



Научная статья

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)

УДК678.5

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.03.025



ВЛИЯНИЕ СЕРПЕНТИНА И ШПИНЕЛИ МАГНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Юлия Валерьевна Капитонова¹, Прасковья Николаевна Тарасова²,
Надежда Николаевна Лазарева³, Айталиня Алексеевна Охлопкова⁴,
Алексей Геннадьевич Туисов⁵, Раиса Васильевна Борисова⁶

^{1, 2, 3, 4, 6} Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия

¹ kapitonova-kirillina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0530-0227>

² pn.tarasova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8382-9735>

³ lazareva-nadia92@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5090-0793>

⁴ okhlopkova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0691-7066>

⁶ brv0901@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3715-9747>

⁵ Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН», г. Якутск, Россия

⁵ tuisovag@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5889-000>

Аннотация. В работе исследовали влияние гибридного наполнения (механоактивированного слоистого силиката – серпентина и наноразмерной синтетической шпинели магния) на физико-механические, триботехнические свойства и структуру политетрафторэтилена (ПТФЭ). Были определены деформационно-прочностные характеристики полимерных композитов (прочность при растяжении, относительное удлинение, модуль упругости) и триботехнические параметры (скорость массового изнашивания, коэффициент трения). Установлено, что физико-механические показатели композитов зависят от концентрации гибридного наполнителя. Показано, что оптимальной концентрацией гибридного наполнителя, приводящей к максимальному повышению износостойкости композита, при сохранении деформационно-прочностных показателей является малое наполнение: содержание серпентина (до 2 мас.%) и шпинели магния (до 0,5 мас.%). При этом зарегистрировано повышение относительного удлинения при разрыве до 23 % и сохранение значения прочности при растяжении и модуля упругости на уровне исходного полимера. Коэффициент трения составляет при этом ~0,24, скорость массового изнашивания снижается в 1100 раз относительно исходного полимера. Для объяснения подобного изменения свойств композита проведены исследования надмолекулярной структуры полимерных композиционных материалов в объеме материала и поверхностях трения методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Установлено, что ламелярная надмолекулярная структура ПТФЭ трансформируется в сферолитную при добавлении серпентина, размеры которых уменьшаются при дополнительном введении наноразмерной шпинели магния. При исследовании морфологии поверхностей трения композитов установлено, что частицы наполнителя локализуются на поверхности трения в процессе изнашивания с формированием вторичной структуры, локализующей сдвиговые деформации и предохраняющей материал от разрушения.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, слоистые силикаты, серпентин, шпинель магния, износостойкие полимерные композиционные материалы.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ № FSRG-2021-0016.

Для цитирования: Влияние серпентина и шпинели магния на физико-механические и триботехнические свойства политетрафторэтилена / Ю. В. Капитонова [и др.] // Ползуновский вестник. 2023. № 3. С. 185–190. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.03.025. EDN: <https://elibrary.ru/XUIRLG>.

Original article

INFLUENCE OF SERPENTINE AND MAGNESIUM SPINEL ON PHYSICO-MECHANICAL AND TRIBOTECHNICAL PROPERTIES OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Iuliia V. Kapitonova¹, Praskovia N. Tarasova², Nadezhda N. Lazareva³,
Aitalina A. Okhlopko⁴, Aleksei G. Tuisov⁵, Raisa V. Borisova⁶

^{1, 2, 3, 4, 6} North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia

¹ kapitonova-kirillina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0530-0227>

² pn.tarasova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8382-9735>

³ lazareva-nadia92@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5090-0793>

⁴ okhlopko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0691-7066>

⁶ brv0901@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3715-9747>

⁵ The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the RAS, Yakutsk, Russia

