

А.Н. КАРАПЕТЯН, И.А. ГРИБОВА, А.П. КРАСНОВ,
Ю.Н. СТУДНЕВ, А.К. ПОГОСЯН, К.В. ОГАНЕСЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АРМЯНСКИХ МИНЕРАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ОЛИГОМЕРАМИ

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.

Ключевые слова: минеральный наполнитель, фторалкан, поверхностная энергия, монослой, растворимость.

Известно, что модифицированные армянские минеральные наполнители (МАНН) 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].

Настоящая 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 широкопространенным сырьем в Армении, а ФА являются отходами при синтезе политетрафторэтилена (ПТФЭ) с $T_{пл}=65...67^{\circ}C$, $T_{кип}=80...174^{\circ}C$, $\rho=1,67...1,72 \text{ г/см}^3$ общей формулы $H(CF_2)_mCl$, 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.

Смазывающая способность МАНН 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 рис.1, начальное повышение скорости скольжения до 0,4 м/с не оказывает существенного влияния на коэффициент трения исходного травертина. Однако дальнейшее ее 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 МАМН.

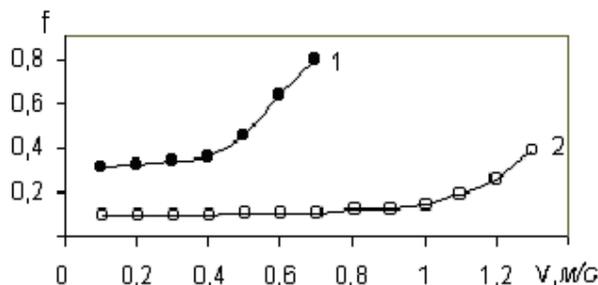


Рис. 1. Влияние скорости скольжения на коэффициент трения исходного травертина (1) и смеси травертин + ФА (2)

Анализ результатов смачиваемости образцов методом двух жидкостей (вода и метилениодид) показал (табл.1), 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.

Таблица 1

Поверхностная энергия исходного и модифицированного травертина (туфа)

Показатель, Дж/м ²	Травертин (туф)	Травертин (туф) +Звес.%ФА	Травертин (туф) +Звес.%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 был произведен рентгеноструктурный анализ ФА, исходного травертина и смеси травертин + ФА после обработки в вибрационной мельнице, результаты которого приведены на рис.2. На дифрактограмме ФА (рис. 2а) цифрами 1-6 отмечены порядки отражения, соответствующие основному рефлексу ($d_1=17,80 \text{ \AA}$). Кроме того, отмечен рефлекс $d_2=5,60 \text{ \AA}$ и широкий максимум в области 2θ от 32 до 44° . Полученная от ФА дифракционная картина аналогична дифракции, получаемой от парафинов и других веществ слоистой структуры. Период $d_1=17,80 \text{ \AA}$ является межслоевым и характеризует толщину одного слоя. Система параллельных слоев упорядочена и простирается на значительные расстояния (рис.3). Рефлекс, соответствующий $2\theta=18,15^\circ$ ($d_2=5,60 \text{ \AA}$), является не межслоевым, а внутрислоевым. Межплоскостное расстояние $d_2=4,90 \text{ \AA}$ и широкий максимум $2\theta=32...44^\circ$ 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 $d_1=17,80 \text{ \AA}$. В то же время внутрислоевой рефлекс $d_2=5,60 \text{ \AA}$ сохраняется и отчетливо виден на дифрактограмме (рис.2в). 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 [9-10]. 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 (рис.3). Такие монослои ФА предотвращают непосредственное трение частиц травертина. Полученные результаты 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. 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.

