

Разработка перспективных способов изменения свойств композитов на основе политетрафторэтилена

Development of perspective methods of changing the properties of composites based on polytetrafluoroethylene

В.А. ТАГАНОВА¹, Н.А. ЩЕРБИНА⁴, С.Я. ПИЧХИДЗЕ², В.В. КОПЫЛЬЦОВ³

V.A. TAGANOVA¹, N.A. SHCHERBINA⁴, S.YA. PICHKHIDZE², V.V. KOPYLTSOV³

¹ Балаковский инженерно-технологический институт – филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Балаково

¹ Balakovo Engineering and Technology Institute – branch of the federal state autonomous educational institution of higher education National Research Nuclear University "MEPhI", Balakovo

² Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, г. Саратов
² Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov

³ ЗАО «Резинотехника», г. Балаково, Россия

³ JSC "Rezinotekhnika", Balakovo, Russia

⁴ НИЯУ МИФИ, г. Москва

⁴ National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute)
serg5761@yandex.ru

В статье приведены данные по увеличению адгезионной прочности при расслоении фторсодержащей резины и композита Ф4С25 на основе ПТФЭ, содержащего 25 масс.% стекловолокна. Показано возрастание прочности адгезии при расслоении модифицированного ПТФЭ с резиной на основе фторсодержащих каучуков при дополнительной модификации поверхности фторопластового композита ПТФЭ 3-глицидоксипропилтриметоксисилоном в этиловом спирте, предварительно обработанного раствором натрия-нафталинового комплекса в тетрагидрофуране.

Ключевые слова: фторсодержащая резина, фторопласт (ПТФЭ), адгезия

The article presents data on the increase in adhesion strength at the delamination of fluorine-containing rubber and composite F4G25 based on PTFE, containing 25 mass.% fiberglass. An increase in the adhesion strength during the delamination of modified PTFE with rubber based on fluorinated rubbers with additional surface modification of the fluoroplastic composite PTFE by 3-glycidoxypolytrimethoxysilane in ethanol, previously treated with a solution of sodium naphthalene complex in tetrahydrofuran, is shown.

Keywords: fluoride rubber, Teflon (PTFE), adhesion

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-56-58

Принцип конструирования надежных уплотнителей валов предполагает использование композитных материалов на основе фторполимеров, обладающих уникальным комплексом свойств. Фторполимеры обладают достаточно низкой набухаемостью в растительных маслах и углеводородах. В сборных конструкциях уплотнителей валов (сальниках) из металла, эластичной резины и каркасного термопласта обычно используются фторсодержащие сополимеры на основе ТФЭ (тетрафторэтилена), ГФП (гексафторпропилена) и ВФ (винилиденфторид), а также композиты на их основе [1, 2]. Для таких конструкций необходима высокая износостойкость и адгезия фторсодержащей резины к ПТФЭ для исключения их расслоения при эксплуатации, т.к. основным недостатком традиционных сальников является возникновение течей масла через уплотняющую «губу».

Определяя причины возникновения течей через уплотняющую «губу» традиционных сальников было установлено: «губа» периодически входит в резонанс и отходит от соприкосновения с валом. Возникновение резонанса можно объяснить различной амплитудой и продолжительностью колебаний на разных оборотах эксплуатации сальника. При таких отскоках уплотнения образуется зазор между «губой» и валом, достаточный для вылета капелек масла, причем это происходит на идеально подобранном композитном материале и с пружиной, имеющей выверенную характеристику [1–3].

Целью данного исследования являлось достижение высокой герметичности сальника на основе стекловолоконного ПТФЭ к поверхности вала.

Для достижения поставленной цели решались две задачи:

- повышение стабильности величины радиального усилия на уплотнении стекловолоконного ПТФЭ с конической формой «губы»,
- достижение высокой прочности крепления фторсодержащих резин к поверхности термозакаленного стекловолоконного ПТФЭ.

