

Low Percolation Threshlound // Rusnanotech-08. Nanotechnology International Forum 3–5.12. – 2008. – V. 1. – P.278–279.

9. Чвалун С.Н., Новокишова Л.А., Коробко А.П., Бревнов П.Н. Полимерсиликатные нанокомпо-

зиты: физико-механические аспекты синтеза полимеризацией in situ // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII, №5. – С.52–57.

Поступила в редакцию 27.07.2016

УДК 621.893

Исследование свойств полимерного композиционного материала на основе политетрафторэтилена и отходов производства базальтового волокна

С.В. Васильев, О.В. Гоголева

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Приведены результаты исследования по разработке армированных полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ). В качестве его наполнителя использованы отходы производства базальтового волокна. На основании проведенных физико-механических, триботехнических и теплофизических исследований ПКМ на основе ПТФЭ, модифицированных отходами производства базальтовых волокон, можно сделать вывод о перспективности использования отходов производства базальтового волокна в качестве модификаторов политетрафторэтилена для разработки триботехнических материалов.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, базальтовое волокно, механическая активация, скорость массового изнашивания.

Investigation of Properties of the Polymer Composite Material Based on Polytetrafluoroethylene and Basalt Fiber Production Waste

S.V. Vasilev, O.V. Gogoleva

Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk

The results of a study on the development of fiber reinforced polymer composites based on polytetrafluoroethylene are presented. As polytetrafluoroethylene filler we used waste production of basalt fiber. On the basis of physical, mechanical, tribological studies of polymeric composites materials based on polytetrafluoroethylene modified with waste production of basalt fiber, we concluded about the prospects of use of the waste of basalt fiber production as modifiers of PTFE to develop tribological materials.

Key words: polytetrafluoroethylene, basalt fiber, mechanical activation, rate of mass wear.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) получили широкое распространение в качестве материалов различного назначения. Введение волокнистого наполнителя в полимерную основу способствует значительному увеличению прочности и жесткости композиции, изменению физических характеристик [1].

В настоящее время велик интерес в мире к использованию базальтового непрерывного волокна для получения различных композиционных и конструкционных материалов. При этом наблюдается устойчивый рост их потребления. Базальтовые волокна (БВ) представляют термостойкие, теплозвукоизоляционные материалы, извлекаемые из магматических горных пород (базальты, диабазы, габбро и др.). Технология их получения заключается в плавлении горной породы (чаще всего базальта) и последующей переработке расплава в волокно [2]. Базальтовые волокна обладают уникальными свойствами: повышенной стойкостью в агрессивных

ВАСИЛЬЕВ Спиридон Васильевич – м.н.с., spirira_vas@mail.ru; ГОГОЛЕВА Ольга Владимировна – с.н.с., oli-gogoleva@yandex.ru.

средах и к вибрациям, долговечностью (не менее 100 лет), стабильностью свойств при длительной эксплуатации в различных условиях, хорошей адгезией к различным связующим. Таким образом, БВ являются перспективным наполнителем для получения новых композиционных материалов – базальтопластиков, и изделий из них различного назначения [3]. Базальтовые волокна в последнее время относят к самым перспективным наполнителям для армирования ПКМ различного назначения. Этому способствуют такие факторы, как неограниченность и неистощимость запасов магматических горных пород.

Известно, что при производстве любой продукции образуется определенное количество отходов, в связи с этим заслуживает большого внимания такой известный подход, как утилизация, использование отходов с целью получения годной продукции. Это позволяет реализовать один из основных принципов устойчивого развития – рациональное использование природных ресурсов.

В данной статье приведены результаты исследований по использованию в качестве наполнителя политетрафторэтилена (ПТФЭ) базальтовых волокон без замасливателя, являющихся отходом производства ровинга – тонких базальтовых волокон, которые идут на производство строительной арматуры с целью армирования бетонных изделий, опор, силовых балок, мостовых настилов, перильных ограждений и широкого спектра других изделий.