⁵ tuisovag@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6819-1937>

Abstract. *The effect of hybrid filling (mechanically activated layered silicate – serpentine and nanosized synthetic magnesium spinel on the physico-mechanical, tribotechnical properties and structure of polytetrafluoroethylene (PTFE) was examined in this thesis. The deformation-strength characteristics of polymer composites (tensile strength, relative elongation, modulus of elasticity) and tribotechnical parameters (mass wear rate, friction coefficient) were determined. It was established that the physico-mechanical parameters depend on the concentration of hybrid filler. It was shown that the optimal concentration of the hybrid filler is a small filling: the content of serpentine (up to 2 wt.%) and magnesium spinel (up to 0.5 wt.%), leading to the maximum increase in the wear resistance of the composite, while maintaining the deformation-strength characteristics. At the same time, an increase in relative elongation at break up to 23% was registered, while maintaining the values of tensile strength and elasticity modulus at the level of the initial polymer. Meanwhile, the coefficient of friction is approximately 0.24, the rate of mass wear is reduced to 1100 times relative to the initial polymer. The supramolecular structure of polymer composite materials in the bulk of the material and friction surfaces were studied using scanning electron microscopy (SEM) to explain such a change in the properties of the composite. It has been established that the lamellar supramolecular structure of PTFE is transformed into a spherulite structure upon the addition of serpentine, the dimensions of which decrease with the additional introduction of nanosized magnesium spinel. When studying the morphology of the friction surface of composites it was found that filler particles accumulate on the friction surface during wear and form a secondary structure that localizes shear deformations and protects the material from destruction.*

Keywords: *polytetrafluoroethylene, layered silicates, serpentine, magnesium spinel, wear resistant polymer composite materials.*

Acknowledgements: *This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (grant numbers [FSRG-2021-0016]).*

For citation: Kapitonova, Iu.V., Tarasova, P.N., Lazareva, N.N., Okhlopko, A.A., Tuisov, A.G. & Borisova, R.V. (2023). Influence of serpentine and magnesium spinel on physico-mechanical and tribotechnical properties of polytetrafluoroethylene. *Polzunovskiy vestnik*, (3), 185-190. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.03.025. <https://elibrary.ru/XUIRLG>.

ВВЕДЕНИЕ

Широко используемый в различных областях промышленности в качестве антифрикционного материала политетрафторэтилен (ПТФЭ) помимо превосходной химической инертности, температурной стойкости и низкого коэффициента трения обладает крайне низкой износостойкостью [1]. Технология создания полимерных композиционных

материалов (ПКМ) предполагает использование структурно-активных дисперсных наполнителей для модификации полимерной матрицы. В качестве модификаторов ПТФЭ традиционно используют кокс, дисульфид молибдена, графит, бронзу, оксиды и нитриды металлов [2, 3]. Таким материалам конкуренцию вполне могут составить высокодисперсные слоистые силикаты, которые благодаря своей структуре способны расслаиваться на

ВЛИЯНИЕ СЕРПЕНТИНА И ШПИНЕЛИ МАГНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

единичные нанометровые слои под воздействием определенных условий обработки, что в результате может привести к усиливающему действию полимера уже при низких степенях наполнения [4]. К тому же, себестоимость природных слоистых силикатов существенно отличается от стоимости синтетических высокодисперсных наполнителей. Поэтому использование слоистых силикатов в качестве наполнителей ПТФЭ и изучение свойств ПКМ представляет собой актуальную задачу.

Цель настоящей работы – оценка влияния серпентина и шпинели магния на свойства и структуру ПТФЭ, выявление оптимальной концентрации гибридного наполнителя, обеспечивающей максимальные значения физико-механических характеристик и износостойкости ПКМ.

МЕТОДЫ

В качестве полимерной основы для разработки композитов триботехнического назначения исследовали политетрафторэтилен (ПТФЭ) марки ПН-90 производства ОАО «Галополимер» (Россия). В качестве наполнителей выбраны серпентин и шпинель магния.

Серпентин представляет собой минерал класса слоистых силикатов с общей формулой $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$. Благодаря своей структуре слоистые силикаты способны расслаиваться на отдельные слои нанометровой толщины и представляют собой класс нанометровых наполнителей. Также серпентин известен тем, что благодаря своей способности восстанавливать поверхность трения в трибосопряжениях его используют в качестве геомодификаторов трения в составе пластичных смазок. При этом повышается ресурс работы узлов трения в 1,5–3 раза.

Шпинель магния (ШМ) представляет собой двойной оксид с общей формулой $MgAl_2O_4$. ШМ ранее был использован для наполнения ПТФЭ [3] и показал себя как модификатор, значительно улучшающий физико-механические характеристики ПТФЭ. Средний размер частиц составляет 75 нм, удельная поверхность 170 м²/г.

Предварительную механическую активацию серпентина проводили с помощью планетарной мельницы «Активатор 2S» (Россия) с ускорением 80 g, в течение 120 с. Смешивание полимера с наполнителем осуществляли в лопастном смесителе. Образцы для исследований изготавливали по стандартной технологии переработки ПТФЭ ГОСТ 10007-80 [5].