В качестве объектов исследования использовались фторсодержащая резина 420 на основе СКФ-26/СКФ-26 ОНМ и Dai-EI G-752 и Ф4С15 на основе ПТФЭ, содержащего 15 масс.% стекловолокна. Данное сочетание материалов обычно используется в уплотнителях вращающихся валов.

Из практики известно, что каждый виток винта уплотнения «натянут» на вал с различным радиальным усилием, и резонанс на витках наступает в различные периоды частоты вращения вала и реже вместе на всех витках.

Опытным путем определено, что достаточно трёх витков, прилегающих к валу, и герметичность сальника возрастает на различных оборотах с повышенным биением и эксцентриситетом.

Винтовая насечка практически прогоняет через уплотнение до 120 мл масла в минуту, смазывая и охлаждая место контакта, даже при диаметре вала 80 мм, погруженного в масло. За счет винтовой насечки снижается трение и износ сальника и практически исключается износ вала.

Низкое трение и пониженный отбор мощности являются решающими преимуществами ПТФЭ – радиальных уплотняющих колец

для валов. Также при работе без или с недостатком смазки можно без проблем применять данное уплотнение. Удовлетворительные термические характеристики материала с возможностью применения в диапазоне от -130°C до $+200^{\circ}\text{C}$ показывают на преимущество использования ПТФЭ [4, 5]. Кроме того, ПТФЭ имеет низкую силу трения покоя (сцепления) после неподвижного состояния. На рисунке 1 представлено радиальное уплотняющее кольцо из фторсодержащей резины с конической «губой» и винтовой насечкой и с уплотнительной манжетой из ПТФЭ.

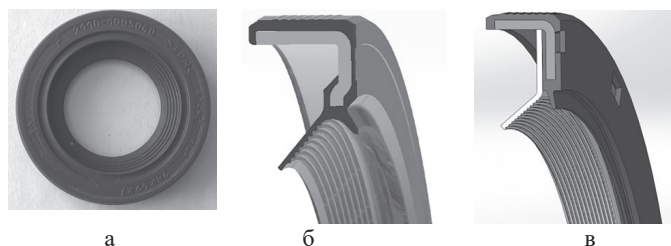


Рис. 1. Радиальное уплотняющее кольцо сальника № 2110-1005040 для валов: а, б) из фторсодержащей резины с конической «губой» и винтовой насечкой; в) с уплотнительной манжетой из ПТФЭ.

При нагревании ПТФЭ стремится принять свою первоначальную форму. Иными словами, материал «с памятью формы» сохраняет своё первоначальное состояние. Данный процесс обозначается как «эффект пластической памяти» и даёт возможность обойтись без пружины предварительного натяжения. ПТФЭ, наполненный стекловолокном, имеет повышенную износостойкость – более чем в 250 раз по сравнению с ненаполненным ПТФЭ, и повышенное сопротивление ползучести – более чем в 1,5 раза по сравнению с ненаполненным ПТФЭ. Повышенная эластичность материала, высокая химическая стойкость и удовлетворительные диэлектрические показатели делают данный материал предпочтительным для изготовления уплотнений и прокладок там, где требуется высокая надежность и долговечность. ПТФЭ, наполненный стекловолокном, стоек к большинству агрессивных сред, удовлетворительно работает в среде сухих агрессивных газов [6, 7].

Перспективной является разработка способа изменения свойств композитов на основе ПТФЭ, который позволяет управлять процессами структурообразования и создавать композитные материалы с высокими физико-механическими свойствами. Способ включает дополнительную термическую обработку стекловолоконнонаполненного ПТФЭ и последующую закалку в воде.

Модельные экспериментальные образцы стекловолоконнонаполненного ПТФЭ выдерживали при температуре $300 \pm 20^{\circ}\text{C}$ в течение 5–7 мин. и проводили закалку в воде при температуре $14\text{--}20^{\circ}\text{C}$ в течение 5–8 мин. Далее образцы термостатировали в режиме $135^{\circ}\text{C} \times 24$ час. Получено, что радиальные усилия модельных фторопластовых колец Ø28 без и с термозакалкой смещаются в сторону увеличения и изменяются в следующих диапазонах: 5, 7–14,6 отн.% и 1,5–4,7 отн.%, соответственно. При этом изменения значений радиальных усилий после термозакалки носят более стабильный характер [10].

