

УДК 620.178.165:678.664

Кабат О. С., Душейко М. В.

Державний вищий навчальний Заклад «Український державний хіміко-технологічний університет».
Україна, м. Дніпро

ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ ФТОРОПЛАСТУ

Отримані полімерні композиційні матеріали (ПКМ) на основі фторполімеру (фторопласт-4) та аморфного диоксиду кремнію (сілікагелю). Визначені основні параметри їх переробки у виробі. Встановлено, що оптимальними значеннями тиску та часу витримки при формуванні брикетів із фторопласту-4 є 35-40 МПа та 180 секунд, а оптимальним інтервалом температур спікання та часу витримки при спіканні є 375-385°C та 20 хвилин на 1 мм виробу. Проведені дослідження фізико-механічних та теплофізичних властивостей розроблених ПКМ. Встановлено, що введення наповнювача призведе до підвищення напруження при межі текучості при стисканні у 1,5-2 рази, твердості у 1,2-1,5 разів і теплостійкості на 100-150°C, порівняно із вихідним полімером. [dx.doi.org/10.29010/081.8]

Ключові слова: полімери спеціального призначення; фторопласт-4; сілікагель; метод переробки у виріб, фізико-механічні та теплофізичні властивості.

Вступ

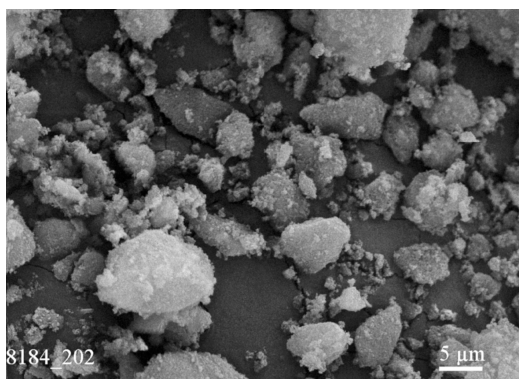
В сучасних наукоємних галузях промисловості матеріали на основі фторполімерів відіграють одну з основних ролей [1-3]. Завдяки відносно невисокої собівартості та унікальному комплексу властивостей (висока хімічна та зносостійкість, невисока щільність, можливість роботи у вузлах тертя без змащування та інш.) деталі з фторполімерів дозволяють значно підвищити надійність та довговічність в роботі вузлів машин і механізмів. Одним із недоліків фторполімерів є невисокий рівень теплостійкості та фізико-механічних властивостей, що обмежує їх використання у вузлах, що працюють при високому рівні навантажень і температур. Тому актуальною задачею є розробка матеріалів на основі фторполімерів з високим рівнем теплостійкості та міцності.

Поставлена задача може бути вирішена за рахунок наповнення фторполімерів дисперсними чи волокнистими матеріалами [4-5], які здатні значно покращити його рівень властивостей.

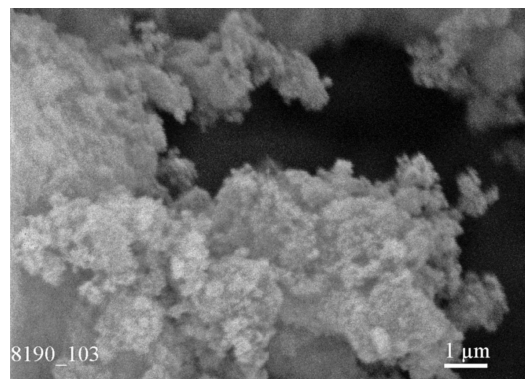
Об'єкти досліджень

В якості полімерної основи вибрано фторполімер марки фторопласт-4. Він є продуктом полімеризації тетрафторетилену і являє собою порошок біло-голубого кольору з насипною щільністю 0,35-0,45 г/см³.

В якості наповнювача було використано аморфний діоксид кремнію – сілікагель. Який синтезували із п'ятиводного метасилікату натрію. Отриманий наповнювач має досить розвинену поверхню з середнім розміром частинок 5-10 мкм (рисунок 1).