Физико-механические характеристики исследовали по ГОСТ 11262-80 [6], модуль

упругости – по ГОСТ 9550-81 [7].

Испытания на износостойкость проводили на трибометре UMT-3 (CETR, США) согласно ГОСТ ISO 7148-2:2012 [8] при заданной скорости скольжения 0,2 м/с, нагрузке 2 МПа, температуре 25 °С. Контртело – стальной диск, с шероховатостью 0,06–0,08 Ra, материал контртела – сталь марки 45. Образцы для испытаний представляли собой цилиндр 20*10 мм, схема трения «палец–диск», время испытания образцов – 3 ч. Скорость массового изнашивания рассчитывали по разнице массы до и после испытаний. Коэффициент трения определяли по ГОСТ 11629-2017 [9].

Надмолекулярную структуру в объеме композитов и морфологию поверхностей трения исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-7800F (Jeol, Япония). Для исследования формировали хрупкий скол при температуре жидкого азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование влияния различного содержания серпентина и шпинели магния на физико-механические характеристики ПТФЭ представлено на рисунках 1 и 2.

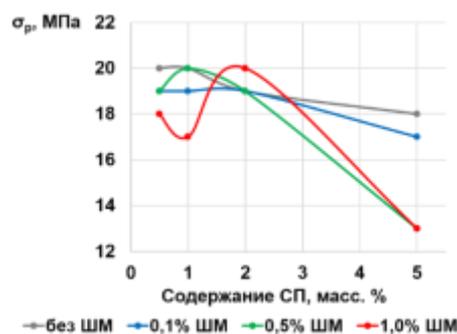


Рисунок 1 – Показатели предела прочности композитов на основе ПТФЭ, содержащих серпентин (СП) и шпинель магния (ШМ)

Figure 1 – Strength limits of PTFE-based composites containing serpentine (SP) and magnesium spinel (MS)

Выявлено, что при низком содержании серпентина (до 2 мас.%) и низком содержании шпинели магния (до 0,5 мас.%) достигается улучшение показателя относительного удлинения при растяжении на 23 %, при этом сохраняется значение прочности на растяжение на уровне ненаполненного ПТФЭ (20±1 МПа), модуль упругости также сохраняется на уровне исходного ПТФЭ (400–430). При превышении указанных значений степени наполнения все показатели снижаются, в том числе и модуль упругости. При увеличении концентрации серпентина свыше 2 мас. % зарегистрировано снижение всех физико-механических показате-

лей. Ухудшение показателей, вероятнее всего, связано с агломерацией наполнителя в процессе переработки ПКМ, в результате чего снижается их структурная активность по отношению к ПТФЭ и формирование при кристаллизации полимера дефектных областей и снижение релаксационных процессов.

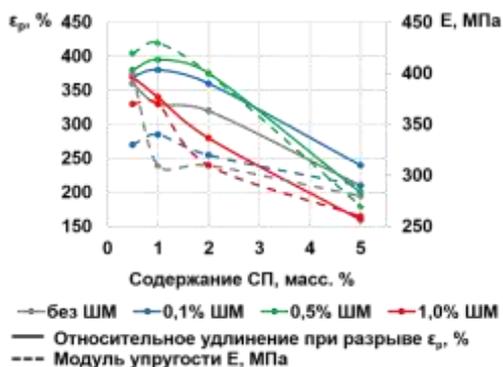


Рисунок 2 – Показатели относительного удлинения и модуля упругости композитов на основе ПТФЭ, содержащих серпентин (СП) и шпинель магния (ШМ)

Figure 2 – Elongation and modulus of elasticity of PTFE-based composites containing serpentine (SP) and magnesium spinel (MS)