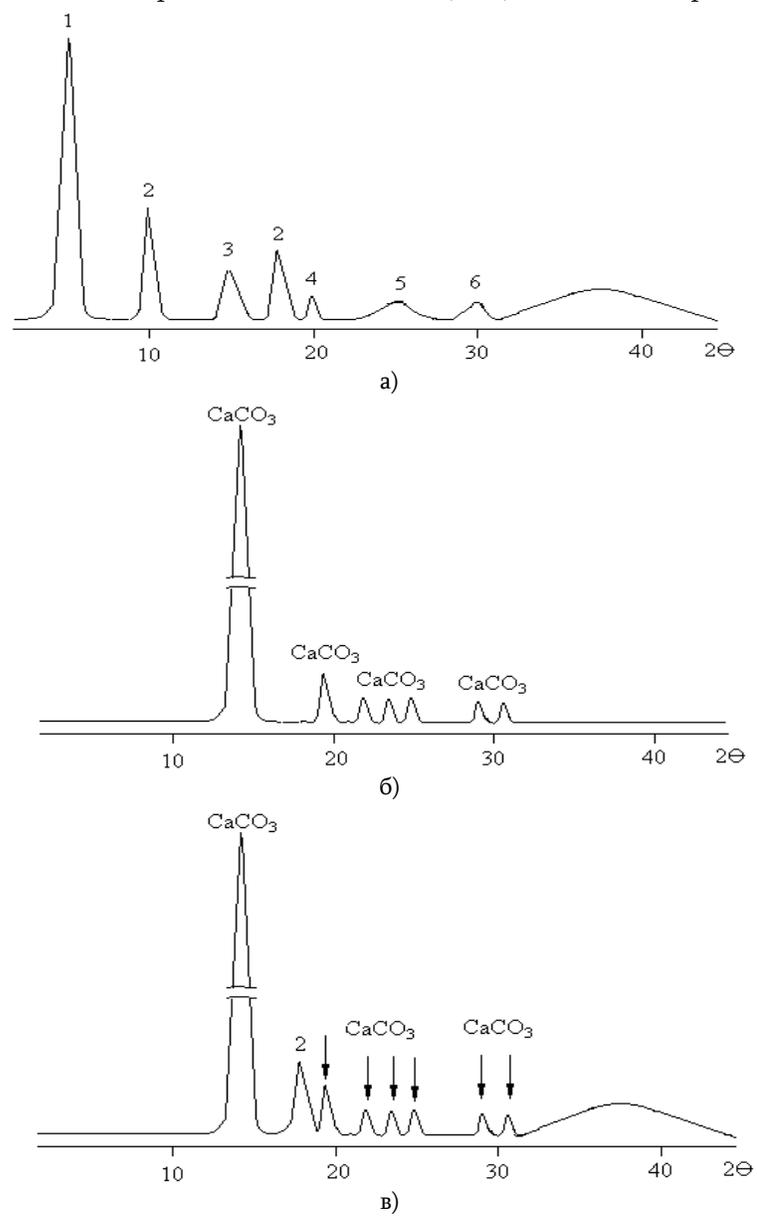


Рис.2. Дифрактограммы фторалкана (а), исходного травертина (б) и смеси травертин + 3вес.% фторалкана после обработки в вибрационной мельнице (в)

Для выяснения характера процессов, происходящих на поверхности травертина при механовоздействии, было проведено масс-спектрометрическое исследование исходного ФА и смеси травертин + ФА до и после виброизмельчения (табл. 2). Результаты исследования исходного ФА показывают, что наиболее интенсивными, выделяющимися хлорсодержащими продуктами в полученном масс-спектре являются ионы $(CF_2)_mCl$, где $m=1...4$. В масс-спектре представлены также все продукты последовательного отщепления этого иона.

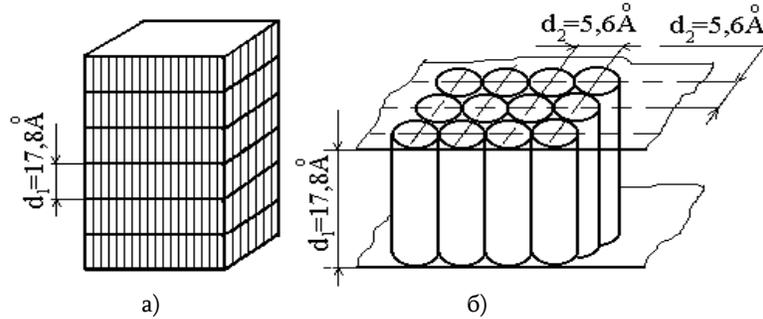


Рис. 3. Схемы строения кристаллита ФА, состоящего из параллельных слоев (а) и одного слоя ФА (б)

Таблица 2

Продукты термораспада ФА и модифицированного минерального наполнителя [8]

