

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ-МОДИФИКАТОРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА (ОБЗОР)

Л.В. Носонова, зав. лабораторий;

А.Ф. Будник, канд. техн. наук, доцент,

Сумский государственный университет, г. Сумы

В статье выполнен обзор влияния различных наполнителей - модификаторов на структуру и эксплуатационно-технологические свойства политетрафторэтилена. Введение структурно-активных наполнителей в состав ПТФЭ сопровождается существенным изменением физико-механических свойств и повышением износостойкости композиционных материалов на основе ПТФЭ.

Уникальные свойства фторсодержащих полимеризационных пластмасс выдвинули их в число ведущих полимерных материалов. Производство и потребление фторсодержащих полимеров и изделий на их основе постоянно расширяются в связи с возрастанием потребности в этих материалах различными отраслями промышленности [1].

Широкое применение политетрафторэтилена (ПТФЭ) в машиностроении обусловлено, прежде всего, двумя уникальными свойствами: низким коэффициентом трения и отсутствием налипания других материалов, включая и адгезивы, к поверхности изделий из ПТФЭ. Немаловажное значение имеют для этой области такие свойства ПТФЭ, как высокая теплостойкость, возможность применения при криогенных температурах, химическая стойкость в большинстве агрессивных сред при температурах от -269 до 260 °С и долговечность [2]. Вместе с тем, имеются существенные недостатки, касающиеся применения данного фторполимера. Первый связан с его высокой ползучестью (хладотекучестью). Второй недостаток связан с низкой износостойкостью – несмотря на очень малый коэффициент трения, интенсивность износа оказывается недопустимо высокой. Оба отмеченных фактора приводят к необходимости частого ремонта уплотнительных и направляюще-опорных элементов узлов трения, где применяют этот полимер [3].

Для устранения указанных недостатков в мировой практике был выработан физический способ модифицирования, который основан на создании композиционных материалов путём введения в ПТФЭ мелкодисперсных наполнителей (графита, кокса, оксидов металлов, углеродного волокна, наноалмазов и др.) [4].

Повышение износостойкости и срока службы металлополимерных узлов трения зависит в первую очередь от триботехнических и физико-механических свойств композиционных материалов на основе ПТФЭ.

Введение структурно-активных наполнителей в состав ПТФЭ улучшает его механические свойства, уменьшает усадку во время формирования композита, снижает стоимость полимерных материалов [5]. Причиной такого значительного влияния являются структурно-фазовые превращения с формированием модифицированных структур, сопровождающихся существенным изменением физико-механических свойств и повышением износостойкости композиционных материалов на основе ПТФЭ [6].

В целом наполнение ПТФЭ следует рассматривать как физико-химическую модификацию матрицы, которая структурированием полимера на самых различных уровнях организации позволяет получить

композицию с необходимой архитектурой и обладающей требуемыми свойствами, при этом большое значение имеет выбор наполнителя [3].

Перспективным методом модификации полимеров является использование в качестве наполнителей твердых веществ в ультрадисперсном состоянии. При этом наполнители должны относительно равномерно распределяться в объеме образующейся композиции и иметь четко выраженную границу раздела с непрерывной полимерной фазой (матрицей ПТФЭ).

Существенное влияние на свойства ПТФЭ оказывают размеры и формы частиц вводимого наполнителя. Основным требованием, которому должен удовлетворять наполнитель для ПТФЭ, является способность выдерживать нагрев до температуры 390°C, при которой происходит спекание изделий из ПТФЭ [2]. Кроме того, к наполнителям предъявляются следующие требования:

- способность смешиваться с полимером с образованием системы заданной степени однородности;
- стабильность свойств в процессах переработки, при хранении и эксплуатации ПТФЭ;
- доступность и низкая стоимость [5].

В качестве наполнителей чаще всего применяют волокна, асбест, бронзу, свинец, кварц, дисульфид молибдена, графит. Наполнителями для фторопластовых композиций могут быть также слюда, коксовая мука, каолин, цемент, андезит, нитрид бора, белая сажа, диоксид титана, оксид алюминия, тальк, фторид кальция, сульфат бария, стеклянная мука, бентонит и др. [7].

В зависимости от природы наполнителя оптимальное содержание его различно. Весьма важно в каждом случае правильно выбрать как вид наполнителя, так и его количество.

Низкое объемное содержание наполнителей – всего от 3 до 10 % - позволяет получить материал с высокими прочностью при растяжении и относительным удлинением, хорошим сопротивлением многократному изгибу, низким содержанием пор около частиц наполнителя. Но такие материалы имеют пониженное сопротивление износу, хотя и значительно большее, чем у чистого ПТФЭ. Такие материалы нашли применение при изготовлении манжет с тонкой уплотняющей стенкой.

