

УДК 678: 543.421-422; 539.32

Исследование структуры и свойств политетрафторэтилена, армированного волокном Арселон

А.И. Буря¹, С.В. Калиниченко¹, Г.А. Баглюк², А.С. Редчук³

¹Днепропетровский государственный технический университет, кафедра физики конденсированного состояния

2, ул. Днепропетровская, Камьянское, 51916, Украина, *E-mail: ol.burya@gmail.com

²Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, отдел износостойких и коррозионностойких порошковых конструкционных материалов

3, ул. Кржижановского, Киев, 03680, Украина

³Днепропетровский государственный технический университет, лаборатория композитных материалов

2, ул. Днепропетровская, Камьянское, 51916, Украина

ИК-спектральным анализом идентифицированы спектры экспериментальных образцов политетрафторэтилена и органопластиков на его основе, полученных методом сухого смешивания и компрессионного прессования, где с помощью ИК-спектров и физико-механических испытаний показано влияние органического наполнителя на процессы формирования структуры и прочностных характеристик исходного полимера и органопластиков. Установлено, что полученные материалы на основе политетрафторэтилена, содержащие 5–10 % мас. волокна, превосходят базовый пластик по ударной вязкости, модулю упругости и пределу текучести при сжатии в 1,2; 1,6 и 3,3 раза соответственно.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, органопластик, волокно Арселон, ИК-спектральный анализ, физико-механические свойства.

Введение.

Создание приборов и машин нового поколения с высокими технико-экономическими характеристиками, отличающихся высокой надежностью и долговечностью, тесно связано с применением новых конструкционных материалов, особенно полимерных композиционных материалов (ПКМ). Именно они на сегодняшний день играют одну из основных ролей в развитии приборо- и машиностроения и дают возможность не только заменить различные металлы и сплавы, но и повысить надежность и долговечность деталей машин, в особенности деталей узлов трения. Детали, изготовленные из ПКМ, имеют меньшую массу, работают практически бесшумно, обладают демпфирующей способностью, в большинстве случаев не требуют смазки [1].

ПКМ на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) широко применяют для изготовления деталей узлов трения машин благодаря уникальному комплексу физико-механических, химических и триботехнических свойств. Однако к существенным недостаткам данного материала следует отнести низкую адгезию, твердость и износостойкость. К настоящему времени

накоплен богатый экспериментальный опыт по изучению влияния различных наполнителей на структуру и физико-механические свойства композитов на основе ПТФЭ [2–6]. Несмотря на это, изучение процессов структурообразования в полимерных композиционных материалах на основе ПТФЭ с использованием новых наполнителей, а также их влияния на свойства полученных материалов является по-прежнему актуальным.

Использование в качестве армирующих наполнителей волокон из синтетических термостойких полимеров для создания антифрикционных материалов позволяет не только улучшить их теплофизические, физико-механические и трибологические характеристики, но и значительно упростить конструкцию узлов трения. Для создания новых антифрикционных ПКМ, армированных волокнистыми наполнителями, так называемых органопластиков (ОП), предназначенных для эксплуатации при высоких нагрузках и скоростях скольжения, наиболее перспективными являются полиоксадиазольные волокна [7, 8].

Целью данной работы являлось изучение свойств ПТФЭ, армированного 5–20 % мас. полиоксадиазоль-

Таблица 1. Свойства исходного связующего фторопласта-4

Плотность, г/см ³	T, °C			Влагопроницаемость, кг/(м·с·Па)	Кислородный индекс, %
	T _{пл.}	T _{с.}	T _{разл.}		
2,2	345	127	>425	(6,3–12,6)·10 ⁻¹⁵	95

Примечание: T_{пл.}, T_{с.}, T_{разл.} – температуры плавления, стеклования, разложения.

Таблица 2. Основные характеристики армирующего волокна

Волокно	Плотность, г/см ³	Разрывная прочность, Н/текс	Разрывное удлинение, %	Начальный модуль (при 1 % удлинении), ×10 ³ МПа
Арселон	1,43	0,4–0,6	4–8	54

ного волокна Арселон.

Экспериментальная часть.

Объекты и методы исследования.

В качестве полимерной матрицы был выбран политетрафторэтилен марки фторопласт-4 (ГОСТ 10007-80): (–CF₂CF₂–)_n с характеристиками, представленными в табл. 1.