Выбор ПТФЭ в качестве полимерной матрицы обусловлен тем, что он является среди промышленных полимерных материалов наиболее отвечающим требованиям машиностроения, т.к. обладает уникальной химической инертностью, низкой адгезионной способностью и низким коэффициентом трения [4]. Ценным свойством материалов на основе ПТФЭ является работоспособность в широком диапазоне температур при сохранении низкого и стабильного коэффициента трения и обеспечении плавного скольжения. У подшипников из таких материалов отсутствуют явления схватывания и заедания, а коэффициент статического трения обычно ниже кинетического. Поэтому даже после длительного бездействия пусковой момент трения подшипников незначительно увеличивается, что важно при эксплуатации техники в экстремальных условиях [5].

Объекты и методы исследований

Объектами исследования являлись политетрафторэтилен (ГОСТ 10007-80) и полимерные композиционные материалы, армированные от-

ходами производства базальтового волокна производства ООО «ТБМ», г. Покровск Республики Саха (Якутия). Отходами являются базальтовые волокна, остающиеся во время процесса вытяжки ровинга при обработке специальными замасливателями, таким образом, они представляют собой иглообразные хрупкие волокна без замасливателя, имеющие различные размеры. Отходы составляют 10–20% от массы волокон, подвергающихся процессу замасливания. Замасливание представляет собой процесс нанесения покрытия на поверхность волокон, который способствует их объединению в комплексную нить (слипанию) и снижает трение между волокнами, препятствуя тем самым образованию поверхностных микротрещин, которые снижают прочность волокна.

Для усреднения дисперсного состава и равномерного распределения волокон в полимерной матрице волокна подвергали измельчению в лопастном смесителе, а также проводилась механическая активация в мельнице планетарного типа «АГО-2» в течение 2 мин с частотой вращения барабанов 3000 об./мин, после которой хрупкие волокна превращаются в дисперсный порошок.

ПКМ получали путем смешения компонентов в высокоскоростном лопастном смесителе сухим способом. Предварительная механоактивация наполнителя способствовала более равномерному распределению в объеме полимера. Содержание наполнителя в композите варьировало от 0,1 до 5 мас. %.

Относительное удлинение, прочность при растяжении, модуль упругости определяли по ГОСТ 11262–80 на испытательной машине «Autograf» фирмы «Shimadzu» (Япония) при комнатной температуре и скорости перемещения подвижных захватов 100 мм/мин на лопатках. Массовый износ определяли на машине трения «UMT-3», схема «палец–диск» (образец – столбик с радиусом 5 мм от центра, контртело – стальной вал из стали 45 с твердостью 45–50 HRC и шероховатостью 0,06–0,08 мкм, нагрузка – 160 Н, скорость скольжения – 96 м/с). Время испытания 3 ч.

Физико-химическое взаимодействие компонентов ПКМ характеризовали на основании термодинамических параметров: энтальпии плавления и температуры плавления на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (погрешность не более +0,1%). Инфракрасные спектры поверхностей трения разработанных полимерных композитов снимали на ИК-Фурье степ-скан-спектрометре FTS 7000 Varian, на приставке НПВО.

Обсуждение результатов исследований

В табл. 1 представлены результаты физико-механических испытаний ПТФЭ и композитов на его основе.

Введение наполнителя в ПТФЭ привело к некоторому улучшению прочностных характеристик композитов. Установлено, что увеличение прочности достигается при модификации ПТФЭ активированным БВ в количестве 1 и 2 мас. %, а для композитов, модифицированных неактивированным БВ, при концентрации 0,1 и 0,5 мас. %.

Небольшое улучшение механических характеристик полимера может быть обусловлено тем, что добавленный наполнитель, концентрируясь в аморфных областях, упрочняет его и увеличивает плотность упаковки полимерного композита. Ухудшение свойств объясняется повышением жесткости молекул, взаимодействующих с наполнителем в пределах аморфной фазы, а, следовательно, повышением хрупкости и снижением прочности [6].

Неоднородный характер влияния БВ на свойства ПТФЭ также наблюдается в значениях модуля упругости и относительного удлинения. Относительное удлинение композитов увеличивается на 5–10% при добавлении 0,5 и 5 мас. % активированного наполнителя, а также при 0,1 и 0,5 мас. % неактивированного. При остальных концентрациях наблюдается снижение, что может быть связано с возникновением локальных напряжений на границе полимер-наполнитель.

