

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА
УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПРЕССОВАНИЯ С НИЗКОЧАСТОТНОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ
НА СТРУКТУРУ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО НИТРИДОМ БОРА**

Негров Дмитрий Анатольевич

*кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры «Машиностроение и материаловедение»,
Омский государственный технический университет
Омск, Россия
E-mail: negrov_d_a@mail.ru*

Путинцев Виталий Юрьевич

*кандидат технических наук,
доцент кафедры «Машиностроение и материаловедение»,
Омский государственный технический университет
Омск, Россия
E-mail: putintsev_vit@mail.ru*

Глотов Алексей Игоревич

*ассистент кафедры «Машиностроение и материаловедение»,
Омский государственный технический университет
Омск, Россия
E-mail: aiglotov@omgtu.ru*

Предмет исследования: в работе представлены исследования влияния технологического режима прессования полимерного композиционного материала (ПКМ) с применением ультразвукового воздействия частотой $f = 17$ кГц и одновременно наложенной низкочастотной модуляции частотой $f = 100$ Гц, на процессы формирования структуры политетрафторэтилена с гексагональным нитридом бора 5 масс. %.

Цель исследования: изучение влияния технологического режима ультразвукового прессования с низкочастотной модуляцией на структурные параметры полимерного композиционного материала.

Объект исследования: синтезируемый полимерный композиционный материал, в основе которого использовался политетрафторэтилен торговой марки ПН-20, с плотностью $2,16$ г/см³ и размером частиц до 20 мкм, в качестве наполнителя применялся графитоподобный гексагональный нитрид бора в содержании 5 масс. %.

Методы исследования: методика исследования заключалась в сравнении трех технологических режимов изготовления образцов полимерного композиционного материала с целью выявления закономерностей влияния на параметры надмолекулярной структуры. Первый режим – традиционная технология прессования материала (БЕЗ УЗ). Второй режим заключался в воздействии ультразвуковых колебаний $f = 17$ кГц без низкочастотной модуляции (УЗ). Третий режим – ультразвуковые колебания 17 кГц с одновременно наложенной низкочастотной модуляцией 100 Гц (УЗ+100).

Основные результаты исследования: определено влияние технологических режимов прессования на структуру полимерного композиционного материала на основе политетрафторэтилена с добавлением гексагонального нитрида бора 5 масс. %, показано что ультразвуковое воздействие частотой 17 кГц с низкочастотной модуляцией 100 Гц приводит к

улучшению взаимодействия частиц наполнителя с матрицей полимера и формированию более равномерной структуры.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, нитрид бора, низкочастотная модуляция, ультразвуковое воздействие, свойства, структура, атомно-силовая микроскопия.

**STUDY OF THE INFLUENCE OF THE TECHNOLOGICAL MODE
OF ULTRASONIC PRESSING WITH LOW-FREQUENCY MODULATION
ON THE STRUCTURE OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE MODIFIED
WITH BORON NITRIDE**

Dmitry A. Negrov

*PhD in Engineering Sciences,
Docent of the Department of Mechanical Engineering and Materials Science,
Omsk State Technical University
Omsk, Russia
E-mail: negrov_d_a@mail.ru*

Vitaly Yu. Putintsev

*PhD in Engineering Sciences,
Docent of the Department of Mechanical Engineering and Materials Science,
Omsk State Technical University
Omsk, Russia
E-mail: putintsev_vit@mail.ru*

Aleksey Ig. Glotov

*Assistant of the Department of Mechanical Engineering and Materials Science,
Omsk State Technical University,
Omsk, Russia
E-mail: aiglotov@omgtu.ru*

Subject of research: the work presents a study of the influence of the technological mode of pressing a polymer composite material (PCM) using ultrasonic influence with a frequency of $f = 17$ kHz and low-frequency modulation with a frequency of $f = 100$ Hz on the processes of formation of the structure of polytetrafluoroethylene with hexagonal boron nitride 5 wt. %.