Армирующий наполнитель – органическое полиоксидазольное волокно Арселон, характеристики которого представлены в табл. 2.

Изготовление образцов на основе ПТФЭ проводили следующим образом. Смешивание компонентов осуществляли в сухом состоянии на протяжении 10–60 с во вращающемся электромагнитном поле смесителя с помощью ферромагнитных элементов, которые извлекались из полимерной композиции магнитной сепарацией. В процессе смешения длина органического волокна оставалась не менее 5–7 мм, что позволило достичь максимального армирующего эффекта и тем самым повысить прочностные характеристики фторопласта-4. Полученную таким образом композицию формовали методом компрессионного прессования.

ИК-спектральный анализ осуществляли на спектрофотометре ИКС-29, предназначенном для регистрации спектров поглощения и отражения различных веществ и измерения коэффициентов пропускания в спектральном диапазоне 4200–400 см⁻¹. Подготовку образцов для исследования проводили методом прессования вещества в таблетке КВг: 10–20 мг образца растирали с 500 мг КВг и затем подвергали сжатию в металлической форме при давлении до 50 кН/см². Регистрацию спектров производили пером на бумажном

бланке, калиброванном по коэффициентам пропускания в процентах и по волновым числам в обратных сантиметрах.

Записаны ИК-спектры следующих образцов:

- порошок фторопласта-4;
- волокно Арселон;
- непрессованные композиции состава: фторопласт-4 + 5, 10 и 20 % мас. волокна Арселон, полученные смешением в электромагнитном смесителе;
- отпрессованные органопластики на основе фторопласта-4, армированные 5, 10, 15 и 20 % мас. волокна Арселон.

Плотность образцов исследовали согласно ГОСТ 15139-69. Испытание образцов на ударную вязкость проводили согласно ГОСТ 4647-80 по методу Шарпи. Определение разрушающего напряжения и относительной деформации при сжатии проводили согласно ГОСТ 4651-82 на испытательной машине FP-100. Для испытаний использовали образцы диаметром 10,0 ± 0,5 мм и высотой 15,0 ± 0,5 мм.

Результаты исследования и их обсуждение.

Порошок фторопласт-4.

Спектр порошка фторопласт-4 полностью соответствует литературным данным по спектру ПТФЭ [9]. Хорошо идентифицируются полосы 1200–1250 см⁻¹ (очень сильная, широкая) и 1150 см⁻¹ (очень сильная), относящиеся к валентным колебаниям связей С–С и групп CF₂, а также средние и сильные полосы деформационных колебаний групп CF₂: 638, 555 и 505 см⁻¹. Полосу 625 см⁻¹ относят к дефектам кристаллической структуры полимера [9]. В спектре также обнаружены очень слабые полосы аморфной фазы: 778 (широкая, возможно две перекрывающиеся полосы), 740 и 718 см⁻¹.

Таблица 3. Полосы ИК-спектра порошка фторопласта-4

Волновое число, см ⁻¹	Интенсивность*	Отнесение
1200–1250	очень сильная, широкая	ν СС, ν CF ₂ (с прим. деф. колеб.)
1150	очень сильная	ν CF ₂
670	слабая	γ _w CF ₂
638	средняя	γ _w CF ₂
625	средняя	дефекты кристаллической структуры
555	средняя, узкая	δ CF ₂
505	сильная	γ _r CF ₂
778	слабая	аморфная фаза
740	слабая	аморфная фаза
718	слабая	аморфная фаза

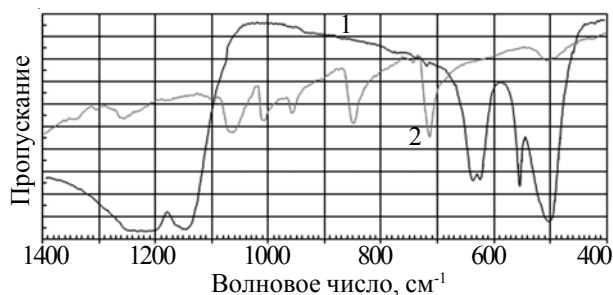


Рис. 1. ИК-спектры исходных компонентов: порошка фторопласта-4 (1) и волокна Арселон (2)

Полосы поглощения и их отнесение представлены в табл. 3. и на рис. 1.

Волокно Арселон.