На рисунке 3 приведены показатели триботехнических исследований композитов в зависимости от концентрации наполнителей. Полученные данные свидетельствуют о повышении износостойкости с увеличением содержания наполнителей. Наблюдается следующая закономерность влияния серпентина и шпинели магния: при увеличении концентрации серпентина наблюдается повышение износостойкости в 1100 раз при концентрации 2 мас.% СП/0,5 мас.% ШМ и в 1040 раз при концентрации 5 мас. % СП/0,1 мас.% ШМ, однако прослеживается неоднозначное изменение коэффициента трения. С увеличением содержания шпинели магния коэффициент трения в целом повышается. У композитов, содержащих 2 мас.% СП/0,5 мас.% ШМ и 5 мас.% СП/0,1 мас.% ШМ, обладающих самой высокой износостойкостью, показатели коэффициента трения следующие: у первого композита коэффициент трения составляет 0,23, а у второго – 0,3. Следует отметить, что максимальное значение коэффициента трения композитов составляет не более 0,3, что является достаточно хорошим показателем для антифрикционных материалов. Повышение износостойкости связано, прежде всего, с характером взаимодействия компонентов в ПКМ при трении. Так, в случае содержания 2 мас.% СП и 0,5 мас.% ШМ возможно формируется более износостойкая, лабильная структура, с меньшей твердостью, чем в случае ПКМ, содержащих 5 мас. % СП и 0,1 мас.% ШМ.

Для установления влияния серпентина и шпинели магния на изменение надмолекулярной структуры были проведены исследования методом сканирующей электронной микроскопии.

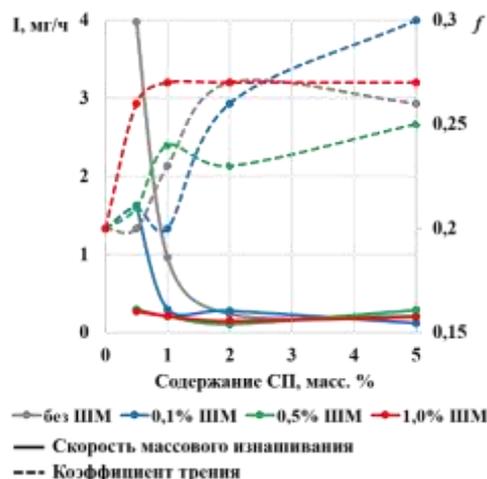


Рисунок 3 – Триботехнические характеристики композитов на основе ПТФЭ, содержащих серпентин (СП) и шпинель магния (ШМ)

Figure 3 – Tribotechnical characteristics of PTFE-based composites containing serpentine (SP) and magnesium spinel (MS)

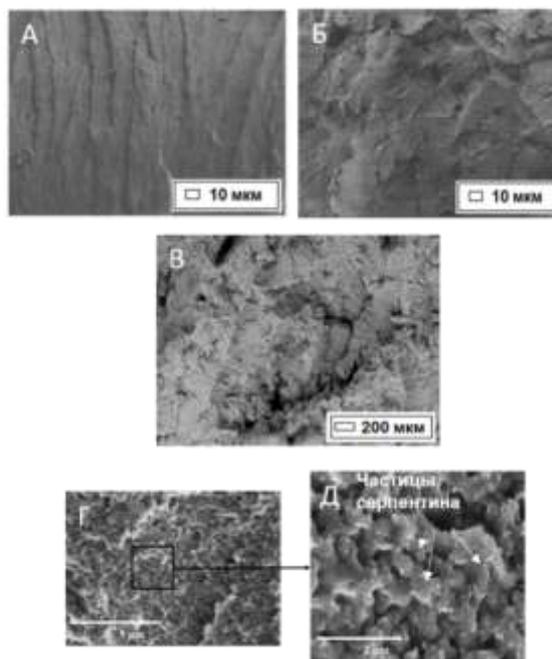


Рисунок 4 – Надмолекулярная структура: а) ПТФЭ; б) ПКМ 2 мас. % СП; в) ПКМ, содержащего 2 мас. % серпентина и 0,5 мас. % ШМ; г) ПКМ, содержащего 5 мас. % серпентина; д) ПКМ, содержащего 5 мас. % серпентина в увеличении

Figure 4 – Supramolecular structure: a) PTFE; b) PCM 2 wt. % SP; c) PCM containing 2 wt. % serpentine and 0.5 wt. % MS; d) PCM containing 5 wt. % serpentine; e) PCM containing

ВЛИЯНИЕ СЕРПЕНТИНА И ШПИНЕЛИ МАГНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

5 wt. % serpentine magnification

Известно, что надмолекулярная структура исходного ПТФЭ характеризуется как ламеллярная [2]. Введение высокодисперсных наполнителей, например, таких как оксид алюминия, способствует формированию сферолитных образований [10]. Слоистые силикаты влияют на надмолекулярную структуру несколько иначе. Введение в полимер механоактивированных слоистых силикатов способствует образованию несовершенных сферолитоподобных надмолекулярных структур. Благодаря повышению активности после механоактивации в процессе формирования ПКМ на активных центрах частиц слоистых силикатов адсорбируются макромолекулы полимера. Частицы силиката распределены равномерно, отсутствуют трещины, поры и межфазное расслоение. В композитах с серпентином и со шпинелью магния надмолекулярная структура представляет собой несколько иную форму – длинные фибриллярные образования, с поперечно направленными ламелями.