После термической обработки и закалки в воде происходят изменения морфологии надмолекулярной структуры и свойств стекловолоконнонаполненного ПТФЭ, рис. 2.

До термозакалки надмолекулярная структура матрицы ПТФЭ, наполненного 15 мас.% СВ, более рыхлая и дефектная, увеличивается количество микротрещин (рис. 2а, 2б), наблюдаются отдель-

ные частицы СВ, которые отделены от матрицы микротрещинами вдоль всей поверхности частицы СВ, что свидетельствует о достаточном уровне структурной активности данного наполнителя. Указанные изменения морфологии надмолекулярной структуры матрицы ПТФЭ после термозакалки наблюдаются в меньшей степени (рис. 2в).

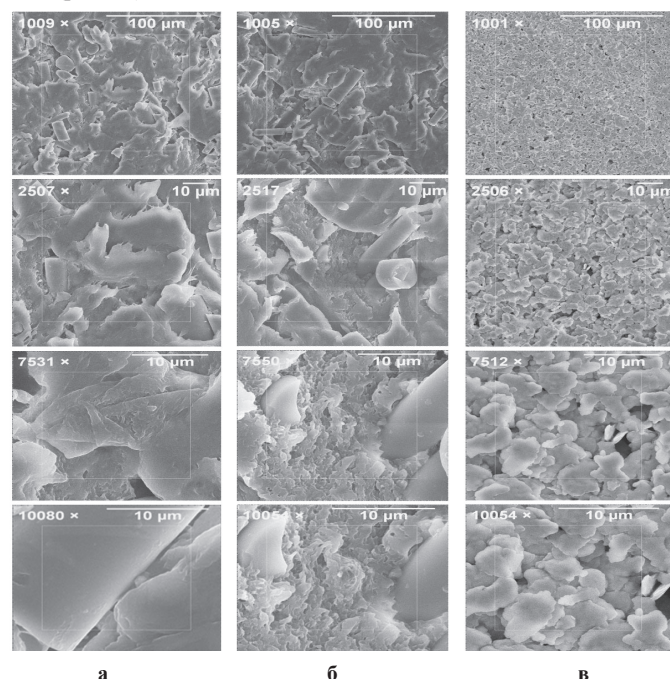


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образца политетрафторэтилена, содержащего 15 мас. % СВ, где: а, б) до термозакалки, в) после термозакалки.

Испытания сальников проводились на стенде по методике ФИАТ-ВАЗ, табл. 1. Сальники выдержали заданную программу испытаний с нулевыми утечками. Ширина приработки рабочей кромки незначительна и соответствует норме. На рабочей кромке отсутствовали вырывы и заметные следы износа. Изменение твердости резины после испытаний не превышает двух единиц, что свидетельствует о высокой термостабильности, падение радиального усилия рабочей кромки ПТФЭ на 4,1% не приводит к утечке моторного масла.

Для решения второй задачи проводилась разработка адгезивного состава для крепления резины к термозакаленному стекловолоконнонаполненному ПТФЭ во время вулканизации.

В данной работе использовали химический метод модификации поверхности термозакаленного стекловолоконнонаполненного ПТФЭ, заключающийся в последовательном погружении образца на 5–7 мин. в натрий-нафталиновый комплекс в тетрагидрофуране с последующей промывкой ацетоном, водой и сушкой. Затем проводилась обработка образца 3-глицидоксипропилтриметоксисилоном (А-187) в этиловом спирте и сушка при температуре $70\text{--}90^{\circ}\text{C}$ [8]. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Оптимальная концентрация А-187 в этиловом спирте составляет 2–4% вес. Концентрации менее 2% вес. и более 4% вес. приводят к снижению прочности адгезии резин к ПТФЭ. Соединение резиновых смесей с модифицированными образцами ПТФЭ производили в вулканизационном прессе. Определение прочности адгезионного

Таблица 1. Испытания сальников № 2110-1005040 на наработку и герметичность.