При среднем объемном содержании наполнителей – от 10 до 20 % - получают материалы для невысоких нагрузок и невысоких скоростей скольжения механизмов, работающих непрерывно: они имеют высокую износостойкость и быстро прирабатываются. Такие материалы применяются для уплотнений гидравлических цилиндров усилителей рулевого управления и тормозных систем автомобилей.

При высоком объемном содержании наполнителей – от 20 до 35 % - обеспечиваются наибольшие износостойкость, стойкость к деформации под нагрузкой, что имеет большое значение при работе с наибольшими нагрузками и скоростями скольжения при непрерывной работе. Такие материалы используют в подшипниках, поршневых кольцах и уплотнениях, работающих много часов подряд, без остановок, с сохранением при этом узких допусков на размеры антифрикционных деталей [7].

Основные свойства и области применения наиболее употребляемых наполнителей:

1) уголь – кокс – один из наиболее инертных наполнителей; при этом порошок должен иметь размеры частиц от 20 до 50 мкм и насыпную массу не менее 0,5 г/см³. Например, композиция с добавлением 20% кокса в сравнении с ненаполненным ПТФЭ имеет в 600 раз большую износостойкость и на треть большую жесткость; рекомендуется для изготовления уплотнений подвижных соединений и элементов

антифрикционного назначения, а также пригодна для работы в условиях высокого вакуума, в среде углеводородных газов, сухого воздуха, жидких углеводородов, растворителей [2,8];

2) стекловолокно – хороший наполнитель, присутствующий в большинстве марок наполненного ПТФЭ в том или ином количестве, вместе с другими наполнителями. Применяется волокно диаметром 5-7 мкм или более грубое - диаметром 10-12 мкм. Обычно волокно нарублено на отрезки длиной 15 диаметров. Наличие больших количеств более коротких волокон длиной 1-2 диаметра или стеклянной пыли приводит к резкому падению относительного удлинения наполненного материала, увеличению его износа. Материалы, наполненные только стекловолокном, выпускаются двух типов: с 15% и 25 % стекловолокна. Композиция с добавлением 15% стекловолокна применяется для изготовления различных конструктивных узлов, работающих в условиях частых ударных нагрузок. При введении стекловолокна повышается износостойкость материала более чем в 250 раз, и в 1,5 раза увеличивается сопротивление ползучести. Материал стоек к любым агрессивным средам, хорошо работает в среде сухих агрессивных газов [2,10];

3) графит - в качестве наполнителя используется самостоятельно или как добавка к другому наполнителю, в основном к стекловолокну, а иногда к коксу в количестве до 5 %. Так как графит не может работать на трение в условиях полного отсутствия влаги, он применяется как наполнитель для материалов, работающих в среде влажных газов и непригоден для эксплуатации в вакууме или в сухих газах [2]. Композиция, состоящая из 80 % графита и 20 % ПТФЭ, обладает большой твердостью и прочностью при сжатии, низким коэффициентом расширения, свойственным графиту, но малое содержание связующих приводит к относительно высокой хрупкости; рекомендована для работы в жидких средах (антифриз, морская и пресная вода, нефтепродукты, спирт, различные водные растворы химических продуктов). Композиция ПТФЭ – графит является коррозионноустойчивой, что позволяет применять её при достаточно специфических условиях эксплуатации, например, для изготовления поршневых колец компрессора, работающих в режиме сухого трения [9];

4) дисульфид молибдена - применяется как вторичный наполнитель в виде добавки к стекловолокну, коксу в небольшом количестве - 2-5 %, понижая износ композиции и позволяя использовать ее для работы при абсолютном отсутствии влаги, в глубоком вакууме, в сухих газах. Следует отметить, что коэффициент трения у дисульфида молибдена не ниже коэффициента трения ПТФЭ, а повышение износостойкости композиций с дисульфидом молибдена объясняется тем, что дисульфид молибдена участвует в образовании пленки ПТФЭ, намазывающейся на контртело, и делает ее более прочной, что, в конечном счете, уменьшает износ [3]. Композиция с добавлением 15 % кокса и 5 % дисульфида молибдена имеет износостойкость в 1000 раз выше чистого ПТФЭ, а также более низкий коэффициент трения. Материал пригоден для работы в узлах трения в условиях влажных газов, в том числе - с наличием конденсата. Равенство статического и динамического коэффициентов трения обеспечивает плавное и равномерное движение подвижных узлов оборудования [6];