Микрофотография поверхности трения композита, содержащего 2 мас. % серпентина, представлена на рисунке 5. Поверхность трения характеризуется наличием трещин и частиц продуктов износа.

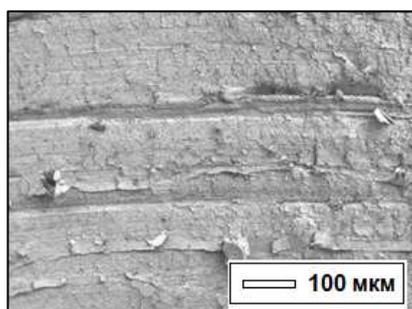


Рисунок 5 – Поверхность трения композита, содержащего 2 мас. % серпентина

Figure 5 – The friction surface of a composite containing 2 wt. % serpentine

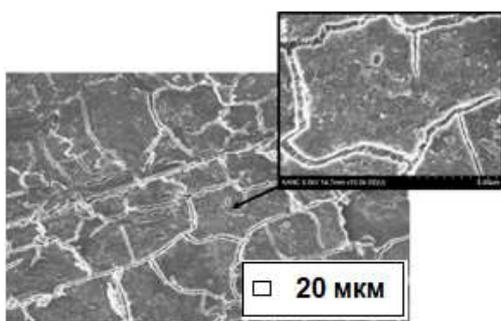


Рисунок 6 – Поверхность трения композита, содержащего 2 мас. % серпентина при большем увеличении (x5000)

Figure 6 – The friction surface of a composite containing 2 wt. % serpentine at higher

magnification (x5000)

При большем увеличении (рис. 6) можно наблюдать, что фибриллы макромолекул полимера связывают эти фрагменты и предотвращают отрыв частиц при сдвиговых деформациях, а сама поверхность трения покрыта мелкодисперсными частицами, по всей видимости, наполнителя.

При изучении поперечного среза (рис. 7) поверхности трения было обнаружено скопление частиц наполнителя на поверхности трения. Вероятно, именно данный слой из частиц наполнителей способствует формированию износостойкой поверхности.



Рисунок 7 – Поперечный срез поверхности трения композита, содержащего 2 мас. % серпентина

Figure 7 – Cross section of the friction surface of the composite containing 2 wt. % serpentine

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлены оптимальные концентрации содержания наполнителей – 2%СП+0,5%ШМ и 5%СП+0,1%ШМ, при которых достигается существенное повышение износостойкости до 1100 и 1040 раз соответственно, и улучшение физико-механических свойств материала. Показатели предела прочности при растяжении и модуля упругости при этом сохраняются, относительного удлинения повышается на 23 %. Изучена структура поверхностей трения композитов методом СЭМ. Показано, что износостойкость повышается в результате формирования вторичной структуры, состоящей из продуктов износа ПКМ и частиц наполнителей. Установлено, что благодаря структурной активности наполнителей формируется ориентированная по направлению скольжения сетчатая структура с четко выраженными границами структурных элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты : Справочник / под ред. Э.Э. Ярцева. Ленинград : Химия, 1978. 232 с.

2. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена / Ю.К. Машков [и др.]. Москва : Машиностроение, 2005. 239 с.

3. Охлопкова А.А., Виноградов А.В., Пинчук Л.С. Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями. Гомель : ИММСНАНБ, 1999. 164 с.

4. Vaia R.A., Giannelis E.P. Polymer nanocomposites: status and opportunities // MRS bulletin. 2001. № 5. P. 394–401.

5. ГОСТ 10007-80. Фторопласт-4. Технические условия : введ. 1981-07-01. Москва, 2008, 15 с.

6. ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение : введ. 1980-12-01. Москва, 1986, 14 с.

7. ГОСТ 9550-81. Пластмассы. Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе : введ. 1982-07-01. Москва, 2004, 7 с.

8. ГОСТ ISO 7148-2:2012. Подшипники скольжения. Испытание трибологических характеристик подшипниковых материалов : введ. 2012-10-01. Швейцария, 2012. 29 с.