В области 1600–1400 см⁻¹ наблюдали две группы перекрывающихся полос, которые можно отнести к плоским колебаниям бензольных колец и колец гетероцикла.

В области 1300–900 см⁻¹ обнаружены четыре довольно интенсивные и хорошо разрешенные полосы, которые предположительно относятся к неплоским колебаниям колец гетероцикла (полосы неплоских колебаний бензольных колец в этой области обычно имеют малую интенсивность). Также к колебаниям кольца гетероцикла, по-видимому, относится интенсивная полоса 715 см⁻¹, в то время как полоса 850 см⁻¹ должна быть отнесена к деформационным колебаниям паразамещенного бензольного кольца.

Анализируемые полосы ИК-спектра порошка Арселон и их предполагаемое отнесение приведены в табл. 4 и на рис. 1.

Кроме описанных полос наблюдали слабое поглощение в области валентных колебаний С–Н бензольных колец – 3000 см⁻¹.

Непрессованные композиции состава фторопласт-4 + Арселон (5 – 20 % мас.).

В спектрах смесей с содержанием волокна 10 и 20 % мас. наблюдаются все характерные полосы волокна. Полосы в диапазоне 1460–1255 см⁻¹ попадают на крыло полосы 1200–1250 см⁻¹ фторопласта и заметны

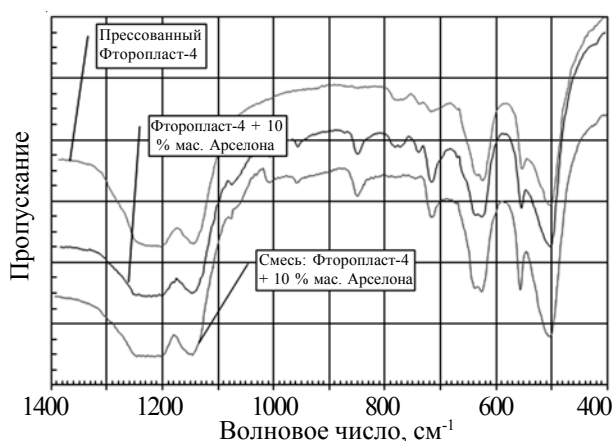


Рис. 2. ИК-спектры: фторопласта-4, смеси компонентов и органоластика на его основе, содержащих 10 % мас. волокна Арселон

плохо. По тем же причинам полоса 1065 см⁻¹ волокна плохо заметна на фоне крыла полосы 1150 см⁻¹ фторопласта в смесях с содержанием 5 и 10 % мас. волокна.

Положение и соотношение интенсивностей полос Арселона такое, как и в спектре чистого волокна, что же касается полос поглощения фторопласта, то интенсивность полосы 625 см⁻¹ заметно выросла, и она стала интенсивнее полосы 638 см⁻¹. Это позволяет сделать предположение об увеличении числа дефектов структуры фторопласта в результате обработки в электромагнитном смесителе.

Полосы аморфной фазы фторопласта-4 в области 700–800 см⁻¹ остались крайне слабыми, следовательно, процесс смешивания не оказывает заметного влияния на степень кристалличности образца.

Прессованный полимер фторопласт-4.

В спектре образца прессованного фторопласта наблюдали все полосы, описанные ранее в спектре порошка. Положение полос не изменилось, изменения наблюдали лишь в интенсивностях полос (рис. 1, 2).

Интенсивность полосы 625 см⁻¹ осталась прежней – несколько ниже интенсивности полосы 638 см⁻¹. В то

Таблица 4. Полосы ИК-спектра измельченного волокна Арселон

Волновое число, см ⁻¹	Интенсивность	Отнесение
1575	средняя, плохо разрешены	Плоские колебания бензольных колец
1556		
1542		
1460	средняя, плохо разрешены	Плоские колебания колец гетероцикла
1415		
1400		
1255	сильная	Колебания колец гетероцикла
1065		
1008		
958	сильная	Неплоские деформационные колебания бензольных колец
850		
715	сильная	Колебания колец гетероцикла