Ион, m/z	Состав продукта	Интенсивность выделения, %		
		ФА	Травертин(туф)+ФА	Травертин(туф)+ФА после отмывки ФА
31	CF	0,83	0,56 (0,65)/0,45 (0,58)	0,08 (0,09)/0,062 (0,072)
50	CF ₂	0,9	0,42 (0,48)/0,35 (0,40)	0,06 (0,07)/0,038 (0,05)
51	CF ₂ H	4,8	0,82 (0,93)/0,68 (0,76)	0,16 (0,17)/0,12 (0,152)
85	(CF ₂)Cl	5,9	1,20 (1,26)/1,02 (1,05)	0,84 (0,90)/0,53 (0,690)
87	(CF ₂)Cl	4,8	0,80 (0,84)/0,62 (0,68)	0,66 (0,72)/0,57 (0,062)
100	(CF ₂) ₂	4,8	0,64 (0,70)/0,44 (0,57)	0,12 (0,13)/0,08 (0,103)
101	(CF ₂)H	2,0	0,24 (0,29)/0,16 (0,22)	0,04 (0,05)/0,02 (0,030)
119	(CF ₂)F	4,8	0,86 (0,92)/0,58 (0,75)	0,15 (0,16)/0,09(0,141)
131	(CF ₂)CF	4,8	0,98 (1,05)/0,70 (0,88)	0,31 (0,38)/0,22 (0,352)
135	(CF ₂)Cl	3,6	0,51 (0,56)/0,32 (0,41)	0,34 (0,39)/0,23 (0,363)
137	(CF ₂)Cl	2,8	0,43 (0,51)/0,20 (0,34)	0,27 (0,35)/0,19 (0,310)
150	(CF ₂) ₃	4,8	0,78 (0,85)/0,52 (0,65)	0,23 (0,28)/0,15 (0,24)
151	(CF ₂) ₃ H	0,3	0,08 (0,09)/0,05 (0,07)	0,02 (0,03)/0,01 (0,02)
185	(CF ₂) ₃ Cl	0,9	0,12 (0,13)/0,080 (0,11)	0,08 (0,09)/0,04 (0,07)
187	(CF ₂) ₃ Cl	1,1	0,15 (0,16)/0,11 (0,14)	0,10 (0,11)/0,05 (0,08)
200	(CF ₂) ₄	0,7	0,20(0,18)/0,16(0,12)	0,32(0,28)/0,26(0,24)
201	(CF ₂) ₄	0,14	0,23(0,16)/0,17(0,11)	0,36(0,32)/0,27(0,23)
235	(CF ₂) ₄ Cl	0,28	0,20(0,18)/0,16(0,12)	0,30(0,26)/0,23(0,18)
237	(CF ₂) ₄ Cl	0,14	0,22(0,18)/0,15(0,12)	0,35(0,30)/0,28(0,22)

Примечание. В числителе указаны данные исходного, а в знаменателе – термообработанного наполнителя.

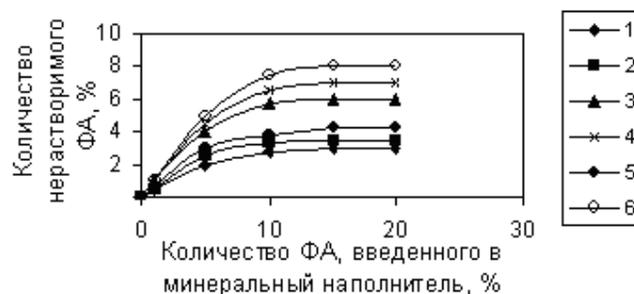


Рис. 4. Золь-гель анализ модифицированных ФА минеральных наполнителей: 1-травертин; 2-бентонит; 3-мрамор; 4- туф фельзитовый; 5-термообработанный травертин; 6- термообработанный туф фельзитовый

Масс-спектрометрический анализ продуктов термораспада свидетельствуют 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-Ф 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 отмытая хлороформом часть ФА и остаток после отмытки. 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 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 МАМН 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.