а



б

Рис. 1. Мікрометричні знімки частинок сілікагелю із збільшенням: а – 2000; б – 10000 разів

ИК-спектроскопічний аналіз синтезованого силікагелю показує наявність полоси поглинання, характерної для кремнеземів в області 1050-1210 cm^{-1} , яка відповідає за асиметричні коливання зв'язку Si-O в Si-O-Si тетраедри; 800-810 cm^{-1} , що характеризує симетричні коливання тетраедра SiO_4 ; 965-974 cm^{-1} і відповідає за коливання зв'язку Si-O в Si-O-H; 3430-3440 та 1620-1640 cm^{-1} , які описує валентні та деформаційні коливання зв'язаних та вільних гідроксильних груп.

Методи досліджень

Густина матеріалів визначали методом гідростатичного зважування за ISO 1183-1. Дослідження морфології поверхні наповнювачів проводили за допомогою електронного мікроскопу Superprobe-733 (Jeol). Напруження при межі текучості при стисканні (σ_y) матеріалів визначали на універсальній розривній машині 2167 P-50 у відповідності до ISO 604. Твердість (H) матеріалів визначали по методу вдавлення шарики на твердомірі 2013 ТШСП у відповідності до ISO-2039-1. Теплостійкість по Віка T_{VC} визначали на приборі FWV-633/10 відповідно до ISO 1183-1.

Технологія переробки фторопласту складається з підготовчого, основного та заключного етапів. На підготовчому етапі створюється полімерна композиція за рахунок суміщення матричного полімеру із наповнювачами, модифікаторами та інш. Отримана полімерна композиція підлягає формуванню в прес-формах при дії на неї визначеного зусилля. На основному етапі відбувається спікання отриманих заготовок при визначених температурно-часових режимах. На заключному етапі проводять механічну обробку заготовок для придання їм необхідної геометричної форми та зовнішнього вигляду.

Суміщення матричного полімеру із наповнювачем відбувалося за допомогою перемішування вихідних компонентів на швидкохідній механічній мішалці лопатевого типу, яка забезпечує високий рівень рівномірності розподілення наповнювача в об'ємі полімеру. Цей параметр визначали по мікрометричних фотографіях поверхонь сколів отриманих ПКМ, проводячи їх математичну оцінку за допомогою визначення коефіцієнтів неоднорідності [9]. Результати якої приведені в таблиці 1.

Виходячи з отриманих даних можна зробити висновок, що коефіцієнт неоднорідності для всіх

Таблиця 1

Значення коефіцієнтів неоднорідності ПКМ на основі фторопласту і силікагелю

Показник	Концентрація наповнювача, ваг %				
	5	10	20	30	50
Коефіцієнт неоднорідності	2,78	2,58	2,35	3,10	3,67

Результати досліджень

Одним з найбільш перспективних наповнювачів для ПКМ є аморфний діоксид кремнію. Завдяки своїй розвиненій поверхні та активним гідроксильним групам на ній діоксид кремнію вступає у взаємодію з молекулами полімеру при переробці його у виробі, що сприяє збільшенню тепло- та термостійкості, фізико-механічних та інших властивостей [6-7]. Існує багато модифікацій аморфного діоксиду кремнію, які в залежності від способу отримання відрізняються морфологією, структурою та інш. Відповідно до попередніх досліджень [8] найкращий підсилюючий ефект на полімерну матрицю оказує аморфний діоксид кремнію силікагель. Тому для створення ПКМ на основі фторполімерів та аморфного діоксиду кремнію був вибраний саме такий наповнювач.

Для отримання виробів з ПКМ на основі фторопласту необхідно встановити оптимальні технологічні параметри їх переробки.

полімерних композицій змінюється у межах від 0 до 4, що відповідає досить високому рівню рівномірності розподілення наповнювача у матричному полімері.

