

ХИМИЯ

УДК 621.89+678.01

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИНЕРАЛОВ

А.Н. КАРАПЕТЯН, А.К. ПОГОСЯН, К.В. ОГАНЕСЯН
(Государственный инженерный университет Армении, Ереван);

И.А. ГРИБОВА, А.П. КРАСНОВ, Ю.Н. СТУДНЕВ
(Институт элементоорганических соединений им. А. Несмеянова РАН, Москва)

Приведены результаты исследования механизма модификации армянских минералов фторсодержащими олигомерами. Показано, что при обработке минеральных наполнителей фторалканами образуется модифицированный продукт, сохраняющий структуру наполнителей «привитым» слоем фторалкана, в котором атомы хлора расположены в основном на его периферии.

Введение. Известно, что модифицированные армянские минеральные наполнители (МАН) оказывают существенное влияние на структуру и свойства гетероцепных полимеров. Установлено, что разработанные композиции характеризуются повышенной износостойкостью, низким коэффициентом трения и улучшенными прочностными характеристиками [1 – 7].

Работа посвящена комплексному исследованию закономерностей механизма модификации армянских минеральных наполнителей, таких как травертин, мрамор, бентонит и туф, фторсодержащими олигомерами типа фторалканов (ФА), а также изучению структуры и свойств разработанного продукта.

Используемые минеральные наполнители являются дешевым и широко распространенным сырьем в Армении, а ФА являются отходами при синтезе политетрафторэтилена (ПТФЭ) с $T_{пл} = 65...67$ °С, $T_{кин} = 80...174$ °С, $r = 1,67...1,72$ г/см³ общей формулы $N(CF_2)_mCl$, где $m = 7...14$, молекулярной массой 316,5...596,5, обладающими высокими антифрикционными свойствами, низким показателем вязкости расплава в сочетании с высокой термостабильностью и технологичностью, хорошей растворимостью в органических растворителях [8].

Модификация минеральных наполнителей заключалась в том, что порошок минерального наполнителя в течение минуты смешивался в эксцентриковой вибромельнице типа МЛ-30 совместно с ФА при частоте колебаний 100 Гц с целью придания им смазывающих свойств.

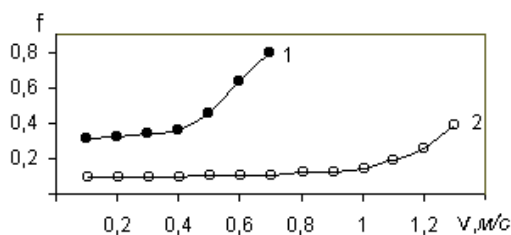


Рис. 1. Влияние скорости скольжения на коэффициент трения исходного травертина (1) и смеси травертин + ФА (2)

Смазывающая способность МАН оценивалась путем их испытаний между двумя трущимися металлическими (сталь 3Х13) поверхностями при ступенчатом повышении скорости скольжения. В качестве критерия смазывающей способности была выбрана предельно достигаемая скорость скольжения, предшествующая резкому повышению коэффициента трения, так называемому «заеданию». Результаты испытаний показали (рис. 1), что модификация термообработанных минеральных наполнителей ФА привела к значительному уменьшению (в 4...5 раз) величины коэффициента трения исходных наполнителей, составляя 0,07...0,08 (для смеси травертин + ФА).

Как видно из рисунка 1, начальное повышение скорости скольжения до 0,4 м/с не оказывает существенного влияния на коэффициент трения исходного травертина. Однако дальнейшее её увеличение приводит к резкому повышению коэффициента трения, что связано с возрастанием температуры на фрикционном контакте. Аналогичное явление наблюдается и для смеси травертин + ФА, но уже при скорости скольжения более 1,0 м/с, что свидетельствует об увеличении нагрузочной способности МАН.

Анализ результатов смачиваемости образцов методом двух жидкостей (вода и метилениодид) показал (таблица), что модификация минеральных наполнителей приводит к снижению показателя свободной поверхностной энергии от 35,84 (43,65) до 26,97 (38,33) Дж/см² соответственно для травертина и туфа. Обращает внимание также то, что полярная составляющая краевого угла смачиваемости свободной поверхностной энергии образцов смеси травертин (туф) + ФА после отмывки ФА не снижается, приближаясь к величине, характерной для исходных наполнителей, а, наоборот, возрастает до величины 1,05 (1,32) Дж/м², что свидетельствует об особой структуре полученного продукта, где полярные атомы хлора расположены «на периферии» привитого слоя.

