

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТАЛЬКА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПТФЭ

Е.И. Павлова, Т.С. Стручкова, А.П. Васильев, А.А. Охлопкова

ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова», г. Якутск

В последние годы уделяется особое внимание материаловедов к разработке полимерных композиционных материалов триботехнического назначения, которые могут быть использованы в узлах трения и стать альтернативой к традиционным металлическим материалам. В данной работе представлены результаты исследования влияния талька на физико-механические и триботехнические свойства политетрафторэтилена (ПТФЭ). ПТФЭ благодаря морозостойкости, химической стойкости и низкому коэффициенту трения полимера подходит для разработки композиционных материалов, которые могут эксплуатироваться в условиях Арктики. Улучшение эксплуатационных свойств ПТФЭ достигают введением дисперсных и волокнистых наполнителей различной природы. Наиболее подходящими наполнителями для ПТФЭ являются алюмосиликаты, которые повышают износостойкость материала, кроме того, они широко распространены и имеют относительно низкую стоимость. В этой работе изготовлены полимерные композиционные материалы на основе политетрафторэтилена с тальком, который предварительно механоактивирован в планетарной мельнице. Показано, что при введении талька в ПТФЭ эластичность материалов увеличилась, при сохранении прочностных характеристик. Износостойкость материалов повышается до 193 раз по сравнению с исходным полимером. Коэффициент трения композитов сохраняется на уровне материалов антифрикционного назначения. ИК-спектроскопические исследования поверхностей композитов показали протекание трибоокислительных реакций при трении. Разработанные материалы на основе ПТФЭ и механоактивированного талька могут найти применение в узлах трения машин и техники, в которых ограничено использование смазочных материалов или их использование недопустимо.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, тальк, полимерный композиционный материал.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из важных задач современного полимерного материаловедения является разработка композиционных материалов с улучшенными свойствами. Наиболее перспективным является модификация полимеров путем введения различных типов наполнителей. Наполнение полимеров позволяет получать полимерные материалы с повышенными эксплуатационными свойствами. Таким образом, полимерные композиционные материалы становятся работоспособными в жестких условиях эксплуатации современной техники.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) составляют большую группу антифрикционных материалов, нашедших широкое применение в различных областях техники. Использование ПТФЭ в узлах трения различного типа техники обусловлено сочетанием комплекса отличных деформационно-прочностных, антифрикционных свойств, теплофизических и других эксплуатационных характеристик. Уникальные свойства полимера связаны с особенностями молекулярной и надмолекулярной структуры ПТФЭ, которые определяют эффективность использования материалов на его основе [1, 2]. К недостатку ПТФЭ, ограничивающего его применение в узлах трения, является низкая износостойкость. Одним из способов

повышения износостойкости ПТФЭ является введение различных ультрадисперсных частиц, которые инициируют процесс структурообразования и изменяет механизм кристаллизации [3]. Однако, политетрафторэтилен один из самых инертных материалов, что отрицательно сказывается при модификации полимера различными наполнителями. В связи с этим совмещение инертного ПТФЭ с наполнителями для получения композита с высокими эксплуатационными характеристиками является актуальной проблемой. Одним из распространенных технологических приемов при разработке ПКМ на основе ПТФЭ является энергетическое воздействие на наполнитель, в частности, механоактивация. В работах [4-6] показано, что введение механоактивированных слоистых силикатов в ПТФЭ приводит к улучшению триботехнических и физико-механических свойств. Среди множества типов алюмосиликатов, используемых при разработке ПКМ, тальк отличается распространенностью и низкой стоимостью. Тальк имеет пластинчатую форму, благодаря чему характеризуется высоким соотношением сторон. Усиление свойств полимера при введении талька достигают за счет уменьшения размеров его агрегатов [7]. Таким образом, предварительная механоактивация талька перед введением в ПТФЭ может позволить улучшить его свойства.

Цель работы – исследование влияния механоактивированного талька на физико-

механические и триботехнические свойства ПТФЭ в зависимости от содержания наполнителя.

Объекты и методы исследования. В данной работе полимерной матрицей служил политетрафторэтилен (ПТФЭ) марки ПН-90 («ГалоПолимер», Россия) с размером частиц 46–135 мкм. В качестве наполнителя использовали природный тальк (Россия), который относится к минералам из класса силикатов, подкласса слоистых силикатов с общей формулой $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Образцы для испытаний получали стандартной технологией переработки ПТФЭ: смешение компонентов, формование при комнатной температуре и спекание при 375 °С в программируемой печи SNOL 180/800 («SNOL», Литва). Тальк (Т) предварительно механоактивировали в планетарной мельнице «Активатор-2S» (Россия) в течение 2 мин при центробежном ускорении 80G.