Розроблені ПКМ підлягають операції формування у прес-формах з метою отримання суцільних міцних брикетів для подальшої переробки у виробі. Одним із основних параметрів при їх отриманні є тиск формування та час витримки під тиском. Для вибору оптимальних значень даних параметрів були проведені дослідження їх впливу на фізико-механічні характеристики матричного полімеру (рисунок 2).

В результаті проведення досліджень (рисунок 2а) встановили, що значення густини та напруження при межі текучості при стисканні фторопласту-4 з підвищенням тиску при формуванні брикету інтенсивно зростають в інтервалі від 20 до 35 МПа. При 35-40 МПа вони досягають максимуму і стабілізуються. Подальше зростання рівня густини та напруження при межі текучості при стисканні фторопласту-4 із збільшенням тиску не спостерігається.

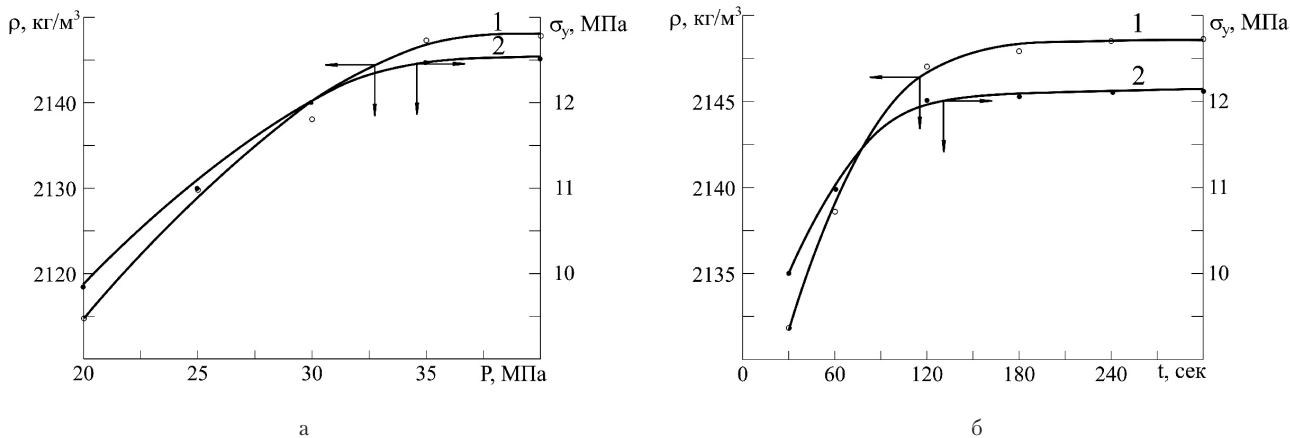


Рис. 2. Залежності значень (1) густини (ρ) та (2) напруження при межі текучості при стисканні (σ_y) фторопласту-4 від (а) тиску формування (P) та (б) часу витримки при формуванні (t)

Виходячи з чого можна зробити висновок, що оптимальними значеннями тиску при формуванні брикетів із фторопласту-4 є 35-40 МПа.

Для знаходження оптимальних значень часу витримки при визначеному тиску дослідили залежність цього параметру від густини та напруження при межі текучості при стисканні фторопласту-4. Визначено (рисунок 2, б), що із збільшенням часу витримки при формуванні брикету фізико-механічні властивості розроблених ПКМ інтенсивно зростають і досягають максимальних значень при 180 сек. При подальшому його збільшенні спостерігається стабілізація досліджуваних властивостей. Виходячи з чого можна зробити висновок, що оптимальним значенням часу витримки при формуванні брикетів із фторопласту-4 є 180 сек.