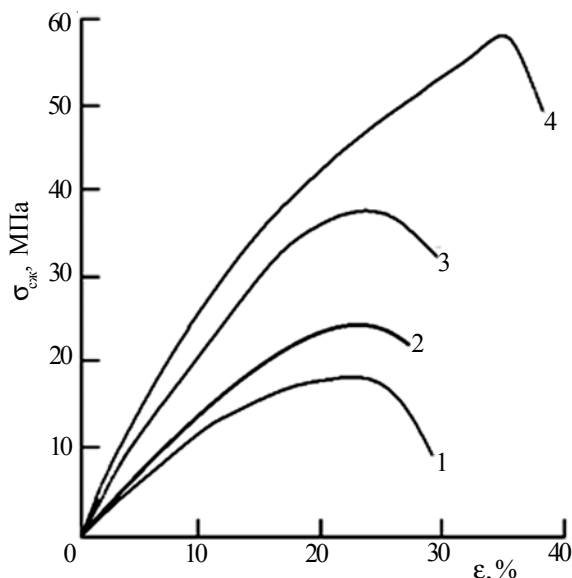


Рис. 3. Кривые сжатия фторопласта-4 (1) и органопластиков на его основе, содержащих: 5 (2), 15 (3) и 10 % мас. волокна Арселона (4)

же время, наблюдали существенное увеличение интенсивности полос 778, 740 и 718 см^{-1} , и, вместе с тем, уменьшение интенсивности полосы 555 см^{-1} , что говорит об уменьшении степени кристалличности прессованного образца по сравнению с исходным порошком [9].

Органопластики на основе фторопласта-4, армированные волокном Арселон.

Фторопласт -4 + 5 % мас. Арселона.

Спектр практически идентичен спектру смеси с таким же содержанием волокна. Следует отметить, что в процессе подготовки пробы (при растирании образца с КВг) этот образец вел себя идентично образцу непрессованной смеси. Однако интенсивность полос 778 и 738 см^{-1} фторопласта все же незначительно выросла.

Фторопласт -4 + 10 % мас. Арселона.

Наблюдали существенное увеличение интенсивности полос аморфной фазы 778 и 740 см^{-1} . О полосе 718 см^{-1} судить трудно, поскольку она перекрывается с полосой волокна 715 см^{-1} . Интенсивность полос 638 и 625 см^{-1} уменьшилась (полоса 625 см^{-1} все же осталась выше интенсивности полосы 638 см^{-1} , как в спектре непрессованного образца). Уменьшилась также интенсивность полосы 555 см^{-1} (рис. 2). Все это говорит об увеличении относительного содержания аморфной фазы по сравнению с непрессованным образцом, в то время как число дефектов кристаллической структуры заметно не изменилось.

Отсутствие заметного смещения полос валентных и деформационных колебаний групп CF_2 фторопласта и деформационных колебаний CH бензольных колец волокна позволяет предположить, что связывание волокна с ПТФЭ за счет образования водородных связей

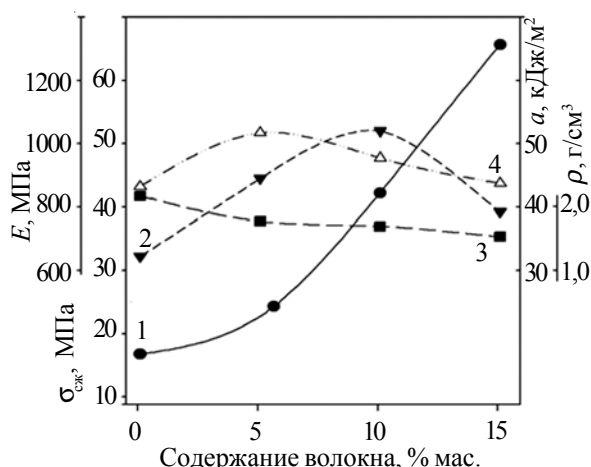


Рис. 4. Физико-механические свойства ПТФЭ и ОП на его основе: предел текучести при сжатии (1); модуль упругости (2); ударная вязкость (3); плотность (4)

$\text{Ar-H}\cdots\text{F-C}$, по-видимому, не имеет места.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что:

- получение образцов в электромагнитном смесителе, по-видимому, вызывает увеличение числа дефектов кристаллической структуры фторопласта, но не меняет степени кристалличности полимера;
- формование образцов как с волокном, так и без волокна, приводит к снижению степени кристалличности фторопласта, слабо влияя на количество дефектов кристаллической структуры;
- связывание волокна с ПТФЭ посредством образования водородных связей $\text{Ar-H}\cdots\text{F-C}$ не обнаружено.

