

# Термомеханические свойства политетрафторэтилен-полиимидных композиционных материалов, полученных ударно-волновой обработкой

Н. А. Адаменко, А. В. Казуров, И. В. Сергеев, П. А. Бессонов

---

Проведены сравнительные исследования влияния статического прессования и ударно-волновой обработки (УВО) с последующим спеканием на термомеханические свойства композиций политетрафторэтилена (ПТФЭ) с 50 и 70 % полиимида (ПИ). Установлено снижение термических деформаций, деформаций теплового расширения и повышение температур размягчения композиций после УВО в результате структурных изменений и усиления адгезионного взаимодействия компонентов. Достижению повышенных термомеханических свойств способствует спекание в замкнутом объеме, так как интенсифицирует процессы взаимодействия между полимерными компонентами.

**Ключевые слова:** политетрафторэтилен, полиимид, полимерный композиционный материал, ударно-волновая обработка, термомеханические свойства, тепловое расширение.

---

In this article, the comparative research of the influence of static pressing and shockwave treatment with subsequent heat treatment (sintered) on the thermomechanical properties of the compositions of polytetrafluoroethylene with 30 and 50 % polyimide. It has been determined decreasing thermo-mechanical deformation, thermal expansion deformation and improvement of the softening temperature of polymers after the shock-wave treatment as a result of a significant increase in adhesion interaction of polymers. At the same time contributed to the achievement of higher sintering thermomechanical properties in a closed state, as intensifies the interactions between the polymers.

**Keywords:** polytetrafluoroethylene, polyimide, polymer composite material, shock-wave treatment, thermomechanical properties, heat expansion.

---

## Введение

К перспективным антифрикционным материалам, работающим в жестких условиях эксплуатации (при повышенных нагрузках, скоростях трения и температурах, отсутствии смазки, наличии агрессивных сред) относятся высоконаполненные (более 50 об. %) полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе ПТФЭ, в которых полимерный наполнитель образует несущую пространственную непрерывную фазу (каркас), а ПТФЭ обеспечивает основную функциональную задачу — самосмазываемость [1, 2]. Такие ПКМ обладают высокими прочностью, износостойкостью, коррозионной стойкостью и низким коэффициентом трения [3–5]. Среди широкого круга наполнителей ПТФЭ перспективны термостойкие термопластичные полимеры [2],

в частности полиимид (ПИ) [5], обладающего высокими модулем упругости, прочностью и химической стойкостью, что позволяет значительно повысить прочность, износостойкость и удельную прочность композиций в сравнении с исходным ПТФЭ.

Основной способ получения фторопластовых ПКМ включает приемы порошковой металлургии: смешивание порошков полимеров, последующее изостатическое прессование и спекание [3, 4]. Однако из-за низкого адгезионного взаимодействия между компонентами не всегда возможно в полной мере реализовать высокие показатели прочности при растяжении, ударной вязкости и пластичности, что ограничивает эксплуатационные способности создаваемых ПКМ. Одним из путей решения данной проблемы — применение высокоэнергетических методов формования ПКМ.

УВО порошковых смесей полимеров — перспективный способ получения ПКМ с высокими физико-механическими свойствами, в процессе которого реализуется одновременно высокие давления, скорости нагружения и температуры, что способствует структурным превращениям и повышению адгезионного взаимодействия между полимерными компонентами композита [6].

Цель работы — оценка эффективности применения УВО при получении высоконаполненных ПТФЭ-ПИ композиционных материалов с помощью исследования их термомеханических свойств.

### Методика проведения исследований

В работе проводили сравнительные исследования влияния статического прессования (СП) и УВО на термомеханические свойства ПКМ на основе ПТФЭ (ГОСТ 10007-80), наполненного 50 и 70 об. % ПИ ПМ-69 (ГОСТ 25288-82). Объемные пропорции в ПКМ обеспечивали смешиванием навесок полимеров заданной массы (с точностью до 0,01 г), взвешенных на лабораторных электронных весах ОНАУС-123. ПКМ получали СП в пресс-формах давлением 0,3 ГПа и УВО в цилиндрических ампулах давлением в ударном фронте 0,2 – 0,3 ГПа [6]. Спекание при температуре 390 °С ПКМ после СП проводили как в свободном, так и замкнутом объеме, ПКМ после УВО спекали только в условиях замкнутого объема.