Подальша переробка полімеру на основі фторопласту-4 полягає у його спіканні. Одним із основних параметрів даної операції є температура спі-

кання та час витримки при визначеній температурі. Для знаходження оптимальних значень даних параметрів були проведені дослідження їх впливу на фізико-механічні характеристики матеріалів на основі фторопласту (рисунок 3). В результаті їх проведення (рисунок 3, а) встановлено, що залежність густини та напруження при межі текучості при стисканні фторопласту-4 від температури спікання має екстремальний характер. Причому найбільші значення досліджених фізико-механічних характеристик спостерігаються при температурах від 375 до 385 °С. Цей інтервал температур і є оптимальним при спіканні полімерів на основі фторопласту-4 в процесі переробки їх у виробі.

Густина та напруження при межі текучості при стисканні фторопласту-4 в залежності від часу витримки (рисунок 3, б) інтенсивно зростають і досягають максимуму при часу витримки 20 хв. на 1 мм виробу. При подальшому збільшенні цього пара-

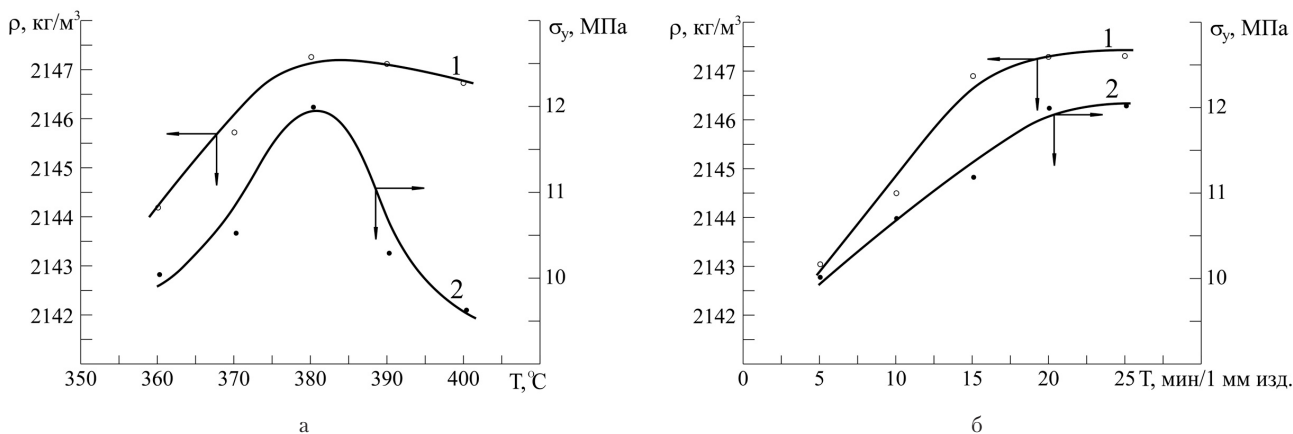


Рис. 3. Залежності значень (1) густини (ρ) та (2) напруження при межі текучості при стисканні (σ_y) фторопласту-4 від (а) температури (T) та (б) часу витримки (t_s) при спіканні

метру значення досліджених фізико-механічних властивостей стабілізуються. Відповідно до цього можна зробити висновок, що оптимальним часом витримки при спіканні є 20 хв на 1 мм виробу.

Після проведення операції спікання готові вироби повільно охолоджуються у печі до кімнатної температури. Для придання їм визначеного загального вигляду відбувається механічна обробка основних поверхонь (зніманні облою, при необхідності токарна, фрезерна обробка чи свердління).

В результаті проведення досліджень по знаходженню оптимальних технологічних параметрів переробки фторопласту-4 у вироби було встановлено, що брикети із вихідного полімеру необхідно отримувати при тиску 35-40 МПа, витримуючи їх у формах впродовж 180 секунд. Спікання фторопласту-4 необхідно проводити при температурах 375-385 °С, проводячи витримку впродовж 20 хвилин на 1 мм виробу.

Зважаючи на те, що фторопласт-4 у розроблених ПКМ є основним компонентом, отримання ПКМ на його основі відбувалося відповідно

визначеним оптимальним параметрам переробки для матричного полімеру.