Исследование физико-механических свойств проводили согласно ГОСТ 11262–2017 на универсальной испытательной машине AUTOGRAF («Shimadzu» AGS-J, Япония) при комнатной температуре. Плотность ПТФЭ и ПКМ определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139–69. Триботехнические характеристики исследовали по стандартной методике (ГОСТ 11629–2017) на трибомашине UMT-3 («CETR», США) по схеме трения «палец – диск». ИК-спектры ПТФЭ и ПКМ получали на спектрометре с Фурье-преобразованием Varian 7000 FT-IR («Varian», США).

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе описываются результаты, полученные при введении механоактивированного талька с целью повышения эксплуатационных свойств ПКМ на основе ПТФЭ. Известно, что механоактивация дисперсных частиц повышает структурную активность наполнителя по отношению к полимерной матрице [8].

В табл. 1 приведены результаты исследования физико-механических характеристик ПТФЭ и ПКМ.

Табл. 1. Физико-механические характеристики ПТФЭ и ПКМ на его основе

Образец	$\sigma_{рм}$, МПа	$\epsilon_{рр}$, %	E_p , МПа	ρ , г/см ³
ПТФЭ исходный	20,0 ± 2,0	328±20	436	2,17
ПТФЭ + 0,5 мас.% Т	22,0 ± 2,1	560±20	458	2,17
ПТФЭ + 1 мас.% Т	18,0 ± 1,8	389±20	400	2,20
ПТФЭ + 2 мас.% Т	18,0 ± 1,9	435±20	398	2,21
ПТФЭ + 5 мас.% Т	18,0 ± 1,8	380±20	385	2,25

Примечание: $\sigma_{рм}$ — прочность при растяжении; $\epsilon_{рр}$ — относительное удлинение при разрыве; E_p — модуль упругости при растяжении; ρ — плотность.

Как видно из табл. 1, введение талька в ПТФЭ в количестве 0,5 мас.% приводит к повышению

относительного удлинения при разрыве на 70% при сохранении прочностных характеристик и модуля упругости на уровне исходного полимера. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя от 1 до 5 мас.% значение относительного удлинения при разрыве повысилась на 16–32%, а прочность материалов сохраняется на уровне исходного ПТФЭ. Модуль упругости при растяжении ПКМ сохраняется на уровне исходного полимера. Плотность материалов во всем концентрационном интервале монотонно увеличивается с повышением содержания талька в ПТФЭ, что свидетельствует об образовании упорядоченной плотноупакованной надмолекулярной структуры.

Одной из гипотез положительного влияния модификаторов на основные характеристики полимерных связующих является интенсификация процессов структурообразования в матрице под действием наполнителя. Вероятным механизмом влияния модификаторов на изменение надмолекулярной структуры полимера является формирование в полимерном композиционном материале переходных слоев, активно влияющих на кристаллизацию полимера в объеме материала, что согласуется с данными по плотности композитов. Отсюда следует, что механоактивированный тальк при малых концентрациях выполняет функцию наномодификатора, активного на граничном слое «наполнитель-полимер» [9].

Далее исследованы триботехнические характеристики ПТФЭ и композитов на его основе. На рис. 1 приведена зависимость скорости массового изнашивания ПКМ от содержания талька. Скорость массового изнашивания исходного ПТФЭ в работе составляла ~120 мг/ч.

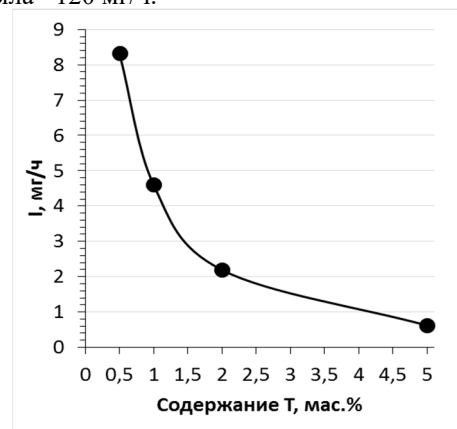


Рис. 1. Зависимость скорости массового изнашивания (I) ПКМ от содержания талька

Как видно из рис. 1, при введении талька от 0,5 до 5 мас.% скорость массового изнашивания ПКМ монотонно снижается. Видно, что износостойкость композитов в 14–193 раз выше по сравнению с ненаполненным ПТФЭ.

На рис. 2 приведена зависимость коэффициента трения материалов от содержания талька.