Плотность образцов измеряли гидростатическим взвешиванием на аналитических весах Shinko HTR-220СЕ согласно ГОСТ 15139-69. Значения пористости ПКМ определяли соотношением измеренной плотности к теоретической, рассчитанной по правилу аддитивности. Термомеханические исследования проводили на приборе ТМИ-1 путем измерения глубины внедрения индентора (диаметром 1,1 мм) в

образец (высотой 3 мм и диаметром 6 мм) под нагрузкой 1 Н [7], деформацию теплового расширения образцов (высотой 4 мм и диаметром 8 мм) определяли по методике, основанной на простой форме дилатометрического анализа, разработанной в ВолГТУ [8]. Относительную деформацию  $\epsilon$  определяли как отношение глубины внедрения индентора к исходной высоте образца. Температуры размягчения (плавления, стеклования) определяли по характерным изгибам термомеханических кривых. Приведенные термомеханические кривые и кривые теплового расширения являются результатом аппроксимации экспериментальных данных, полученных при испытании не менее 5 одинаковых образцов ПКМ. Микроструктуры композитов изучали на оптическом микроскопе Olympus 61ВХ.

### Результаты исследований и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что независимо от концентрации наполнителя характер термомеханических кривых образцов, полученных СП одинаков (рис. 1). В интервале температур менее 374–379 °С, что ниже температуры размягчения ПКМ  $t_p$ , на кривых наблюдаются небольшие значения деформаций, что связано с высокоэластическим состоянием ПТФЭ, имеющего высокую кристаллическую структуру и стеклообразным состоянием ПИ, что в совокупности обеспечивает высокую твердость ПКМ. При нагреве выше  $t_p$  компоненты ПКМ размягчаются и происходит резкий рост деформаций до 415 °С, что связано с ослаблением межмолекулярного взаимодействия в ПТФЭ перешедшего при 327 °С в расплавленное состояние и в ПИ изменившего при 290 °С физическое состояние со стеклообразного на высокоэластическое [5]. Увеличение содержания полиимида с 50 до 70 % в

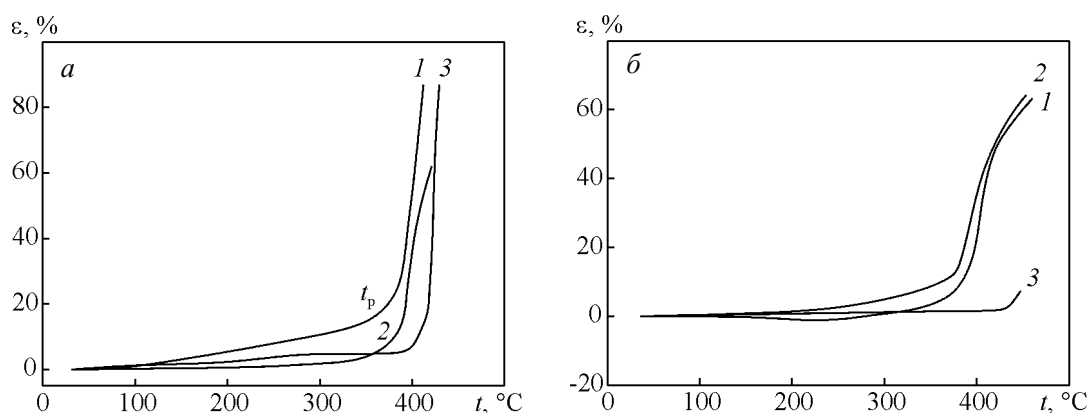


Рис. 1. Термомеханические кривые ПКМ на основе ПТФЭ после статического прессования с содержанием ПИ: а – 50 %, б – 70 %. 1 – без спекания; 2 – после спекания в свободном объеме; 3 – после спекания в замкнутом объеме.