Поверхностная энергия исходного и модифицированного травертина (туфа)

Показатель, Дж/м ²	Травертин (туф)	Травертин (туф) + 3 вес. % ФА	Травертин (туф) + 3 вес. % ФА после экстракции
Дисперсионная составляющая, γ_s^d	35,84 (43,65)	26,23 (37,28)	27,64 (37,75)
Полярная составляющая, γ_s^h	$0,48 \cdot 10^{-3}$ (0,72)	0,74 (1,05)	1,02 (1,34)
Поверхностная энергия, γ	36,32 (44,37)	26,97 (38,33)	28,66 (39,09)

Для дальнейшего изучения образцов был произведен рентгеноструктурный анализ ФА, исходного травертина и смеси травертин + ФА после обработки в вибрационной мельнице, результаты которого приведены на рисунке 2.

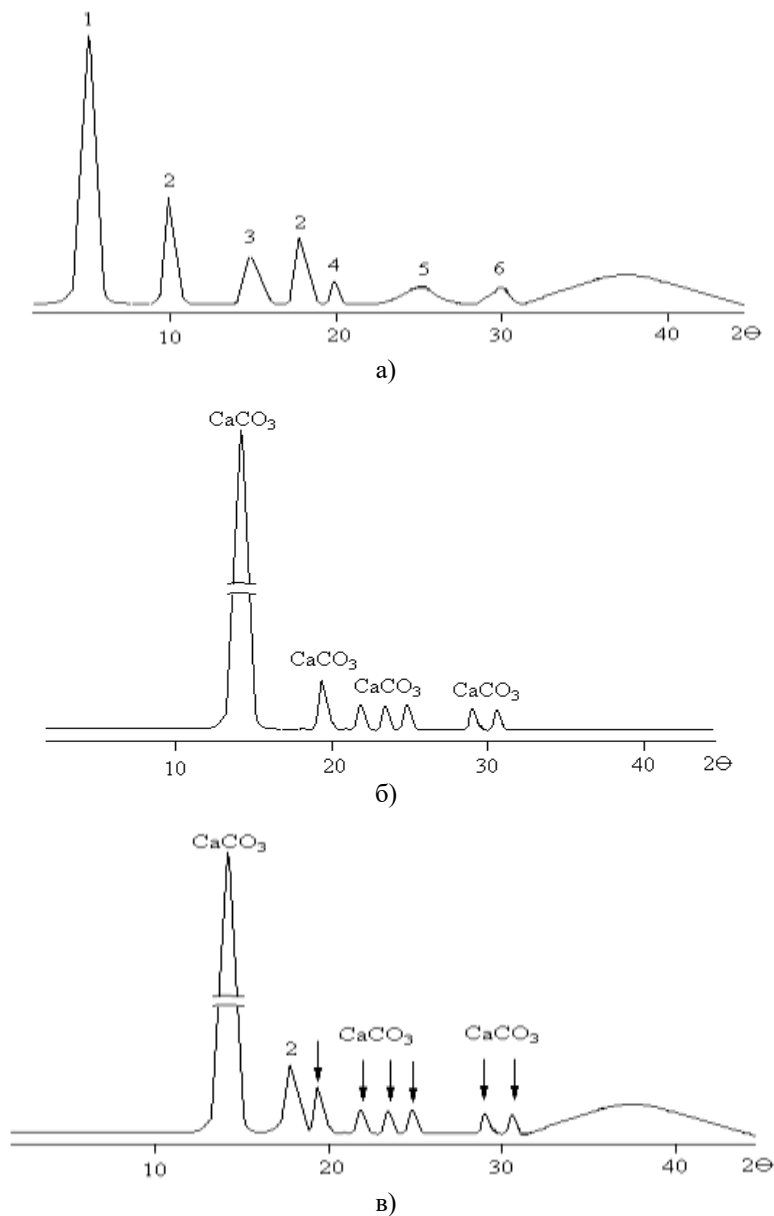


Рис. 2. Дифрактограммы фторалкана (а); исходного травертина (б) смеси травертин + 3 вес. % фторалкана после обработки в вибрационной мельнице (в)

На дифрактограмме ФА (рис. 2, а) цифрами 1...6 отмечены порядки отражения, соответствующие основному рефлексу ($d_1 = 17,80 \text{ E}$). Кроме того, отмечен рефлекс $d_2 = 5,60 \text{ E}$ и широкий максимум в области 2θ от 32 до 44о. Полученная от ФА дифракционная картина аналогична дифракции, получаемой от парафинов и других веществ слоистой структуры. Период $d_1 = 17,80 \text{ E}$ является межслоевым и характеризует толщину одного слоя.

Система параллельных слоев упорядочена и простирается на значительные расстояния (рис. 3).