На основании полученных результатов ИК-спектрального анализа представляло интерес изучение физико-механических характеристик фторопласта-4 и ОП на его основе. Учитывая то, что одной из основных отраслей использования разработанных материалов является машиностроение, в частности детали подвижных сочленений, особое внимание при изучении физико-механических свойств было уделено прочности при сжатии, т.к. этот показатель дает возможность предсказать грузоподъемность узла трения, укомплектованного деталями из ОП.

Как показали результаты испытаний на сжатие фторопласта-4 и ОП на его основе, содержащих 5–15 % мас. волокна Арселон (рис. 3), характер кривых 1–4, согласно классификации Херцберга [10], относится ко II типу: помимо прямолинейного участка, описывающего упругую деформацию при малых ее значениях, наблюдается параболический участок кривой, характеризующий гомогенную пластическую деформацию. Влияние введения полиоксадиазольного волокна в полимерную матрицу на прочностные свойства неоднозначно: так, с одной стороны, введение малых добавок наполнителя (5 % мас.) не существенно изменяет ход кривой деформации 2 по сравнению с кривой 1. С другой

стороны, угол наклона кривых ОП (2–4) свидетельствует о повышении модуля упругости, наиболее значимо для ОП с содержанием 10 % мас. волокна Арселон (возрастает в 1,6 раза по сравнению с исходным пластиком). Данный факт свидетельствует о том, что небольшое количество волокнистого наполнителя Арселон не способствует образованию прочных межмолекулярных связей, с повышением же концентрации волокна в ОП он приобретает новую структурную форму и сопровождается деформационным упрочнением (кривые 3, 4).

Относительно ударной вязкости, то ее концентрационная зависимость проходит через максимум при содержании 5 % мас. волокна (рис. 4).

Очевидным преимуществом ОП на основе фторопласта-4, наряду с другими конструкционными материалами является низкая плотность (ρ) (1,78–

1,90 г/см³), что при использовании их в приборо- и машиностроении значительно облегчит массу конструкции.

Выводы.

Таким образом, рассмотренные материалы на основе политетрафторэтилена, полученные методом компрессионного формования, армированные волокном Арселон, обладают лучшими прочностными характеристиками в сравнении с исходным пластиком, а именно: ударной вязкостью, модулем упругости и пределом текучести при сжатии в 1,2; 1,6 и 3,3 раза соответственно. Максимальных значений органопластики достигают при содержании 5–10 % мас. волокна Арселон, что свидетельствует об образовании в них наиболее сильных межмолекулярных связей, которые сопоставимы с результатами ИК-спектрального анализа.

Литература

1. *Mashkov Yu.K., Ovchar Z.N., Surikov V.I., Kalistratova L.F.* Kompozitsionnyye materialy na osnove politetraftoretilena. Strukturnaya modifikatsiya, M.: Mashinostroyeniye, 2005: 240. ISBN 5-217-03288-X.
2. *Kovalenko N.A., Cherskiy I.N.* Issledovaniye fiziko-mekhanicheskikh svoystv kompozitsiy na osnove politetraftoretilena s uglerodnymi napolnitelyami. Mekhanika kompoz. mater., 1991, no. 1: 14-19.
3. *Adrianova O.A., Vinogradov A.V., Demidova Yu.V. i dr.* Struktura i svoystva malonapolnennogo politetraftoretilena. Mekhanika kompoz. mater., 1986, no. 3: 399-401.
4. *Okhlopkova A.A., Petrova P.N., Parnikova A.G.* Influence of the structure of polytetrafluoroethylene-based nanocomposites on their tribotechnical characteristics. J. of Friction and Wear, 2009, **30**, no. 6: 425-430.
5. *Ruban A.S.* Prognozirovaniye iznosostoykosti PKM na osnove PTFE na etape razrabotki kompozitsionnogo materiala. «Aktual'nyye problemy sovremennoy nauki» mat. V reg. nauchno-prakt. konf. S mezhdunarod. uchastiye. Omskiy gos. tekhn. univ., 2016: 54 - 58.
6. *Vasil'yev S.V.* Armirovannyye kompozity na osnove PTFE. Yevraziyskoye Nauch. Ob'yed., 2017, **1**, no. 1 (23): 28-31.
7. Termostoykoye polioksadiazol'noye volokno oksalon. Khim. volokna, 1971, no. 2: 64.
8. *Rogovin Z.A.* Osnovy khimii i tekhnologii khimicheskikh volokon. Moskva: Khimiya, 1974: 344.
9. *Dekhant I., Danu R., Kimmer V., Shmol'ke R.* Infrakrasnaya spektroskopiya polimerov. I.I. Dekhant. M.: Khimiya, 1976: 470. ISBN 20506-002-2-76.
10. *Khertsberg R.V.* Deformatsiya i mekhanika razrusheniya konstruksionnykh materialov. Per. S angl. / Pod red. Bershteyna M.L., Yefimenko S.P. M.: Metallurgiya, 1989: 576. ISBN 5-229-00079-1.