Таблица 1

Характерные температуры и деформации полимерных композиционных материалов ПТФЭ + ПИ

Концентрация ПИ, %	Способ получения	Спекание*	Плотность, $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Пористость, П, %	Температура размягчения, $t_p$ , °С	Деформации (%) при различных температурах, °С			
						250	300	350	400
50	СП	Нет	1620	7,4	379	8	10	14	58
		С	1460	16,6	379	1	1	3	36
		З	1730	1,1	398	3	4	5	6
70	УВО	З	1740	0,6	432	1	1	1	1
		СП	Нет	1430	11,2	385	-1	1	3
	УВО	С	1070	33,5	374	2	4	8	35
		З	1570	2,5	420	1	3	3	3
	УВО	З	1580	1,9	436	1	1	1	2

\*Спекание: С — в свободном объеме, З — в замкнутом объеме.

композитах, полученных СП, приводит к снижению максимальных деформаций в 2,6 раза (с 58 до 22 %) и повышению  $t_p$  на 6 °С (табл. 1). Эти факторы обусловлены смесевыми закономерностями, в соответствии с которыми использование менее пластичного ПИ, обладающего более высокими механическими свойствами (твердостью, модулем упругости, прочностью) приводит к повышению твердости ПКМ [9].

Не обнаружено определенной закономерности во влиянии спекания ПКМ после СП в свободном объеме на ход термомеханических кривых (рис. 1). Так в образцах, содержащих ПИ 50 %, после спекания  $t_p$  не изменяются, а деформации снижаются в 1,6 раза (с 58 до 36 %) (рис. 1, кривые 1, 2, табл. 1). При содержании ПИ 70 %  $t_p$  снижаются (на 11 °С), но повышаются максимальные деформации образцов в 1,6 раза (с 22 до 35 %). Снижение  $t_p$  и повышение деформируемости ПКМ после спекания при содержании ПИ 70 % связано с интенсивным повышением пористости ПКМ от 11,2 до 32,5 % (табл. 1).

Спекание в замкнутом объеме (рис. 1, кривые 3) в отличие от свободного приводит к повышению

температур размягчения и снижению деформаций, что свидетельствует о повышении адгезионного взаимодействия между компонентами ПКМ:  $t_p$  повышается на 19 °С (от 379 до 398 °С) и на 46 °С (от 374 до 420 °С), а деформации снижаются в 6 раз (от 36 до 6 %) и в 11,7 раза (от 35 до 3 %) при 50 и 70 % ПИ в ПКМ, соответственно. Более высокое адгезионное взаимодействие в ПКМ, полученных спеканием в замкнутом объеме, связано с увеличением давления при спекании вследствие ограничения теплового расширения компонентов ПКМ, которое активизирует взаимную диффузию макромолекул и способствует усилению контакта между ними [10]. Так как спекание в замкнутом объеме способствует интенсификации процессов взаимодействия между полимерными компонентами, что приводит к повышению температур размягчения и снижению деформаций, то в дальнейшем исследовали ПКМ, полученные СП или УВО со спеканием в замкнутом объеме.

Результаты исследований показали, что УВО способствует повышению температур размягчения и снижению деформаций (рис. 2):  $t_p$  повышается на

