структура ПТФЕ в залежності від режиму активації:
 $a - n = 5000 \text{ хв}^{-1}$; $b - n = 7000 \text{ хв}^{-1}$; $c - n = 9000 \text{ хв}^{-1}$, $\tau = 5 \text{ хв}$

З аналізу представлених мікрофотографій випливає, що надмолекулярна структура ПТФЕ при механічній активації зазнає істотних змін – з ламелярної

невпорядкованої в структуру з вищою впорядкованістю аж до сферолітної. Полімер з такою структурою має більш високу зносостійкість, що підтверджено експериментально (табл. 1).

В ході процесу активації енергія, яка передається змішувальним органом матеріалу при ударній дії, витрачається не тільки на перерозподіл часток в об'ємі полімеру, але і на збільшення питомої поверхні (диспергування матеріалу), а, більшою мірою, на збільшення внутрішньої енергії полімеру-матриці.

Таблиця 1

Вплив технології отримання на механічні та триботехнічні властивості ПТФЕ

№ зразка	Технологія отримання	Щільність ρ , г/см ³	Міцність при розриві σ_b , МПа	Відносне подовження δ , %	Інтенсивність зношування I, 10 ⁻⁶ мм ³ /Н·м
1	неактивований	2,269	9,5	96	1133
2	$\tau=3$ хв., $n=5000$ хв ⁻¹	2,208	10,2	240	1080
3	$\tau=3$ хв., $n=7000$ хв ⁻¹	2,199	10,7	270	970
4	$\tau=3$ хв., $n=9000$ хв ⁻¹	2,203	19,6	290	890
5	$\tau=3$ хв., $n=14000$ хв ⁻¹	2,209	17,0	305	1100
6	$\tau=5$ хв., $n=5000$ хв ⁻¹	2,211	21,6	416	930
7	$\tau=5$ хв., $n=7000$ хв ⁻¹	2,205	23,5	423	820
8	$\tau=5$ хв., $n=9000$ хв ⁻¹	2,214	24,8	415	610
9	$\tau=5$ хв., $n=14000$ хв ⁻¹	2,160	16,3	198	690
10	$\tau=8$ хв., $n=5000$ хв ⁻¹	2,175	17,3	280	800
11	$\tau=8$ хв., $n=7000$ хв ⁻¹	2,211	18,2	358	717
12	$\tau=8$ хв., $n=9000$ хв ⁻¹	2,213	18,0	340	720
13	$\tau=8$ хв., $n=14000$ хв ⁻¹	2,119	17,9	320	780

Залежно від часу впливу і імпульсу в процесі активації за рахунок енергії пружного деформування в поверхневих шарах матеріалу виникають активні нерівноважні стани, обумовлені коливанням атомів, електронним збудженням та іонізацією, деформуванням зв'язків і валентних кутів, а також процесами міграції структурних елементів і масопереносу.

При попередній активації проходить механохімічне руйнування макромолекул політетрафторетилену з утворенням радикальних осколків.

Наявність, з одного боку, активної поверхні частинки наповнювача, а з іншого – вільного радикала макромолекули ПТФЕ, може ініціювати реакцію щеплення полімеру до наповнювача. Хоча такі реакції з утворенням хімічних зв'язків між полімером і поверхнею наповнювача протікають тільки по активних центрах і носять імовірнісний характер, проте їх внесок у зміцнення композиційного матеріалу дуже суттєвий. Це призводить також до збереження речовиною полімеру надлишкової енергії, зміни термодинамічних характеристик, підвищенню його реакційної здатності.

Крім того, механічне навантаження в результаті зіткнення частинок призводить до виникнення метастабільних станів поверхневих шарів частинок полімеру. Такі зіткнення частинок відбуваються протягом декількох секунд і супроводжуються в точках дотику поверхонь локальним підвищенням температури і зростанням тисків. Всі ці явища ведуть до утворення на поверхні частинок некомпенсованих валентностей, сприяють взаємодії частинок наповнювача в композиті, ініціювання реакції полімеризації мономерів або утворення хімічного зв'язку з полімерними радикалами.