Установлено, что модуль упругости полученных композитов имеет низкое значение по сравнению с ненаполненным ПТФЭ. Причиной ухудшения является наличие непрочной адгезионной связи между компонентами в гетерогенной системе. При приложении нагрузки на композиционный материал с низкой адгезией между фазами разрушение будет происходить по границе раздела фаз. Какими бы прочными не были сами фазы, при низкой адгезии между ними композиция будет обладать заведомо низкими прочностными свойствами.

Модуль упругости твердых частиц БВ гораздо выше модуля упругости полимеров, и наполнители не способны к столь большим деформациям как полимеры. Естественно, что замещение части объема полимера твердыми волокнами снижает способность композиции к деформации и повышает ее сопротивление деформированию.

В композите волокна наполнителя практически не деформируются вместе с полимерной матрицей из-за большой разницы в модулях упругости компонентов. Следовательно, в процессе деформирования на границе полимер-наполнитель возникают перенапряжения, способствующие появлению трещин в матрице. Кроме того, в случае невысокой адгезии между компонентами может происходить отслаивание полимера от наполнителя при деформировании ПКМ. Таким образом, при деформировании материала волокна являются источником дефектов и трещин в полимере. Размер этих трещин и отслоений пропорционален размеру наполнителя. Если размер волокон меньше критического, то размеры образующихся трещин или отслоений также меньше критических и не вызывают разрушения материала [7,8].

Исходя из результатов деформационно-прочностных исследований, можно сделать вывод о том, что модификация ПТФЭ базальтовым волокном (с активацией и без активации) имеет неоднородный характер. Значения физико-механических свойств колеблются на уровне исходного ПТФЭ при наполнении композитов до 5%.

Известно, что на процессы трения и изнашивания композиционных материалов на основе ПТФЭ влияет множество факторов: природа наполнителя, характер взаимодействия на границе полимер-наполнитель, содержание наполнителя, размер и форма частиц наполнителя.

Из рис. 1 видно, что при введении в ПТФЭ базальтового волокна, подготовленного двумя способами, скорость массового изнашивания

Таблица 1

Физико-механические характеристики ПКМ
с активированным и неактивированным наполнителем

Состав композита ПТФЭ	σ_p , МПа		ε_p , %		E_p , МПа	
	19–21		290–300		400–443	
	акт.	без акт.	акт.	без акт.	акт.	без акт.
ПТФЭ + 0,1 мас. % БВ	18–20	20–22	280–290	320–330	290–300	280–290
ПТФЭ + 0,5 мас. % БВ	19–21	20–22	290–300	320–330	250–260	330–340
ПТФЭ + 1 мас. % БВ	20–22	19–21	320–340	300–310	280–290	300–310
ПТФЭ + 2 мас. % БВ	20–22	18–20	260–270	260–270	300–310	300–310
ПТФЭ + 5 мас. % БВ	21–22	17–19	260–270	260–270	220–230	310–320

Примечание. σ_p – предел прочности при растяжении, МПа; ε_p – относительное удлинение при разрыве, %; E_p – модуль упругости при растяжении, МПа.

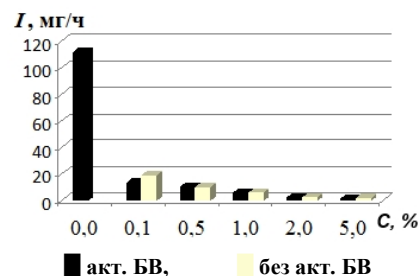


Рис. 1. Зависимость скорости массового изнашивания ПКМ от содержания и активации БВ

уменьшается в 50–70 раз. Это, вероятно, объясняется тем, что базальтовое волокно, располагаясь хаотично в объеме ПТФЭ, в процессе трения ориентируется по направлению скольжения, что приводит к повышению износостойкости композитов [9].

Наполнение полимерного вещества, т.е. возникновение зоны межфазных взаимодействий между наполнителем и полимером, должно сопровождаться изменением термодинамического состояния всей системы. В связи с этим были исследованы термодинамические параметры модифицированных ПКМ методом ДСК (табл.2) По значениям энтальпий плавления вычислены значения степени кристалличности ПКМ в зависимости от содержания наполнителя.