Поступила в редакцию 28 апреля 2017 г.

Дослідження структури та властивостей політетрафторетилену, армованого волокном арселон

О.І. Буря¹, С.В. Калиниченко¹, Г.А. Баглюк², А.С. Редчук³

¹Дніпровський державний технічний університет, кафедра фізики конденсованого стану
2, вул. Дніпробудівська, Кам'янське, 51916, Україна, * E-mail: ol.burya@gmail.com

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Відділ зносостійких та корозійностійких порошкових конструкційних матеріалів

3, вул. Крижановського, Київ, 03680, Україна

³Дніпровський державний технічний університет, лабораторія композитних матеріалів
2, вул. Дніпробудівська, Кам'янське, 51916, Україна

ІЧ-спектральним аналізом ідентифіковані спектри експериментальних зразків політетрафторетилену й органопластиків на його основі, отриманих методом сухого змішування і компресійного формування, де за допомогою інфрачервоних спектрів і фізико-механічних випробувань показано вплив органічного наповнювача на процеси формування структури і міцнісних властивостей вихідного полімеру й органопластиків. Встановлено, що отримані матеріали на основі політетрафторетилену, що містять 5–10 % мас. волокна, перевершують базовий пластик за ударною в'язкістю, модулем пружності та межею текучості при стисненні в 1,2; 1,6 і 3,3 рази відповідно.

Ключові слова: політетрафторетилен, органопластик, волокно Арселон, ІЧ-спектральний аналіз, фізико-механічні властивості.

Research of structure and properties polytetrafluoroethylene reinforced fiber arselon

A.I. Burya¹, S.V. Kalinichenko¹, G.A. Baglyuk², A.S. Redchuk³

¹Dniprovsk State Technical University, Department of Condensed State Physics
2, Dniprostrovetska str., Kamianske, 51916, Ukraine, * Email: ol.burya@gmail.com

²Institute of Problems of Materials Science. I.N. Frantsevich NAS of Ukraine, Department of wear-resistant and corrosion-resistant powder construction materials

3, Krzhizhanovskogo str., Kyiv, 03680, Ukraine

³Dniprovsk State Technical University, Laboratory of composite materials
2, Dniprostrovetska str., Kamianske, 51916, Ukraine

Polymer composite materials based on polytetrafluoroethylene (PTFE) are widely used for producing the parts of friction knots of machines due to the unique set of physico-mechanical, chemical and tribotechnical properties. However, significant disadvantages of these materials include poor adhesion, hardness and wear resistance. The solution to this problem is found in the modification of PTFE by finely dispersed or fibrous fillers. Varying the composition of the matrix and filler, a wide range of materials is obtained, whose properties can be purposefully regulated.

For the creation of new antifiction PCMs reinforced with fibrous fillers, so-called organic plastics, designed for operation at high loads and sliding speeds, the most promising ones are polyoxadiazole fibers.

This work presents the investigation of the effect of introducing Arselon polyoxadiazole fiber into the polymer matrix of PTFE on the structure and properties of organoplastics.

The results of experimental data on the strength test have shown that the obtained materials based on PTFE reinforced with Arselon fiber possess better physical and mechanical properties compared to the initial plastic, namely impact strength, modulus of elasticity, yield stress at compression, 1,2; 1,6 and 3,3 times respectively. The maximum values of the strength characteristics of organoplastics are achieved at 5-10 % wt. of Arselon fiber, which indicates the formation of the strongest intermolecular bonds in them, comparable with the results of IR spectral analysis.

Key words: polytetrafluoroethylene, organoplastic, Arselon fiber, IR-spectral analysis, physical and mechanical properties.