Purpose of research: to study the influence of the technological mode of ultrasonic pressing with low-frequency modulation on the structural parameters of a polymer composite material.

Object of research: is a synthesized polymer composite material based on polytetrafluoroethylene of the PN-20 trademark, with a density of 2.16 g/cm³ and a particle size of 20 microns, a filler of graphite-like hexagonal boron nitride containing 5 wt. %.

Methods of research: the research methodology consisted of comparing three technological modes for manufacturing samples of a polymer composite material in order to identify patterns of influence on the parameters of the supramolecular structure. The first mode is the traditional technology of pressing the material (WITHOUT US). The second mode consisted of exposure to ultrasonic vibrations $f = 17$ kHz without low-frequency modulation (US). The third mode is ultrasonic vibrations of 17 kHz with simultaneously superimposed low-frequency modulation of 100 Hz (US+100).

Main results of research: the influence of technological pressing modes on the structure of a polymer composite material based on polytetrafluoroethylene with the addition of hexagonal boron nitride 5 wt. %, it is shown that ultrasonic exposure at a frequency of 17 kHz with low-frequency modulation of 100 Hz leads to improved interaction of filler particles with the polymer matrix and the formation of a more uniform structure.

Keywords: polytetrafluoroethylene, boron nitride, low-frequency modulation, ultrasonic exposure, properties, structure, atomic force microscopy.

Введение

Расширение области применения металлополимерных пар трения в современном высокотехнологическом оборудовании влечет за собой повышение эксплуатационных свойств применяемых материалов [1, 2]. Одними из наиболее перспективных полимерно-композиционных материалов (ПКМ) триботехнического назначения являются композиты на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), обладающие по сравнению с другими материалами повышенной износостойкостью и стабильно низким коэффициентом трения [3]. Однако модифицирование материала с целью улучшения трибологических свойств приводит, в свою очередь, к снижению упруго-деформационных характеристик ПКМ. Достижение одновременного улучшения физико-механических и триботехнических свойств возможно лишь разработкой новых или модификацией известных технологических режимов синтеза ПКМ. На сегодняшний день актуальной задачей современного полимерного материаловедения является усовершенствование технологий изготовления композитов на основе ПТФЭ [4, 5].

В проведенных ранее исследованиях было установлено, что применение технологического режима ультразвукового прессования с одновременно наложенной низкочастотной модуляцией для синтеза композиционного материала, модифицированного гексагональным нитридом бора (НБ) 5 масс. %, позволяет повысить комплекс упруго-прочностных характеристик: предел прочности и относительное удлинение – на 7 %, модуль упругости – на 15 % и снизить интенсивность массового изнашивания на 25 %, коэффициент трения на – 4 % [6].

Изменение показателей износостойкости ПКМ напрямую зависит от преобразований, происходящих в его надмолекулярной структуре [7, 8]. Одним из механизмов оказания влияния на структуру ПКМ является внешнее энергетическое воздействие ультразвуковых колебаний с низкочастотной модуляцией в процессе синтеза материала. Одновременное воздействие разночастотных акустических волн позволяет оказать влияние на перестройку и формирование дополнительных межмолекулярных связей в процессе изготовления ПКМ, что положительно сказывается на показателях износостойкости при последующем спекании материала [9].

Целью данной работы является исследование процессов формирования надмолекулярной структуры полимерного композиционного материала на основе политетрафторэтилена, модифицированного гексагональным нитридом бора 5 масс. % при синтезе с применением ультразвукового воздействия с низкочастотной модуляцией.

Результаты и обсуждение

Методом сканирующей электронной микроскопии получены микрофотографии холодного скола поверхности исследуемых полимерных композиционных материалов, представленные на рисунке 1.