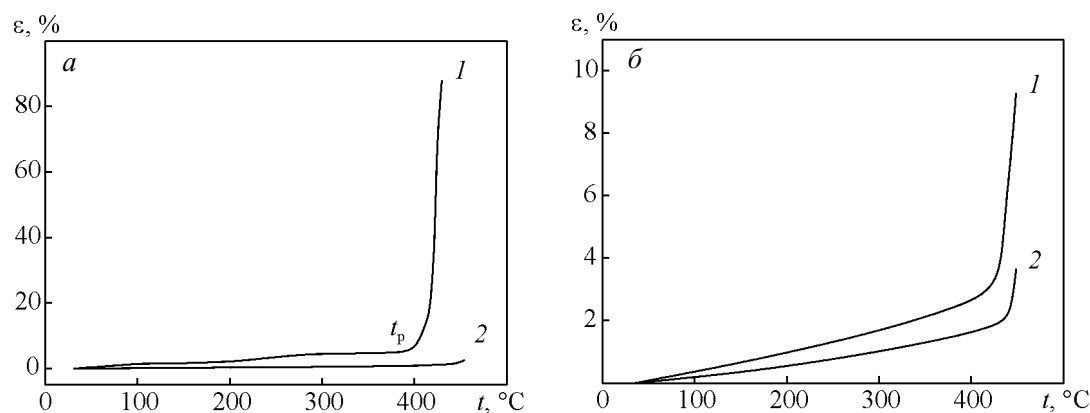


Рис. 2. Термомеханические кривые ПКМ на основе ПТФЭ после спекания в замкнутом объеме с содержанием ПИ: а — 50 %; б — 70 % полиимида. 1 — СП; 2 — УВО.

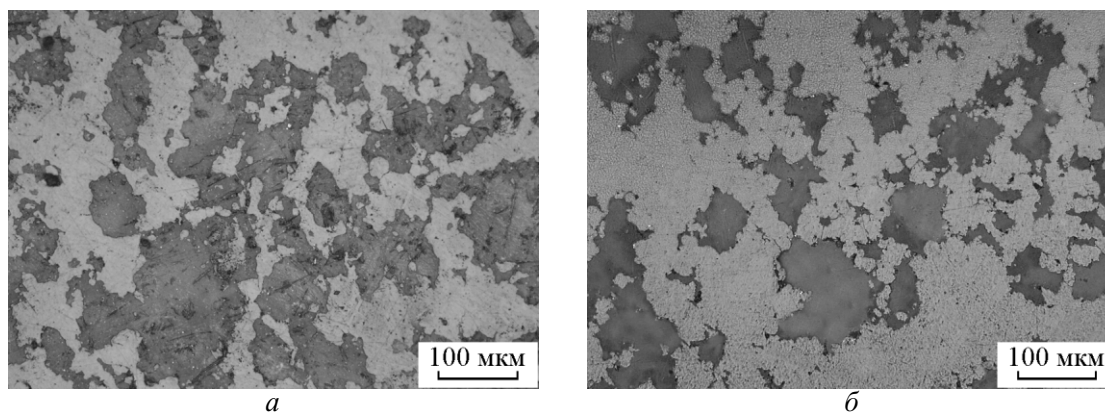


Рис. 3. Микроструктуры ПКМ на основе ПТФЭ после УВО с содержанием ПИ: а – 50 %; б – 70 %. темное – ПТФЭ, светлое – ПИ.

34 °С (от 398 до 432 °С) и 16 °С (от 420 до 436 °С), а деформации снижаются в 6 раз (от 6 до 1 %) и в 1,5 раза (от 3 до 2 %) при 50 и 70 % ПИ в ПКМ, соответственно. Значительно меньшие деформации ПКМ, полученных УВО, свидетельствуют о повышении адгезионного взаимодействия между компонентами, вызванного улучшением межмолекулярного взаимодействия. Это приводит к большей монолитизации ПИ, в результате он образует непрерывную армирующую фазу (каркас), препятствующую внедрению пуансона в материал, что подтверждается микроструктурными исследованиями (рис. 3).