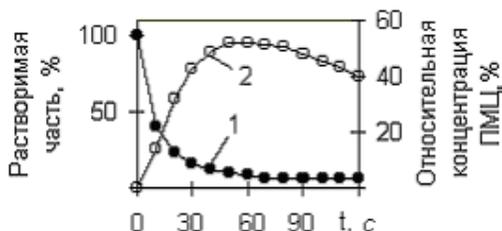


Рис. 5. Влияние продолжительности виброизмельчения МАМН на растворимость ФА (1) и концентрацию ПМЦ (2)

Таким образом, проведенное исследование показало, что при совместном виброизмельчении минеральных наполнителей фторалканами образуется новый антифрикционный продукт (МАМН), обладающий улучшенными смазывающими свойствами, сохраняющий структуру наполнителей с частично "привитым" слоем ФА, в котором атомы хлора расположены в основном на его периферии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.с. СССР ¹ 1446902. Литьевая антифрикционная композиция / В.В. Коршак, А.В. Фокин, И.А. Грибова, А.П. Краснов, А.К. Погосян, А.Н. Карапетян и др. - 1988.
2. А.с. СССР ¹ 1441761. Литьевая антифрикционная композиция / В.В. Коршак, А.В. Фокин, И.А. Грибова, А.П. Краснов, А.К. Погосян, А.Н. Карапетян и др. - 1988.
3. А.с. СССР ¹ 1706192. Литьевая антифрикционная композиция / А.К. Погосян, А.Н. Карапетян, К.В. Оганесян - 1991.
4. Погосян А.К., Карапетян А.Н. Влияние модифицированных минеральных наполнителей на триботехнические свойства композиций на основе сополимера СФД // Известия АН АрмССР.- 1989. -Т.42, ¹ 1.- С.7-11.
5. Pogosian A.K., Karapetyan A. N., Oganessian K.V. Tribochemical processes and wear of composite polymer materials // Proc. of Inter. Conf. Wear of Materials Denver, USA.-1989. - Vol.2. - P.521-528.
6. Погосян А.К., Оганесян К.В., Карапетян А.Н., Багдасарян А.А. Антифрикционные композиционные полимерные материалы на основе СФД // Трение и износ.-1998.-Т.19, № 1.- С.97-103.
7. Карапетян А.Н. Трибологические свойства самосмазывающихся композитов на основе гетероцепных полимеров // Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН.-2004.-Т.57, №1.- С. 58-62.

8. **Pogolian A., Karapetyan A., Hovhannisyan K.** Study of Physico-Chemical Modification Process of Heterochained Polymers by the Fillers Minerals // Tribologia (Poland).-2004.- №1 (193).- P. 63-73.
9. **Коршак В.В., Цванкин Д.Я., Грибова И.А., Краснов А.П., Студнев Ю.Н.** Структура двухкомпонентной системы графит-хлорперфтордодецилфторсульфат // ДАН СССР. -1985.- Т. 273, 11.- С.176-179.
10. **Коршак В.В., Фокин А.В., Грибова И.А., Краснов А.П., Студнев Ю.Н.** О природе взаимодействия в смеси графит-хлорперфтордодецилфторсульфат при механовоздействии // ДАН СССР.- 1987.- Т. 296, 15. - С.1157-1159.

ГИУА, ИНЭОС РАН.

Материал поступил в редакцию 03.09.2004.

**Ա.Ն. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ի.Ա. ԳՐԻԲՈՎԱ, Ա.Պ. ԿՐԱՍՆՈՎ,
Յ.Ն. ՍՏՈՒՆԵՎ, Ա.Կ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Կ.Վ.ՀՈՎՀԱՆԻՍՅԱՆ**

**ՖՏՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՕԼԻԳՈՄԵՐՆԵՐՈՎ ՁԵՎԱՓՈՒՎԱԾ
ՀԱՅՎԱԿԱՆ ԼՑԱՆՑՈՒԹԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Բերված են ֆտոր պարունակող օլիգոմերներով հայկական լցանյութերի ձևափոխման մեխանիզմի ուսումնասիրության արդյունքները: Ցույց է տրված, որ հանքային լցանյութերը ֆտորականով մշակելիս առաջանում է ձևափոխված նյութ, որտեղ քլորի ատոմները տեղակայված են հիմնականում ծայրամասերում:

**A.N. KARAPETYAN, I.A. GRIBOVA, A.P. KRASNOV, J.N. STUDNEV,
A.K. POGOSIAN, K.V. HOVHANISYAN**

**ARMENIAN MINERAL STRUCTURE AND PROPERTY STUDIES OF MODIFIED FLUORINE
BEARING OLIGOMETERS**

Research results of the modification mechanism of the Armenian minerals containing fluorine with oligomers are given. It is shown that in treating mineral fillings with fluorine alkali a modified product preserving the structure of fillings with “developed” layers of fluorine alkali in which chlorine atoms are on the whole allocated on its periphery is formed.