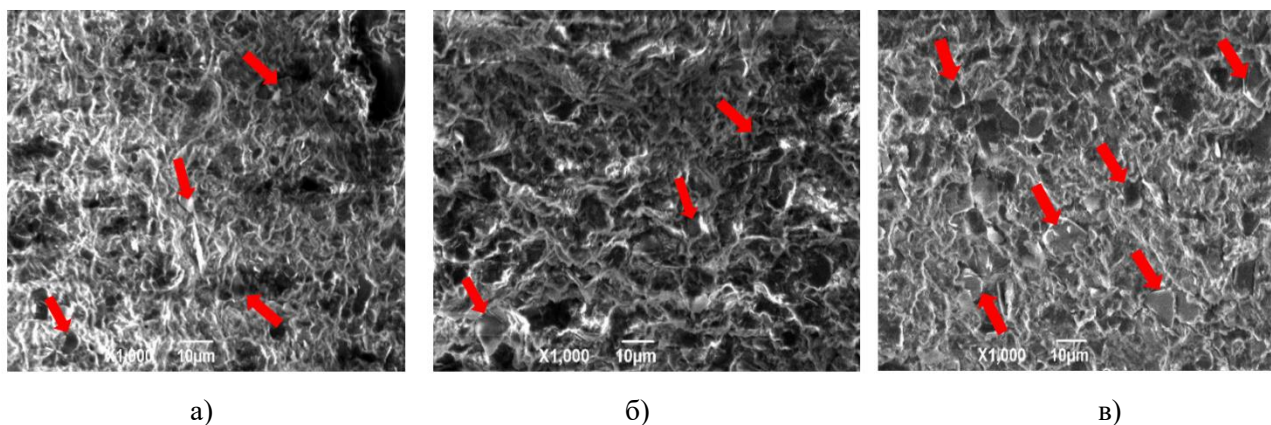



Рисунок 1 – Микрофотографии скола образцов ПКМ на основе ПТФЭ НБ 5 масс. %:
(а) – режим БЕЗ УЗ, (б) – режим УЗ, (в) – режим УЗ+100,  – идентификация частиц НБ

В структуре образца, изготовленного по традиционной технологии прессования (рис. 1а), наблюдается присутствие множества неструктурированных рыхлоупакованных участков материала. Прессование образцов по технологическому режиму УЗ (рис. 1б) снизило присутствие дефектных структурных участков в материале. После технологического режима УЗ+100 (рис. 1в) между фибриллами локализовались частицы гексагонального нитрида бора, образовав тем самым объемный контакт матрицы с наполнителем, оказав положительное влияние на свойства молекулярных связей.

Ниже на рисунке 2 представлены карты распределения химических элементов по площади образцов, количественный анализ содержания элементов представлен в таблице 1.