Анализ теплового расширения позволил более точно оценить влияние УВО на термомеханические характеристики ПКМ, так как это важная эксплуатационная характеристика антифрикционных материалов [7]. В температурном интервале до  $t_1$  (283 – 388 °С) (рис. 4, табл. 2) наблюдается небольшое увеличение деформаций, связанное с ограничением теплового движения макромолекул, так как ПТФЭ находится при температуре ниже температуры плавления, а ПИ — ниже температуры стеклования. В интервале  $t_1 - t_2$  происходит резкий скачок деформации, обусловленной плавлением кристаллической фазы ПТФЭ ( $t_{пл} = 327$  °С), когда упорядоченная структура полимера разориентируется, в

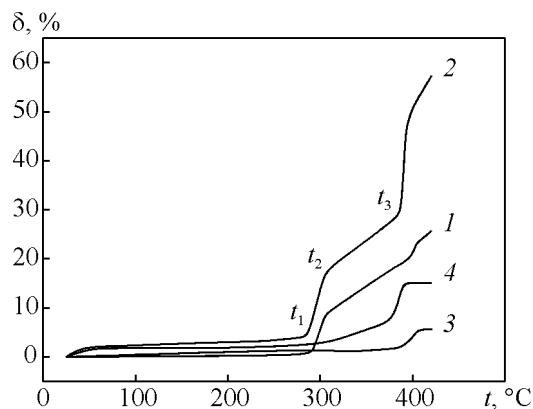


Рис. 4. Тепловое расширение ПКМ на основе ПТФЭ, полученных УВО (1, 3) и СП (2, 4) после спекания с содержанием ПИ: 1, 2 – 50 %; 3, 4 – 70 %.

результате чего его удельный объем возрастает на 20 – 30 % [3] и размягчением ПИ ( $t_p = 290$  °С). Температура  $t_3$  (табл. 2), характеризующаяся значительным ростом деформаций, наблюдается только на кривых ПКМ с содержанием ПИ 50 %, что связано с более высокой долей ПТФЭ, который плавится с большими объемными изменениями. Выше  $t_3$  — 400 – 415 °С происходит дальнейшее расширение, связанное с увеличением теплового движения макромолекул в расплавленном состоянии.

Таблица 2

Характерные температуры и деформации теплового расширения полимерных композиционных материалов ПТФЭ + ПИ

Концентрация ПТФЭ, %	Способ получения	$t_1$ , °С	$\delta_1$ , %	$t_2$ , °С	$\delta_2$ , %	$t_3$ , °С	$\delta_3$ , %	$\delta_{415}$ (при 415 °С), %
50	СП	283	4	310	17	386	29	58
	УВО	289	1	310	9	396	20	25
70	СП	378	8	391	15	—	—	15
	УВО	388	3	405	6	—	—	6

Как и в случае термомеханических исследований при пенетрации индентора в ПКМ, проведенные исследования показали, что УВО приводит к снижению теплового расширения, вследствие повышения адгезионного взаимодействия между полимерами. Как следует из кривых теплового расширения (рис. 4) максимальные деформации теплового расширения ( $\delta_{415}$ ) ПКМ с 50 % наполнением ПИ после ударно-волновой обработки в 2,3 раза меньше (25 %), чем после статического прессования (58 %), что обусловлено повышенным адгезионным взаимодействием [7]. Увеличение концентрации ПИ до 70 % приводит к значительному снижению теплового расширения, как в случае СП (от 58 до 15 %), так и УВО (от 25 до 6 %). Увеличение содержания ПИ до 70 % приводит к снижению расширения ПКМ после УВО, что также подтверждает образование сплошной армирующей фазы, препятствующей расширению ПТФЭ при нагреве.

Таким образом, результаты термомеханических исследований свидетельствуют, что УВО приводит к снижению термомеханических деформаций, деформаций теплового расширения и повышению температур размягчения ПТФЭ-ПИ ПКМ. Это объясняется более высоким адгезионным взаимодействием между полимерами после УВО, приводящим к лучшей монолитности ПКМ, что подтверждается высокой плотностью и меньшей пористостью образцов. Интенсификация адгезионного взаимодействия при УВО происходит за счет ударно-волновой активации с изменением структуры полимеров. Повышается взаимодействие частиц ПТФЭ и ПИ, что приводит к образованию непрерывной армирующей фазы (каркаса). В результате образуется жесткая структура, препятствующая расширению ПТФЭ в отличие от СП, в том числе и за счет образования в ПИ межмолекулярных химических связей, макромолекул аналогично сшивкам в сверхвысокомолекулярном полиэтилене при УВО [11]. Как показали сравнительные результаты теплостойкости ПКМ после УВО с ПИ 50 % повышается до 289 °С, а с ПИ 70 % — до 388 °С.