5) бронза - в качестве наполнителя используется самостоятельно или в совокупности с другим наполнителем. Для ПТФЭ, наполненного бронзой, характерна более высокая износостойкость при сухом трении, однако её величина очень сильно зависит от температуры. Бронза относительно реакционноспособна, подходит для работы в воде, композиции на её основе используются для изготовления гидравлических уплотнений [9];

6) углеродные волокна – обладают низким коэффициентом трения, высокой прочностью и теплостойкостью, химической инертностью, теплопроводностью и электрической проводимостью. Введение в ПТФЭ активированных волокон положительно сказывается на его свойствах. При введении 5 % углеродного волокна износостойкость полимерной композиции увеличивается в 40 раз по сравнению с исходным ПТФЭ, увеличение содержания волокон до 10 % приводит к ещё большему повышению износостойкости - в 100 раз [8]. Композиции с добавлением углеродного волокна применяют для изготовления деталей самолётов скоростной авиации и космических летательных аппаратов, спортивного инвентаря, химического оборудования, а также в судостроении и автомобилестроении;

7) полимерные наполнители – к ним относятся ароматические полимеры, обладающие высокой термостойкостью, способные выдерживать без разложения температуры спекания ПТФЭ. Отличительной особенностью этой группы наполнителей является отсутствие какого-либо абразивного действия по отношению к сопряженной металлической паре, что определяет возможность их использования для создания композиций в контакте с мягкими металлами: алюминием и его сплавами, бронзой, медью, цинком и др. [5].

ВЫВОДЫ

Основная задача структурной модификации политетрафторэтилена наполнителями - улучшение эксплуатационно-технологических свойств полученной полимерной композиции. Подбором соответствующих наполнителей удастся регулировать химическую стойкость, теплостойкость, теплопроводность, плотность и другие характеристики.

Когда возникает потребность в материале с новым комплексом свойств, не всегда целесообразно заново синтезировать новые полимеры и развивать их производство - это путь очень сложный, длинный, дорогой, да и не всегда кончающийся успехом. Физическая модификация существующих полимеров, их комбинация с веществами другой природы, другой структуры, назначение которой - упрочнить получаемый материал, придать ему особый комплекс свойств, зависящий от вида наполнителя, и удешевить - это один из перспективных путей решения проблемы полимерного триботехнического материаловедения.

SUMMARY

INFLUENCE OF FILLERS-MODIFIERS ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOSITION MATERIALS ON BASIS OF POLYTETRAFLUORETHYLENE (REVIEW)

*L.V. Nosonova, A.F. Budnik,
Sumy State University, Sumy*

The influence of different fillers - modifiers on the structure and in-use performance of polytetrafluorethylen are investigated in this article. The introduction of structural-active fillers in the PTFE compound is accompanied by the substantial change of physical and mechanical properties and increase of the wearability of the composites on the basis of PTFE.

Key words: *fillers-modifiers, PTFE-composite, wearability, in-use performance.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паншин Ю.А. Фторопласты / Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. - Л.: Химия, 1978. - 232 с.
2. Пугачев А.К. Переработка фторопластов в изделия/ А.К. Пугачев, О.А. Росляков. - Л.: Химия, 1987. - 182 с.
3. Адаменко Н.А. Конструкционные полимерные композиты / Н.А. Адаменко, А.В. Фетисов, Г.В. Агафонова. - Волгоград: Волг, 2010. - 103 с.
4. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена / Машков Ю.К., Овчар З.Н., Суриков В.И., Калистратова Л.Ф. - М.: Машиностроение, 2005. - 239 с.

5. Шевцов Г.А. Технология переработки пластических масс / Шевцов Г.А., Алимова Д.У., Барышникова М.Д. – М.: Химия, 1988. – 512 с.
6. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов / В.Г. Шевченко. – М.: Из-во МГУ, 2010. – 98 с.
7. Зыбин Ю.А. Наполненные фторопласты / Ю.А. Зыбин, Н.Н. Самосатский – К: Техника, 1965.– 261 с.
8. Стручкова Т.С. Разработка и исследование полимерных композиционных материалов на основе активации политетрафторэтилена и углеродных наполнителей : дис.... канд. техн. наук: 05.02.01 Материаловедение (машиностроение). Ин-т проблем нефти и газа СО РАН. - Комсомольск-на-Амуре, 2008. – 124 с.
9. Промышленные полимерные композиционные материалы; пер. с англ. / под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1980. – 472 с.
10. Машков Ю.К. Структурная модификация полимерных композиционных материалов на основе ПТФЭ. / Ю.К. Машков, Л.Ф. Калистратова, А.Н. Леонтьев, О.А. Мамаев, В.А. Егорова // Омский научный вестник. - Омск, 2000. - №10. - С.43-46.

Поступила в редакцию 29 апреля 2011 г.