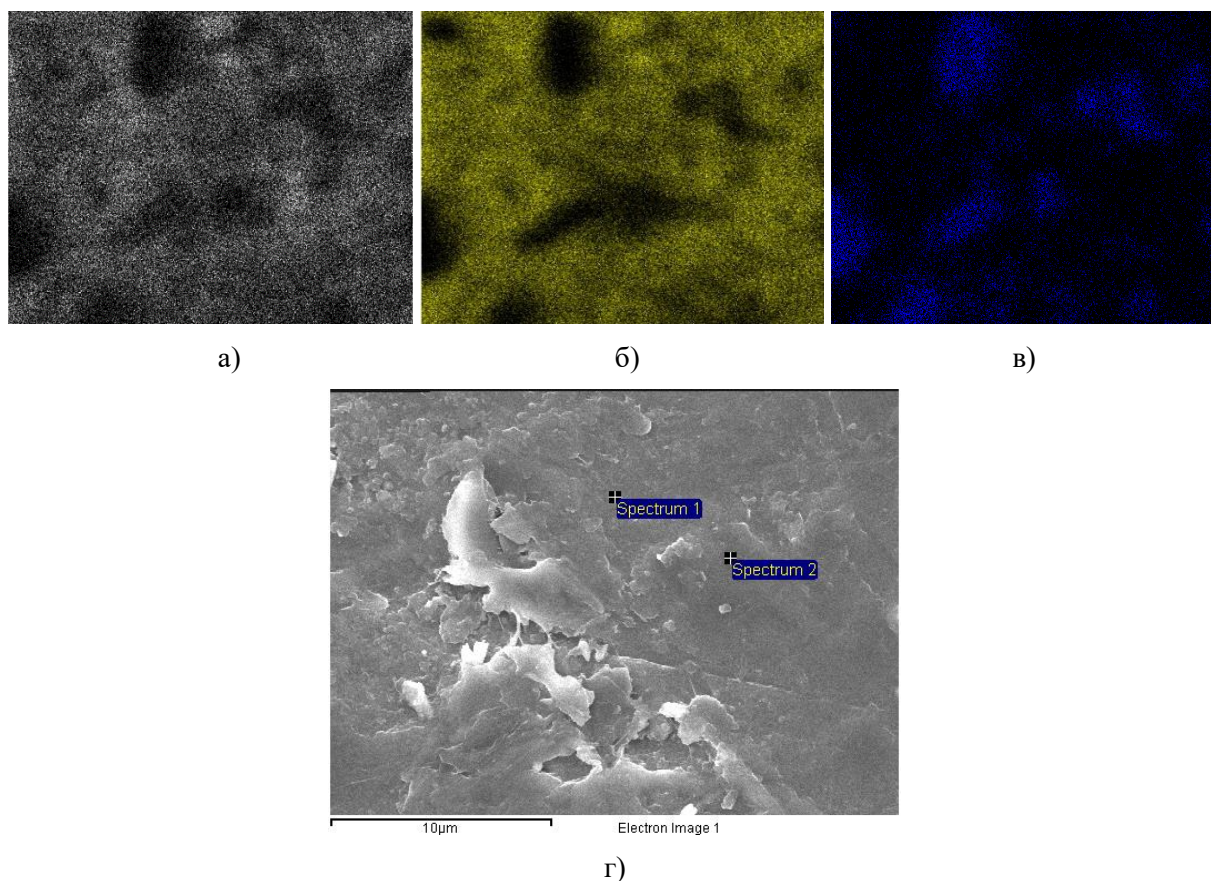


Рисунок 2 – Картирование скола образца ПКМ на основе ПТФЭ + НБ 5 масс. % полученного по технологии УЗ+100 (а) углерод, (б) фтор, (в) азот, (г) микроструктура скола образца

Таблица 1

Количественный анализ образца ПКМ

Spectrum	Spectrum 1, %	Spectrum 2, %
C	33.58	30.57
F	58.75	11.29
N	7.19	57.73
Pt	0.48	0.41

Основываясь на полученных изображениях, установлено, что химические элементы фтор, углерод равномерно распределены по всей поверхности полимерного композиционного материала. Идентификация частиц нитрид бора, ввиду его низкой молекулярной массы, осуществлялась по азоту исходя из того, что он связан с бором, и в других соединениях не участвует. Согласно представленным картам распределения элементов, нитрид бора в образцах расположен фрагментарно и окружен полимерной матрицей.

С применением метода атомно-силовой микроскопии исследованы поверхности трения образцов после проведенных триботехнических испытаний (рис. 3). Предположительно,

близкое расположение частиц наполнителя в полимерной матрице привело к формированию множества локальных контактов макромолекул и обволакиванию матричным материалом твердых частиц гексагонального нитрида бора, что свидетельствует об усилении взаимодействия частиц наполнителя с матрицей (рис. 3а,б), высота выступов материала составляла до 0,96 мкм. Рельеф поверхности образца спрессованного с помощью технологического режима УЗ+100 (рис. 3в) характеризуется снижением высоты выступов до 0,56 мкм и их равномерным распределением по всей исследуемой области.