Являє зацікавленість визначити вплив концентрації силікагелю на теплофізичні та фізико-механічні властивості отриманих ПКМ на основі фторопласта. В таблиці 2 приведені результати досліджень.

Виходячи з отриманих результатів можливо зробити висновок, що використання силікагелю в якості наповнювача для фторопласта-4 дозволяє значно покращити рівень фізико-механічних та теплофізичних властивостей отриманих ПКМ, порівняно із вихідним полімером. Їх зростання спостерігається із збільшенням концентрації наповнювача в полімері в інтервалі від 0 до 50% ваг. Причому слід відмітити, що напруження при межі текучості при стисканні збільшується у 1,5-2 рази, а твердість у 1,2-1,5 разів. Теплостійкість розроблених полімерних композитів при максимальному вмісту наповнювача складає 370 °С, що значно розширює температурний інтервал використання виробів із розроблених ПКМ на основі фторопласту.

Таблиця 2

Фізико-механічні та теплофізичні властивості ПКМ на основі фторопласта-4 та силікагелю

Параметр	Концентрація силікагелю, % ваг.	Значення
Густина, кг/м ³	0	2170
	5	1970
	10	1940
	20	1925
	30	1900
	50	1865
Напруження при межі текучості при стисканні σ_y , МПа	0	12,0
	5	12,9
	10	13,4
	20	16,0
	30	19,0
	50	26,0
Твердість НВ	0	42
	5	44
	10	46
	20	52
	30	57
	50	66
Теплостійкість, °С	0	164
	5	173
	10	184
	20	221
	30	260
	50	370

Збільшення рівня теплофізичних та фізико-механічних властивостей розроблених ПКМ відбувається за рахунок фізичної та хімічної взаємодії наповнювача (силікагелю) з молекулами полімеру при переробці отриманих ПКМ у виробі. Фізична взаємодія обумовлена тим що силікагель має добре розвинену поверхню з великою кількістю пор, мікропор та субмікропор, які сприяють фізичній адсорбції поверхнею наповнювача матричного полімеру. Хімічна взаємодія пов'язана із знаходженням великої кількості активних гідроксильних груп на поверхні силікагелю, які створюють водневі зв'язки з молекулами полімеру при переробці ПКМ у виробі.

Висновки

В результаті проведення роботи були отримані ПКМ на основі фторопласта-4 та силікагелю. Визначені основні параметри переробки таких матеріалів у виробі. Так оптимальними значеннями тиску та часу витримки при формуванні брикетів із фторопласта-4 є 35-40 МПа та 180 секунд, а оптимальним інтервалом температур спікання та часу витримки при спіканні є 375-385 °С та 20 хв. на 1 мм виробу. Визначено, що введення силікагелю у склад фторопласту призводить до покращення фізико-механічних та теплофізичних властивостей розроблених ПКМ. Причому слід відмітити, що напруження при межі текучості при стисканні зростає у 1,5-2 рази, твердість у 1,2-1,5 разів, а теплостійкість при максимальному вмісту наповнювача збільшується до 370 °С.