Установлено (табл.2), что значение степени кристаллизации ПКМ уменьшается с ростом содержания наполнителя, это можно объяснить тем, что скорость кристаллизации полимера определяется подвижностью макромолекул в слоях полимера, непосредственно прилегающих к поверхности наполнителя. Хаотично расположенные волокна в связующем препятствуют кристаллизации ПТФЭ и создают области микронапряжений и дефектов. В результате этого снижается скорость кристаллизации ПТФЭ и уменьшается степень кристалличности ПКМ. Об этом также свидетельствует уменьшение энтальпии плавления с ростом содержания волокон в ПТФЭ: вязкость расплава увеличивается, что препятствует кристаллизации ПТФЭ и формированию совершенно упорядоченной структуры.

На рис. 2 представлены гистограммы наполнителя до и после активации, определенные при помощи оптического микроскопа. Измельченное и активированное БВ представлено в виде коротких волокон, размеры которых составляют от долей мкм до 100 мкм. Разнокалиберность и большие размеры, вероятно, привели к неоднородности распределения прочностных свойств материала.

При этом показано, что при механоактивации на планетарной мельнице АГО-2 (3000 об./мин)

Таблица 2

Термодинамические характеристики ПКМ на основе ПТФЭ и активированного БВ

ПКМ	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$	$\alpha, \%$
ПТФЭ	325,2	34,1	41
ПТФЭ + 0,1мас. % акт. БВ	329,9	29,7	36
ПТФЭ + 0,5мас. % акт. БВ	330,2	28,4	35
ПТФЭ + 1мас. % акт. БВ	330,2	29,2	35
ПТФЭ + 2мас. % акт. БВ	329,6	28,8	35
ПТФЭ + 5мас. % акт. БВ	329,8	27,7	33

Примечание. $T_{пл}$ – температура плавления, $^\circ\text{C}$; $\Delta H_{пл}$ – энтальпия плавления, Дж/г; α – степень кристалличности, %.

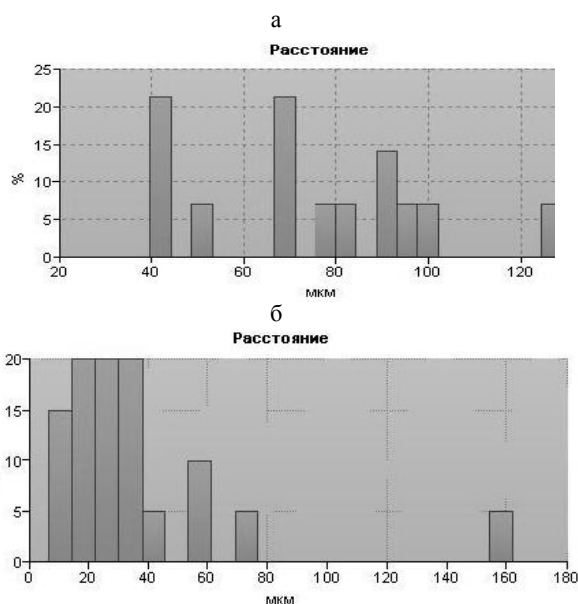


Рис.2. Распределение БВ по размерам: а – до активации; б – после активации

происходит уменьшение длины волокон и разброса их по длине. Размерность практически 80% активированного волокна составляет меньше 50 мкм. Это способствует более плотному заполнению волокнами объема полимера, что положительно отражается на триботехнических свойствах ПКМ.

Результаты электронно-микроскопических исследований хорошо согласуются с изменением основных свойств ПКМ и раскрывают механизмы формирования ПТФЭ в присутствии волокнистых наполнителей.

Заключение

На основании проведенных физико-механических, триботехнических и структурных исследований ПКМ на основе ПТФЭ, модифицированных отходами производства базальтовых волокон, можно сделать вывод о перспективности использования отходов производства базальтового волокна в качестве модификаторов политетрафторэтилена для разработки триботехнических материалов. Исследование триботехнических свойств ПКМ показало, что введение в ПТФЭ базальтового волокна приводит к увеличению скорости массового изнашивания до 70 раз. Это связано с влиянием БВ на процессы трения, происходит ориентация волокон по направлению скольжения на поверхностях трения, что приводит к плавному скольжению и повышению износостойкости материалов.