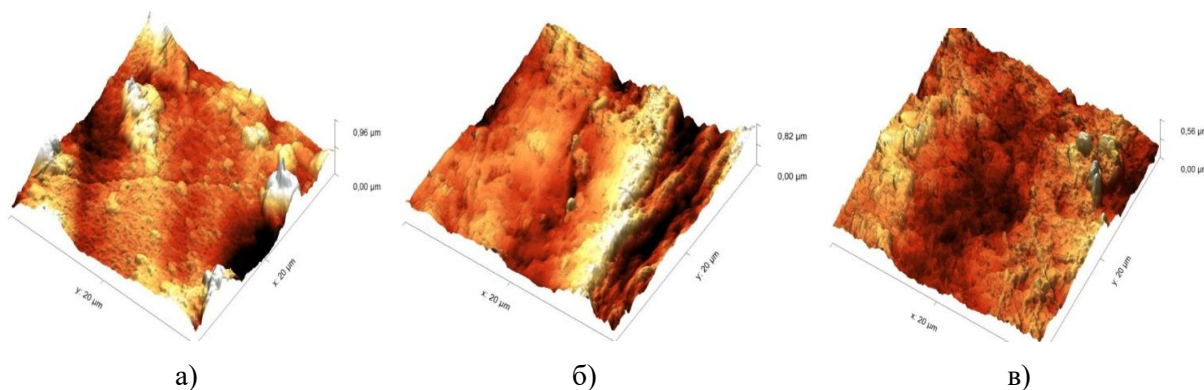


Рисунок 3 – Изображения поверхности трения образцов ПКМ на основе ПТФЭ НБ 5 масс. % (а) режим БЕЗ УЗ, (б) режим УЗ (в) – режим УЗ+100

На рисунке 4 представлена дифрактограмма и фазовый анализ полимерного композиционного материала. На дифрактограммах присутствуют интенсивные рефлексы от кристаллических областей матрицы ПТФЭ (ICDD PDF-4+ № 00-047-2217) и гексагонального нитрида бора (ICDD PDF-4+ № 01-073-2295), находящиеся в диапазоне дифракционных углов от 10 до 30°. Согласно исследованиям [10], в ПТФЭ имеются низкомолекулярные и высокомолекулярные фракции, первые образуют мезоструктуры, формирующие гало (36–50°) в наблюдаемых дифрактограммах. Предположительно, пленки низкомолекулярных фракций образуют покрытия на поверхности фторуглеродных макромолекул.

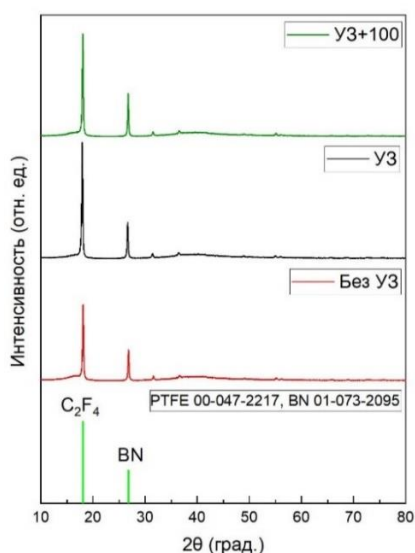


Рисунок 4 – Дифрактограммы и фазовый анализ ПКМ на основе ПТФЭ модифицированного НБ 5 масс. % в зависимости от разных технологических режимов прессования

В таблице 2 представлены результаты расчетов рентгеновской степени кристалличности (СК), размера кристаллитов (D), постоянные кристаллической ячейки ($a_{кр}$) и ($c_{кр}$).

Характеристики надмолекулярной структуры
ПТФЭ модифицированного нитридом бора 5 масс. %

Технологический режим прессования	Степень кристалличности, %	Размер кристаллов, нм	$a_{кр}$, нм	$c_{кр}$, нм
Без УЗ	63,8	33,8	0,568	1,622
УЗ	75,1	31,4	0,570	1,632
УЗ+100	68,3	33,2	0,566	1,628

В результате проведенных исследований определено, что воздействие ультразвуковых колебаний с низкочастотной модуляцией 100 Гц (УЗ+100) приводит к увеличению степени кристалличности на 7 %, при сравнении с традиционной технологией прессования размер кристаллитов изменяется незначительно.