## **Выводы**

УВО ПКМ способствует образованию сплошной армирующей фазы (каркаса) из стеклообразного ПИ и более интенсивному адгезионному взаимодей-

ствию между ПТФЭ и ПИ, что приводит к снижению термических деформаций (от 3 – 6 до 1 – 2 %) материала и повышению температур размягчения (в ПКМ с содержанием полиимида 50 % от 283 до 289 °С, а с 70 % — от 378 до 388 °С). Достижение более высоких термомеханических свойств в ПКМ методом УВО будет способствовать повышению эксплуатационной теплостойкости изготовленных из них узлов трения. Этот метод более эффективен при получении полимер-полимерных композитов, чем статическое прессование.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 13-03-00344, 13-03-97044*

## **Литература**

1. Головкин Г. С., Дмитренко В. П. Научные основы производства изделий из термопластичных композиционных материалов. М: РУСАКИ, 2005, 472 с.
2. Иванов В. А., Хосен Ри. Прогрессивные самосмазывающиеся материалы на основе эпоксиэфторопластов для триботехнических систем: монография. Владивосток: Изд-во ДВО РАН, 2000, 432с.
3. Справочник по пластическим массам. Под ред. В. М. Катаева, В. А. Попова, Б. И. Сажина. В двух томах. Т. 1. М.: Химия, 1975, 448 с.
4. Промышленные полимерные композиционные материалы. Пер. с англ; под ред. П. Г. Бабаевского. М.: Химия, 1980, 472 с.
5. Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006, 624 с.
6. Адаменко Н. А., Трыков Ю. П., Казуров А. В. Свойства железотропного композита, полученного взрывным прессованием в ампулах. Перспективные материалы, 2003, № 4, с. 83 – 86.
7. Тейтельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Химия, 1979, 234 с.
8. Адаменко Н. А., Казуров А. В., Фам А. Х. Термомеханические свойства меднофторопластовых композитов. Пластические массы, 2006, № 12, с. 13-16.
9. Chen B., Wang J., Yan F. Microstructure of PTFE-based polymer blends and their tribological behaviors under aqueous environment. Tribology letters, 2012, v. 45, p. 387 – 395.
10. Кулезнев В. Н., Шершнева В. А. Химия и физика полимеров. М.: КолосС, 2007, 367 с.
11. Адаменко Н. А., Арисова В. Н., Фетисов А. В. Структура и свойства фторопласта и сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных взрывным прессованием. Пластические массы, 2000, № 10, с. 12 – 15.

*Статья поступила в редакцию 28.06.2013 г.*

***Адаменко Нина Александровна** — ФГБОУ ВПО “Волгоградский государственный технический университет” (ВолГТУ), доктор технических наук, профессор, специалист в области создания полимерных композиционных материалов взрывным прессованием. E-mail: [mvpol@vstu.ru](mailto:mvpol@vstu.ru).*

***Казуров Андрей Владимирович** — ФГБОУ ВПО “Волгоградский государственный технический университет” (ВолГТУ), кандидат технических наук, доцент, специалист в области создания металлополимерных композиционных материалов взрывным прессованием. E-mail: [mvpol@vstu.ru](mailto:mvpol@vstu.ru).*

***Сергеев Иван Викторович** — ФГБОУ ВПО “Волгоградский государственный технический университет” (ВолГТУ), аспирант, специализируется в области создания полимерных композиционных материалов взрывным прессованием. E-mail: [mvpol@vstu.ru](mailto:mvpol@vstu.ru).*

***Бессонов Павел Алексеевич** — ФГБОУ ВПО “Волгоградский государственный технический университет” (ВолГТУ), магистрант, специализируется в области создания полимерных композиционных материалов взрывным прессованием. E-mail: [mvpol@vstu.ru](mailto:mvpol@vstu.ru).*