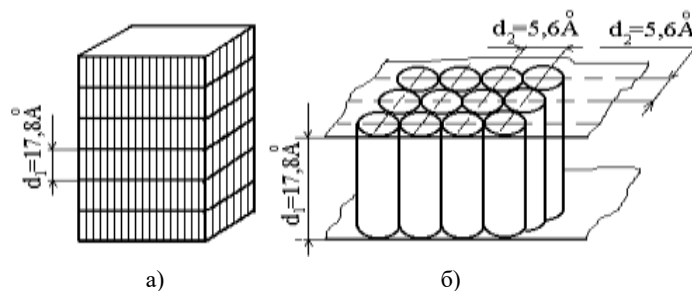


Рис. 3. Схемы строения кристаллита ФА, состоящего из параллельных слоев (а) и одного слоя ФА (б)

Рефлекс, соответствующий $2O = 18,15\sigma$ ($d_2 = 5,60 E$), является не межслоевым, а внутрислоевым. Межплоскостное расстояние $d_2 = 4,90 E$ и широкий максимум $2O = 32...44\sigma$ характеризуют межмолекулярные расстояния внутри слоя.

Сравнение дифрактограмм показывает, что в результате обработки в вибрационной мельнице смеси травертин + ФА линии травертина почти не изменились. Что касается линий, относящихся к ФА, основное изменение их после обработки в вибрационной мельнице заключается в том, что исчезают все порядки отражения, связанные с межслоевым периодом $d_1 = 17,80 E$. В то же время внутрислоевой рефлекс $d_2 = 5,60 E$ сохраняется и отчетливо виден на дифрактограмме (см. рис. 2, в). Исчезновение межслоевого рефлекса и сохранение внутрислоевого означает, что сами слои (или хотя бы значительная их часть) сохранились, но пакеты их разрушились.

Это свидетельствует о том, что после обработки смеси в вибрационной мельнице ФА представляется не в виде частиц, состоящих из пакетов слоев, а в виде отдельных монослоев. Естественно предположить, что такие изменения структуры связаны с тем, что отдельные монослои ФА распределились и «размазались» по границам частиц травертина. Следовательно, структуру смеси после обработки в вибрационной мельнице можно представить в виде частиц травертина, покрытых тонкой пленкой ФА (см. рис. 3). Такие монослои ФА предотвращают непосредственное трение частиц травертина. Полученные результаты, а также [9 – 10] свидетельствуют, что модификация травертина фторалканом предохраняет кристаллы травертина от разрушения.

Таким образом, методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что в процессе механического воздействия частички ФА, состоящие из слоевых пакетов, разделяются на отдельные монослои. Такое разделение, очевидно, происходит сравнительно легко, так как межмолекулярные силы между отдельными слоями молекул ФА, имеющих структуры, сходные со структурой ПТФЭ, должны быть весьма слабыми. Монослои ФА распределяются по границам частиц травертина, способствуя сохранности частиц травертина и структуры всей смеси в процессе механовоздействия. При этом предполагалось, что в тонких слоях ФА наряду с физическими возможны и физико-химические явления.

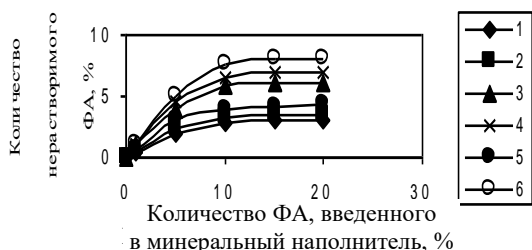


Рис. 4. Золь-гель анализ модифицированных ФА минеральных наполнителей:
 1 – травертин; 2 – бентонит; 3 – мрамор; 4 – туф фельзитовый;
 5 – термообработанный травертин;
 6 – термообработанный туф фельзитовый

Исследование смеси травертин + ФА показало, что после совместного виброизмельчения часть ФА (рис. 4) не отмывается растворителем (хлороформ). Количество обнаруживаемого нерастворенного ФА зависит от продолжительности виброизмельчения, достигая равновесного значения (90 %) после 60 с вибровоздействия.

Масс-спектрометрический анализ продуктов термораспада свидетельствует о том, что деструкция ФА под электронным ударом протекает с разрывом менее прочных С–С связей фторалкановой цепи и образованием активных радикалов. Прочность связи С–F препятствует переходу атома F с одного радикала на другой, что приводит, как и в случае ПТФЭ, к появлению $m/z 100 (CF_2)_2$.

Распад смеси травертин + ФА под электронным ударом в отличие от чистого ФА характеризуется заметным уменьшением «крупных» продуктов распада, что указывает на взаимодействие травертина с ФА в процессе совместного виброизмельчения. Для более детального исследования полученного продукта были проанализированы отмывая хлороформом часть ФА и остаток после отмывки. Масс-спектрометрический анализ растворимой в хлороформе части системы травертин + ФА свидетельствует

о практическом воспроизведении исходного ФА. Незначительное уменьшение количества «крупных» частиц свидетельствует, вероятно, лишь о частичной деструкции ФА, остающегося в несвязанном состоянии. Однако в остатке, после отмытки части ФА, происходит изменение состава выделяющихся «крупных» продуктов по сравнению с исходной смесью. Полученные масс-спектрометрические результаты свидетельствуют, что в спектрах этого продукта также наблюдается значительное увеличение количества ионов $(CF_2)_nCl^+$ относительно фтора. Это позволяет предположить, что взаимодействие при модификации травертина фторалканами происходит за счет радикальных продуктов, образующихся при деструкции С–С связей фторалкановой цепи.