Заключение и выводы

На основании проведенных исследований установлено, что технологические режимы прессования не оказывают значительного влияния на постоянные кристаллической ячейки образцов и размеры кристаллитов. Установлено, что у технологических режимов с применением энергии ультразвуковых колебаний интенсивность кристаллических рефлексов выше.

Повышение показателей износостойкости ПКМ может свидетельствовать о высокой адгезионной связи полимерной матрицы с частицами наполнителя. Комбинированное воздействие частот при синтезе образцов вызывает появление локальных источников выделения тепла, что приводит частицы материала в вязко-текучее состояние, образуя дополнительные межмолекулярных связи матрицы и наполнителя.

Применение технологического режима УЗ+100 при прессовании ПКМ на основе ПТФЭ, модифицированного гексагональным нитридом бора масс. 5 %, приводит к формированию более однородной и равномерной структуры, а также влияет на усиление межмолекулярного взаимодействия.

Литература

1. Люкшин, Б. А. Дисперсно-наполненные полимерные композиты технического и медицинского назначения / Б. А. Люкшин, С. В. Шилько, С. В. Панин и др. – Текст : непосредственный // Новосибирск: Сибирское отделение РАН, 2017. – 311 с.
2. Ляхов, Н. З. Металлополимерные нанокompозиты (получение, свойства, применение) / Н. З. Ляхов, А. П. Алхимов, В. М. Бузник и др. – Текст : непосредственный // Новосибирск: Сибирское отделение Российской академии наук, 2005. – 260 с.
3. Сученинов, П. А. Разработка и исследование композиционных материалов для уплотнений воздушных поршневых компрессоров / П. А. Сученинов, Н. А. Адаменко, Д. В. Сергеев – Текст : непосредственный // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2009. – № 11(59). – С. 66–69.
4. Машков, Ю. К. Формирование структуры и свойств антифрикционных композитов модификацией политетрафторэтилена полидисперсными наполнителями / Ю. К. Машков, О. В. Кропотин, С. В. Шилько и др. – Текст : непосредственный // Материаловедение. – 2015. – № 1. – С. 22–25.
5. Alam K. I. Polymers tribology exposed: eliminating transfer film effects to clarify ultralow wear of PTFE / K.I. Alam, A. Dorazio, D.L. Burris. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s11249-020-01306-9> // Tribology Letters. – 2020. – Vol. 68. P. 1–13.
6. Негров, Д. А. Улучшение механических и триботехнических характеристик синтезируемого полимерного композиционного материала / Д. А. Негров, В. Ю. Путинцев, П. В. Плохотнюк. и др. – Текст : непосредственный // Техника и технологии машиностроения.

ния: материалы XI Международной научно-технической конференции, Омск, 26–28 апреля 2022 года. – Омск: Омский государственный технический университет, 2022. – С. 91–97.

7. Парникова А.Г. Влияние наноструктурных оксидов алюминия и магния на закономерности формирования структуры ПМК на основе ПТФЭ / А. Г. Парникова, А. А. Охлопкова – Текст: непосредственный // Вестник СВФУ. 2010. – № 4. – С. 47–52.

8. Машков, Ю. К. Изменение структуры и износостойкости птфэ-нанокompозитов при различных методах структурной модификации / Ю. К. Машков, А. С. Рубан, Е. А. Рогачев, О. В. Чемисенко – Текст: непосредственный // ОмГТУ. – 2017. – № 2. – С. 188–193.

9. Бужник, В. М. Особенности строения порошковой формы политетрафторэтилена марки ФЛУРАЛИТ® / В. М. Бужник, М. В. Гришин, Ю. Е. Вопилов и др. – Текст : непосредственный // Перспективные материалы. – 2010. – № 1. – С. 63–67.

10. Игнатъева, Л. Н. Спектроскопические исследования продуктов сублимации ультрадисперсного политетрафторэтилена / Л. Н. Игнатъева, А. К. Цветников, О. М. Горбенко – Текст : непосредственный // Ж. структ. хим. – 2004. – Т. – 45. – № 5. – С. 830–836.