Література

- [1] Ebnesajjad S. Expanded PTFE Applications Handbook: Technology, Manufacturing and Applications [Текст] / S. Ebnesajjad. – William Andrew, 2016. – 30 с.
- [2] Гацков, В.С. Прогрессивные технологии изготовления деталей из антифрикционных материалов [Текст]: учебное пособие / В.С. Гацков, С.В. Гацков. – М.: НИЯУ МИФИ, 2011. – 152 с.
- [3] Flitney R. Seals and Sealing Handbook [Текст] 6th Edition / R. Flitney. – Butterworth-Heinemann, 2014. – 648 с.
- [4] Курта, С.А. Наповнювачі – синтез, властивості та використання [Текст]: навч. посібник / С.А. Курта. – Івано-Франківськ: Видавництво Прикарп. Нац. Ун-ту ім. В. Стефаника, 2012. – 296 с.
- [5] Yu Dong Fillers and Rein for cements for Advanced Nanocomposites [Текст] 1st Edition / Yu Dong Rehan Umer Alan Kin Tak Lau. – Wood head Publishing, 2015. – 586 с.
- [6] Кабат, О. С. Термостойкие композиты на основе фенилона С2 с высоким уровнем технологичности при переработке в изделия [Текст] / О. С. Кабат, В. І. Ситар // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т. 3 (107). – С. 6064.
- [7] Влияние диоксидов титана и кремния на термостабильность изотактического полипропилена, деформированного по методу крейзинга [Текст] / Е.С. Трофимчук, В.В. Полянская, М.А. Москвина [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2015. – Т. 57, № 1. – С.1526.
- [8] Кабат, О.С. Полимерные композиционные материалы на основе ароматического полиамида и высокодисперсных кремнеземов [Текст] / О.С. Кабат, В.И. Сытар, Н.М. Евдокименко // Полимерный журнал. – 2011. – №4. – С. 37-42.
- [9] Богданов, В.В. Методы исследования технологических свойств пластмасс [Текст] / В.В. Богданов. – Л.: Из-во Ленинградского ун-та, 1978. – 176 с.

Kabat O. S., Dusheiko M. V.

Ukrainian State University of Chemical Technologies. Ukraine, Dnipro

POLYMER COMPOSITES OF A SPECIAL PURPOSE BASED ON POLYTETRAFLUORETHYLENE

Polymer composites (PC) of a special purpose based on fluoropolymer (polytetrafluorethylene) and amorphous silicon dioxide (silicagel) were developed. Basic parameters of processing in a product developed PC were established. Physico-mechanical and thermophysical properties of these materials were studied. Influence of concentration of filler on observable properties of developed PC was established. [dx.doi.org/10.29010/081.8]

Keywords: polymer of a special purpose; polytetrafluorethylene; silica gel; processing in a product; physico-mechanical and thermophysical properties.

References

- [1] Ebnesajjad S. Expanded PTFE Applications Handbook: Technology, Manufacturing and Applications [Text] / S. Ebnesajjad. – William Andrew, 2016. – 30 с.;
- [2] Gatskov, V. S. Progressive technologists of production of details from antifrictional materials [Text]: manual / V. S. Gatskov, S. V. Gatskov. - M.: NIYaU MPhI, 2011. 152 p.
- [3] Flitney R. Seals and Sealing Handbook [Text] 6th Edition / R. Flitney. – Butterworth-Heinemann, 2014. – 648 с.;
- [4] Kurta, S. A. Fillers synthesis, properties and usage [Text]: manual / S. A. Kurta. – Ivano-Frankovsk: Publishing house of Karpathian National University, 2012. 296 p.;
- [5] Yu Dong Fillers and Reinforcements for Advanced Nanocomposites [Text] 1st Edition / Yu Dong Rehan Umer Alan Kin Tak Lau. – Woodhead Publishing, 2015. – 586 с.
- [6] Kabat, O. S. Thermostables composites based on aromatic polyamides with high level of technological properties [Text] / O. S. Kabat, V. I. Sytar // Issues of Chemistry and Chemical Technology. 2016. T. 3 (107). – P. 60-64.
- [7] Influence of dioxides of the titan and silicon on heat stability of the isotactic polypropylene deformed on a method of a kreyzing of [Text] / E.S. Trofimchuk, V. V. Polyanskaya, M. A. Moskvina [etc.] // High-molecular compounds. 2015. – T. 57, No. 1. – P. 15-26;
- [8] Kabat, O. S. Polymeric compositional material based on aromatic polyamide fenilon C2 and fine-dispersed silica [Text] / O.S. Kabat, V.I. Sytar, N.M. Evdokimenko // Polymeric journal. – 2011 №4. – P. 3742.
- [9] Bogdanov, V. V. Methods of research of technological properties of plastic [Text] / V. V. Bogdanov. L.: Publishing house Leningrad univ., 1978. 176 p.