Диаметр рабочей кромки, мм				Радиальное усилие рабочей кромки, гс			
Без ПТФЭ		С ПТФЭ		Без ПТФЭ		С ПТФЭ	
До испытаний, норма $34,3 \pm 0,5$	После испытаний	До испытаний, норма $34,7 \pm 0,3$	После испытаний	До испытаний	После испытаний (падение рад. ус. %)	До испытаний	После испытаний (падение рад. ус. %)
34,12	34,60	34,53	35,11	285	270 (5,2)	299	287 (4,1)
34,23	34,71	34,61	35,19	291	275 (5,4)	301	289 (4,0)
Твердость сальника, ед. Шор А		Биение, мм		Наработка		Величина утечки масла за период испытаний, г	
До испытаний	После испытаний	До испытаний	Смещение коробки, мм	Час	Цикл	Ширина рабочей кромки сальника после испытаний, мм	
71	71	0,2	0,18	200	400	0	
71	72	0,2	0,18	200	400	0	

Таблица 2. Прочность связи, кгс/см, при расслоении «резина-модифицированный ПТФЭ».

№ п/п	Резиновая смесь	Обработка ПТФЭ				
		натрий-нафталиновый комплекс	АГМ-9, затем натрий-нафталиновый комплекс	натрий-нафталиновый комплекс, затем АГМ-9	А-187, затем натрий-нафталиновый комплекс	натрий-нафталиновый комплекс, затем А-187
1	Резиновая смесь на основе фтористых каучуков СКФ-26	0,523	0,476	0,799	0,593	1,051
2	Резиновая смесь на основе фтористого каучука G-752	1,701	1,489	2,109	1,723	2,112

взаимодействия резин и Ф4С15 проводилось по ГОСТ 6768-75. При этом определялось усилие, необходимое для разделения слоев резины и ПТФЭ. Испытывался образец шириной (25±0,5) мм, толщиной 4 мм и длиной, обеспечивающей расслоение на участке не менее 100 мм. Испытания проводили на разрывной машине Zwick/Roell со скоростью перемещения подвижного захвата 100 мм/мин.

Анализ результатов показал, что прочность связи «резина – модифицированный ПТФЭ» после химической обработки модифицированного ПТФЭ раствором натрий-нафталинового комплекса в тетрагидрофуране с последующим нанесением А-187 в этиловом спирте в 1,12–1,15 раза превышает значение прочности связи при обработке поверхности модифицированного ПТФЭ раствором натрий-нафталинового комплекса в тетрагидрофуране с последующим нанесением АГМ-9. А-187, как бифункциональное соединение, обеспечивает химическое взаимодействие между матрицей резины (каучуком) и поверхностью модифицированного ПТФЭ, чем достигается повышение прочности связи «резина – модифицированный ПТФЭ». Данный факт отмечен для исследованных резиновых смесей, приведенных в табл. 3.

Таблица 3. Исследованные составы фторсодержащих резин.

№ п/п	Состав	Шифр резины	
		420-35 (на 100 мас. ч. каучука)	420-67 (на 100 мас. ч. каучука)
1	Каучук СКФ-26/ СКФ-26 ОНМ/G-752*	66/34/–	–/–/100
2	Окись магния RA-200/магнезия жженая	–/8	3/–
3	Гидроокись кальция Caldic 2000	6	6
4	Сульфат бария	15	35
5	Фторид кальция	7	35
6	Лак рубиновый	0,2	
7	Волластонит FW 325	8	
8	Графит Superior 5026	0,3	1
9	Техуглерод Т-900/Окись железа	–/0,2	2/2
10	Тетрастеарат пентаэритрита/ Воск 3В-П	–/0,2	0,3/–
11	Дибутилсебацат/ Низкомолекулярный полиэтилен/ Амины таловые	1,5/2/1,2	
12	Бисфенол А (дифенилолпропан)	1,6	
13	Октаэтилтетраамидофосфонийбромид	0,3	
	Сумма	151,5	184,3
	Вязкость, МЛ (1+4)120°C, ед. Муни	103,5	89

* катализатор и связующее входят в состав каучука

Первоначальная обработка А-187, затем химическая модификация раствором натрий-нафталинового комплекса в тетрагидрофуране отрицательно сказываются на прочности связи «резина – модифицированный ПТФЭ». Цвет поверхности модифицированного ПТФЭ изменяется до светло-коричневого. Это связано с тем, что присутствие А-187 на поверхности модифицированного ПТФЭ препятствует более полному дефторированию полимера и, соответственно, приобретению темно-коричневого цвета [9, 10].