Вплив зовнішніх сил на ненаповнений ПТФЕ призводить до підвищення параметрів його деформаційно-міцнісних характеристик (міцності при розриві в 2,6 рази, відносного подовження при розриві в 4,3 рази) при збереженні високих триботехнічних показників. Це, очевидно, пов'язано з утворенням нових реакційних центрів і збільшенням поверхневої енергії окремих фрагментів макромолекул в результаті дії пружних і пластичних деформацій.

Найкращі показники має активований ПТФЕ при $n = 9000 \text{ хв}^{-1}$ протягом 5 хвилин: міцність при розриві $\sigma_p = 24,8 \text{ МПа}$, відносне подовження $\delta = 415 \%$, інтенсивність зношування $I = 610 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$. У неактивованого ПТФЕ $\sigma_p = 9,5 \text{ МПа}$, $\delta = 96 \%$, $I = 1133 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$.

Підвищення зносостійкості ПТФЕ в ході механоактивації пов'язано із зменшенням ступеня кристалічності і збільшенням середньої міжшарової відстані в процесі фрикційної взаємодії та структурної пристосованості модифікованого ПТФЕ в умовах тертя і прояви синергетичних ефектів самоорганізації трибоструктур, що володіють підвищеною зносостійкістю.

Композити, створені на основі такої активованої матриці мають значно вищі трибологічні показники (табл. 2), ніж з неактивованою матрицею.

Таблиця 2

Властивості ПТФЕ композитів в залежності від механічної активації матриці

Композит	Властивості							
	Щільність ρ , г/см ³		Міцність при розриві σ_b , МПа		Відносне подовження δ , %		Інтенсивність зношування I , $10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$	
	неакт ив.	актив	неактив	актив	неактив	актив	неактив	актив
Ф4УВ10	2,01	2,02	17,5	17,9	90	98	25–60	21–51
Ф4УВ15	1,98	1,99	18,3	19,1	105	115	20–50	17–42
Ф4УВ20	1,96	1,98	20,4	22,1	120	145	19–45	16–38
Ф4УВ25	1,95	1,96	16,9	18,4	115	125	18–40	15–34

Мікрофотографії поверхні тертя композитів (рис. 2) підтверджують, що внаслідок зростання адгезійного зв'язку «активована матриця ПТФЕ – наповнювач» процес зношування менш активний, ніж у композита з неактивованою матрицею.

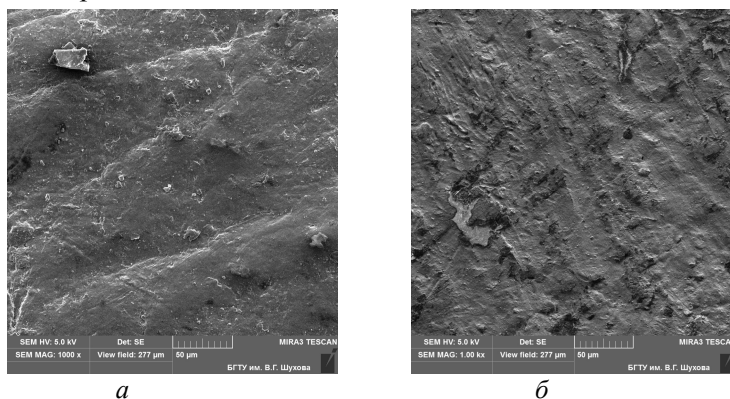


Рис. 2. Мікрофотографії поверхні тертя ПТФЕ композитів: *а* – з неактивованою матрицею; *б* – з активованою матрицею

На мікрофотографіях ясно видно, що в разі зношування композиту з неактивованим ПТФЕ (рис. 2, *а*) сліди зношування більш глибокі, спостерігаються борозни знеміцненого матеріалу і т.д., а при зношуванні композиту з активованим ПТФЕ цього не спостерігається (рис. 2, *б*).