Однако требуются дополнительные исследования по модификации наполнителей с целью улучшения их совместимости с политетрафторэтиленом ввиду практического отсутствия хи-

мического средства ПТФЭ с поверхностью наполнителя.

Литература

1. *Наполнители* для полимерных композиционных материалов / Под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски; Пер. с англ. – М.: Химия, 1981. – 786 с.
2. *Панин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С., Сухарев М.Ф.* Производство теплоизоляционных материалов и изделий: Учебник для подготовки рабочих на производстве. – М.: Высшая школа, 1969. – 304 с.
3. *Панин Ю.А., Андреева М.А., Варламов Б.Г. и др.* Свойства и применение фторопластов, композиций на их основе при низких температурах: Тез. докл. Всесоюзн. конф. – Якутск, 1977. – С. 352.
4. *Демешкин А.Г., Шваб А.А.* Исследование механических свойств непрерывного базальтового волокна применительно к производству композиционных материалов // Вестник Самарского гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. – 2011. – № 3. – С. 185–188.
5. *Пластики* конструкционного назначения / Под ред. Е.Б. Тростянской. – М., 1974. – С. 67–75.

6. *Батаев А.А., Батаев В.А.* Композиционные материалы: строение, получение, применение: Учебник. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.

7. *Охлопкова А.А., Арзунова А.Г.* Влияние наномодификаторов на деформационно-прочностные свойства фторполимерных композитов // Сб. тр. V Межд. конф. «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». – М., 2013. – С. 518–520.

8. *Okhlopko A.A., Petrova P.N., Fedorov A.L.* Development of Polymer Tribocomposites on the Basis of Polytetrafluoroethylene with an Elevated Wear Resistance // Inorganic Materials: Applied Research. – 2012. – V. 3, № 4. – P. 329–333.

9. *Биран В.В., Злотников И.И., Сенатрев А.Н., Смуругов В.А.* О некоторых особенностях влияния ультрадисперсных наполнителей на физико-механические и триботехнические свойства ПТФЭ-композитов // Материалы, технологии, инструменты. – Гомель, 2007. – Т. 12, №4. – С. 87–88.

Поступила в редакцию 17.07.2016

УДК 621.762.2: 622.7: 669.094.1

Рентгеноспектральные и морфологические исследования продуктов дробления и прямого восстановления водородом железных руд Ленского рудного поля Республики Саха (Якутия)

П.П. Тарасов***, Б.Ю. Прядезников***, П.П. Петров*, К.В. Степанова*

*Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, г. Якутск

**Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск

Приведены результаты рентгеноспектрального элементного и фазового анализа, морфологических исследований продуктов дробления и прямого восстановления водородом железных руд Ленского рудного поля. Выявлено отсутствие селективного обогащения элементами отдельных классов крупности в ходе измельчения в зависимости от крепости и твердости исходных минеральных фаз. Руда содержит пониженное содержание вредных примесей. После восстанавливающего отжига в среде водорода происходит снижение содержания в рудном материале кислорода, значение которого незначительно отличается по классам крупности. В то же время содержание железа повышается с увеличением класса крупности, достигая своего максимума у класса крупности 1–0,5 мм. Морфологическими исследованиями выявлено, что исходные частицы имеют оскольчатую форму, обусловленную способом измельчения. У продуктов восстановления руды наблюдается выраженный рельеф поверхности частиц, образование губчатой поверхности. Индивидуальные частицы имеют неоднородный химический и минеральный состав, сложены из зерен различных фаз, размер которых может

ТАРАСОВ Петр Петрович – к.т.н., доцент, с.н.с., tarasov-p@mail.ru; ПРЯДЕЗНИКОВ Борис Юрьевич – аспирант, вед. инженер, pryadeznikov@mail.ru; ПЕТРОВ Петр Петрович – к.ф.-м.н., в.н.с., prp32@mail.ru; СТЕПАНОВА Ксения Валерьевна – н.с., kseniastepanova@rambler.ru.