В связи с этим продукты совместного измельчения были исследованы методом электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) (рис. 5). Измельчение каждого из компонентов (травертин и ФА) в выбранных условиях не приводит к образованию парамагнитных центров (ПМЦ). Вероятно, это связано с

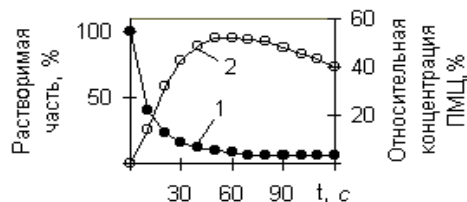


Рис. 5. Влияние продолжительности виброизмельчения МАН на растворимость ФА (1) и концентрацию ПМЦ (2)

быстрой рекомбинацией образующихся продуктов радикального типа. Сигналы ЭПР, характерные для фторсодержащих радикалов (значительные константы сверхтонкого взаимодействия с атомами F), отсутствуют и в смеси травертин + ФА. Однако наблюдается значительное количество парамагнитных частиц. Это, вероятно, связано с тем, что ПМЦ образуются при взаимодействии фторалкильных радикалов с поверхностью травертина.

Золь-гель анализ МАН показал, что после совместного виброизмельчения часть ФА не отмывается растворителем.

С увеличением количества ФА, введенного в минеральный наполнитель, возрастает и количество нерастворимого ФА. Этот процесс продолжается с введением ФА до 10 % для травертина, мрамора, бентонита и 15 % для туфа. Дальнейшее увеличение ФА не приводит к изменению количества нерастворимого ФА, что свидетельствует о насыщении минеральных наполнителей ФА. Аналогичные по характеру зависимости наблюдаются и с термообработанными наполнителями.

Заключение. Проведенное исследование показало, что при совместном виброизмельчении минеральных наполнителей фторалканами образуется новый антифрикционный продукт (МАН), обладающий улучшенными смазывающими свойствами, сохраняющий структуру наполнителей с частично «привитым» слоем ФА, в котором атомы хлора расположены в основном на его периферии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Литевая антифрикционная композиция: а. с. СССР № 1446902 / В.В. Коршак, А.В. Фокин, И.А. Грибова, А.П. Краснов, А.К. Погосян, А.Н. Карапетян и др. – 1988.
2. Литевая антифрикционная композиция: а. с. СССР № 1441761 / В.В. Коршак, А.В. Фокин, И.А. Грибова, А.П. Краснов, А.К. Погосян, А.Н. Карапетян и др. – 1988.
3. Литевая антифрикционная композиция: а. с. СССР № 1706192 / А.К. Погосян, А.Н. Карапетян, К.В. Оганесян. – 1991.
4. Погосян, А.К. Влияние модифицированных минеральных наполнителей на триботехнические свойства композиций на основе сополимера СФД / А.К. Погосян, А.Н. Карапетян // Изв. АН Арм. ССР. – 1989. – Т. 42, № 1. – С. 7 – 11.
5. Pogosian, A.K. Tribochemical processes and wear of composite polymer materials / A.K. Pogosian, A.N. Karapetyan, K.V. Oganessian // Proc. of Inter. Conf. Wear of Materials Denver, USA. – 1989. – Vol. 2. – P. 521 – 528.
6. Антифрикционные композиционные полимерные материалы на основе СФД / А.К. Погосян [и др.] // Трение и износ. – 1998. – Т. 19, № 1. – С. 97 – 103.
7. Карапетян, А.Н. Трибологические свойства самосмазывающихся композитов на основе гетероцепных полимеров / А.Н. Карапетян // Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН. – 2004. – Т. 57, № 1. – С. 58 – 62.
8. Pogosian, A. Study of Physico-Chemical Modification Process of Heterochained Polymers by the Fillers Minerals / A. Pogosian, A. Karapetyan, K. Novhannisyanyan // Tribologia (Poland). – 2004. – № 1(193). – P. 63 – 73.
9. Структура двухкомпонентной системы графит – хлорперфтордодecilфторсульфат / В.В. Коршак [и др.] // ДАН СССР. – 1985. – Т. 273, № 1. – С. 176 – 179.
10. О природе взаимодействия в смеси графит – хлорперфтордодecilфторсульфат при механовоздействии / В.В. Коршак [и др.] // ДАН СССР. – 1987. – Т. 296, № 5. – С. 1157 – 1159.

Поступила 27.07.2007