Використання такого композиту в якості вузлів тертя компресора 4ГМ 2,5 У-2/3-250 (сальникових ущільнень та поршневих кілець) дало змогу підвищити його працездатність в 2,3 рази.

Висновки:

1. Механічна активація матриці ПТФЕ призводить до зміни надмолекулярної структури та підвищенню її реакційної здатності.

2. Така зміна призводить до утворення полімерних структур, які суттєво підвищують опір зношування матеріалу.

3. Найкращі показники має активований ПТФЕ при $n = 9000 \text{ хв}^{-1}$ протягом 5 хвилин: міцність при розриві $\sigma_p = 24,8 \text{ МПа}$, відносне подовження $\delta = 415 \%$, інтенсивність зношування $I = 610 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$. У неактивованого ПТФЕ $\sigma_p = 9,5 \text{ МПа}$, $\delta = 96 \%$, $I = 1133 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$.

Список літератури

1. Будник О. А. Влияние механической активации политетрафторэтиленовой матрицы на ее физико-химические и эксплуатационные свойства /О. А. Будник, В. А. Сви-дерский, К. В. Берладир, А. Ф. Будник, П. В. Руденко // Научно-теоретический журнал «Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова». – 2014. – № 4. – С. 10–17.

2. Будник О. А. Вуглепластики триботехнічного призначення на основі фторопласту-4 та модифікованого вуглецевоволокнистого наповнювача : дис. ... канд. техн. наук. / О. А. Будник. – Д., 2011. – 160 с.

3. Сіренко Г. О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошоків термостійких полімерів та вуглецевих волокон : дис. ... докт. техн. наук. / Г. О. Сіренко. – Київ, 1997. – 431 с.

4. Машков Ю. К. Структура и износостойкость модифицированного политетрафторэтилена / Ю. К. Машков, Л. Ф. Калистратова, З. Н. Овчар. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 1998. – 144 с.

5. Охлопкова А. А. Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена / А. А. Охлопкова, П. Н. Петрова, С. Н. Попов, С. А. Слепцова // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва Д.И. Менделеева). – 2008. – № 3. – С. 147–152.

Стаття надійшла до редакції 09.07.2014

O. A. BUDNYK, K. V. BERLADIR, A. F. BUDNYK, P. V. RUDENKO

INCREASING OF PHYSICOCHEMICAL AND PERFORMANCE PROPERTIES OF TRIBOLOGICAL PTFE COMPOSITES BY METHODS OF MECHANICAL ACTIVATION

Shown the influence of mechanical activation polytetrafluoroethylene matrix of polymer composite on the structure and properties. Determined that the mechanochemical activation of polytetrafluoroethylene matrix affects on its supramolecular structure and performance characteristics. Chosen efficient grinding equipment and substantiated its operating modes. Shown the essential increase in performance properties of the activated polymer.

Keywords: polytetrafluoroethylene, mechanical activation, structure, properties, wear resistance.

Будник Олег Анатолійович – канд. техн наук, доцент, доцент кафедри неорганічної хімії, Белгородський державний технологічний університет ім. В. Г. Шухова, вул. Костюкова, 46, м. Белгород, Росія, 308012, тел.: +38 920 591 51 69, E-mail: phd.budnyk@gmail.com.

Берладір Христина Володимирівна – аспірантка кафедри хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», пр-т. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056, тел.: +38 066 380 50 99, E-mail: berladirkristina@yandex.ua.

Будник Анатолій Федорович – канд. техн наук, доцент, доцент кафедри прикладного матеріалознавства і технології конструкційних матеріалів, Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, Україна, 40007, тел.: +38 096 790 57 31, E-mail: mr.budnik@mail.ru.

Руденко Павло Володимирович – асистент кафедри прикладного матеріалознавства і технології конструкційних матеріалів, Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, Україна, 40007, тел.: +38 066 102 05 48, E-mail: rudenkof-4@yandex.ua.