9. ГОСТ 11629-2017. Пластмассы. Метод определения коэффициента трения : введ. 2018-07-01. Москва, 2017. 4 с.

10. Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена / А.А. Охлопкова [и др.] // Российский химический журнал. 2008. № 3. С. 147–152.

Информация об авторах

Ю. В. Капитонова – младший научный сотрудник лаборатории «Полимерные композиты для Севера», Институт естественных наук, ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова».

П. Н. Тарасова – младший научный сотрудник лаборатории «Полимерные композиты для Севера», Институт естественных наук, ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова».

Н. Н. Лазарева – кандидат технических наук, в.н.с.-зав.лаб. УНТЛ «Технологии полимерных нанокompозитов им. С.А. Слепцовой» Института естественных наук ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова».

А. А. Охлопкова – д.т.н., главный научный сотрудник УНТЛ «Технологии полимерных нанокompозитов им. С.А. Слепцовой», Институт естественных наук, ФГАОУ ВО «Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова».

А. Г. Туисов – к.т.н., руководитель «Лаборатории композиционных материалов Арктики и Субарктики», Федеральный исследовательский центр ЯНЦ СО РАН.

Р. В. Борисова – старший преподаватель, Химическое отделение, Институт естественных наук, ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 28.03.2023; одобрена после рецензирования 13.08.2023; принята к публикации 11.09.2023.

The article was received by the editorial board on 28 Mar 2023; approved after editing on 13 Aug 2023; accepted for publication on 11 Sep 2023.

REFERENCES

1. Panshin, Yu.A., Malkevich, S.G. & Dunaevskaya, C.S. (1978). *Fluoroplastics: Handbook*. Leningrad : Himiya (In Russ.).

2. Mashkov, Yu.K., Ovchar, Z.N., Surikov, V.I. & Kalistratova, L.F. (2005). Composite materials based on polytetrafluoroethylene. Moscow: Mashinostroenie (In Russ.).

3. Okhlopkova, A.A., Vinogradov, A.V. & Pinchuk, L.S. (1999). Plastics filled with ultrafine inorganic compounds. Gornyi: IMMS NANB. (In Russ.).

4. Vaia, R.A. & Giannelis, E.P. (2001). Polymer nanocomposites: status and opportunities. *MRS bulletin*, (5), 394-401.

5. Fluoroplast-4. Specifications. (2008). HOST 10007-80 from 1 Jul. 1981. Moscow : Standards Publishing House. (In Russ.).

6. Plastics. Tensile test method. (1986). HOST 11262-80 from 1 Dec. 1980. Moscow : Standards Publishing House. (In Russ.).

7. Plastics. Methods for determining the modulus of elasticity in tension, compression and bending. (2004). HOST 9550-81 from 1 Jul. 1982. Moscow : Standards Publishing House. (In Russ.).

8. Plain bearings - Testing of the tribological behaviour of bearing materials. (2012). ISO 7148-2:2012 from 1 Oct. 2012. Switzerland: International Standard.

9. Plastics. Friction coefficient determination method. (2017). HOST 11629-2017 from 1 Jul. 1981. Moscow : Standards Publishing House. (In Russ.).

10. Okhlopkova, A.A., Petrova, P.N., Popov, S.N. & Sleptsova, S.A. (2008). Polymer composite materials for tribotechnical purposes based on polytetrafluoroethylene. *Rossiyskiy khimicheskij zhurnal*, (3), 147-152. (In Russ.).

Information about the authors

Yu.V. Kapitonova - Junior Researcher of the Laboratory "Polymer Composites for the North", Institute of Natural Sciences, NEFU.

P.N. Tarasova - Junior Researcher of the Laboratory "Polymer Composites for the North", Institute of Natural Sciences, NEFU.

N.N. Lazareva - Candidate of Technical Sciences, Head of the educational, scientific and technological laboratory "Technologies of polymer nanocomposites named after S.A. Sleptsova", Institute of Natural Sciences, NEFU.

A.A. Okhlopkova - Doctor of Technical Sciences, professor, Chief Researcher of the educational, scientific and technological laboratory "Technologies of polymer nanocomposites named after S.A. Sleptsova", Institute of Natural Sciences, NEFU.

A.G. Tuisov - Candidate of Technical Sciences, senior researcher of the Federal Research Centre "The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the RAS".

R.V. Borisova - senior lecturer of the Chemical Department, Institute of Natural Sciences, NEFU.