При обработке поверхности ПТФЭ раствором натрий-нафталинового комплекса происходит дефторирование полимерной цепи и образование двойных связей в макромолекуле ПТФЭ, что подтверждается появлением в ИК-спектре полос поглощения ($\nu_s = 1592,0 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as} = 1417,7 \text{ см}^{-1}$), соответствующих колебаниям связи C=C, отсутствующих у немодифицированного ПТФЭ.

Не исключено, что остаточные метокси-группы А-187 в процессе вулканизации при высокой температуре и давлении продолжают связываться с компонентами резины, а именно с Si–ОН группами минеральных наполнителей.

Присутствие в А-187 эпокси-группы может привести к взаимодействию с группой –ОН бис-фенола (связующее фторкаучука) в процессе привулканизации фторсодержащей резины к поверхности модифицированного ПТФЭ.

Расход составов на первой и второй стадиях обработки поверхности ПТФЭ составляет 2900 ± 50 и $300 \pm 10 \text{ мл/м}^2$, соответственно.

Таким образом, прочность связи модифицированного ПТФЭ с резиной на основе фторсодержащих каучуков может быть повышена дополнительной модификацией поверхности фторопластового композита ПТФЭ 3-глицидоксипропилтриметоксисилоном в этиловом спирте, предварительно обработанного раствором натрий-нафталинового комплекса в тетрагидрофуране.

Выводы: повышенная эластичность стекловолокнонаполненного ПТФЭ марки Ф4С15 и высокая химическая стойкость делают данный материал предпочтительным для изготовления уплотнений и прокладок там, где требуется высокая надежность, долговечность и герметичность. Показано, что высокая герметичность сальника достигается путем дополнительной термозакалки ПТФЭ.

Литература

- Пугачев А.К., Росляков О.А. Переработка фторопластов в изделия. Л.: Химия, 1987. – 168 с.
- Логинов Б.А. Удивительный мир фторполимеров. 2-е изд., дополненное. – М.: ООО Девятый элемент, 2009. – 168 с.
- Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 264 с.
- Моцарев Г.В., Соболевский М.В., Розенберг В.Р. Карбофункциональные органосиланы и органосилоксаны. – М.: Химия, 1990, с. 124.
- Байерсдорф Д. Крепление резин к металлу с помощью связующих систем «Хенкель». Каучук и резина, №6, 1996. – с. 3.
- Ковачич Л. Склеивание металлов и пластмасс: пер. со словац. / Под ред. А.С. Фрейдина. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
- Патент РФ № 2400493. Зуев А.В., Панова Л.Г., Пичхидзе С.Я. Способ обработки поверхности стекловолокнонаполненного политетрафторэтилена. 2010.
- Патент РФ № 2446198. Таганова В.А., Пичхидзе С.Я. Способ обработки поверхности стекловолокнонаполненного политетрафторэтилена. 2012.
- Таганова В.А. Технология производства уплотнительных манжет с использованием стекловолокнонаполненного политетрафторэтилена / Бакина Б.А., Пичхидзе С.Я./ Научный альманах. – 2017. – №5–3(31). С. 25–28.
- Таганова В.А. Влияние технологии термозакаливания стекловолокнонаполненного ПТФЭ на его эксплуатационные свойства / Пичхидзе С.Я., Костин К.Б./ Наука сегодня: опыт, традиции, инновации. Материалы международной научно-практической конференции. Вологда: НЦ Диспут. – 2016. С. 93–94.