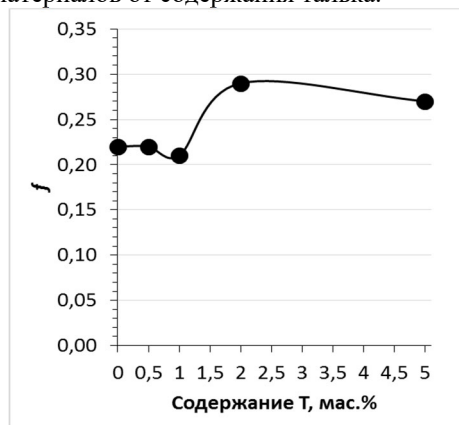


Рис. 2. Зависимость коэффициента трения (f) ПТФЭ и ПКМ от содержания талька

Зависимость коэффициента трения от скорости скольжения описывается степенной функцией вида $f \sim v^n$. Показатель степени n для ПТФЭ находится в интервале 0,26–0,30 [10]. Как видно из рис. 2, значение коэффициента трения ПТФЭ при содержании 0,5-1 мас.% сохраняется на уровне исходного ПТФЭ. Резкое повышение коэффициента трения наблюдается в композитах с содержанием 2-5 мас.% Т. В целом, во всех исследованных образцах ПКМ коэффициент трения остается на уровне материалов антифрикционного назначения 0,04–0,3 [11].

Для объяснения подобного изменения триботехнических характеристик композитов провели исследование поверхности материалов до и после трения методом ИК-спектроскопии (рис. 3).

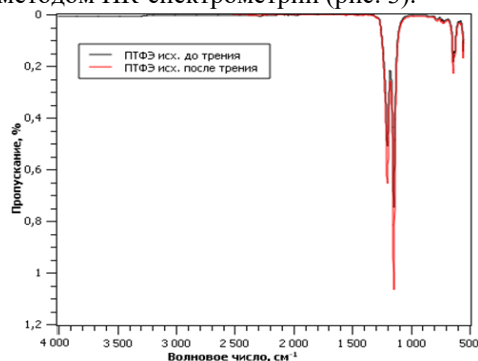


Рис. 3. ИК – спектры поверхности исходного ПТФЭ до и после трения

Из рис. 3 видно, что ИК-спектр исходного ПТФЭ относительно прост и объясняется химической структурой макромолекул полимера $(-CF_2-)_n$. Интенсивные полосы поглощения относятся к валентным колебаниям групп $-CF_2$ (1205 и 1146 cm^{-1}) и колебанию $\nu(C-C)$, проявляющемуся в виде перегиба при 1233 cm^{-1} . В области ниже 650 cm^{-1} располагаются деформационные и внеплоскостные колебания групп

$-CF_2$: верные колебания $\gamma_{\omega}(CF_2)$ проявляются при 639 cm^{-1} , полосы 555 и 516 cm^{-1} характеризуют деформационные и маятниковые колебания CF_2 -групп, соответственно [12].

В дальнейшем были рассмотрены ИК-спектры композитов до и после трения. Было выявлено, что ИК-спектры всех композитов похожи, после трения интенсивность пиков уменьшается и появляются новые пики, которые не обнаружены для исходной поверхности. На рис. 4 представлены ИК-спектры композитов на основе ПТФЭ, наполненного 5 мас.% талька.

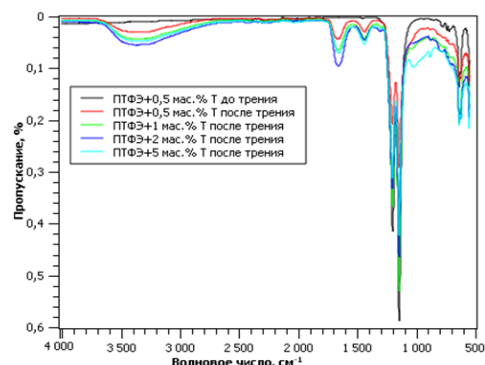


Рис. 4. ИК-спектры композита на основе ПТФЭ, наполненного тальком

Из рис. 4 видно, что после трения на изношенной поверхности обнаруживается появление новых пиков в области 3200-3600 cm^{-1} , относящиеся к гидроксильным группам $-OH$, а также выявлены полосы поглощения в области 1640 cm^{-1} и 1421 cm^{-1} . Данные полосы являются характерными для анионов солей карбоновых кислот, в данном случае перфторкарбоновых [13]. Изменение ИК-спектров после трения ПКМ говорит о протекании трибохимических реакций, протекающих в процессе трения. Известно, что протекание трибохимических реакций при трении ПКМ на основе ПТФЭ свидетельствует о структурировании поверхностного слоя материала и образовании пленки переноса, благодаря этому снижается износ материала [13-15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований физико-механических и триботехнических свойств композитов на основе ПТФЭ можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что механоактивированный тальк положительно влияет на деформационно-прочностные характеристики ПТФЭ. Относительное удлинение при разрыве повышается до 70 % при сохранении прочности и модуля упругости относительно исходного полимера.

2. Износостойкость композитов повысилась в 14–193 раз при сохранении коэффициента трения на уровне антифрикционных материалов.

3. Методом ИК-спектроскопии показано, что в процессе трения протекают трибохимические процессы, ингибирующие износ материала.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Машков, Ю.К. Разработка и исследование износостойких полимерных нанокомпозитов / Ю.К. Машков, О.А. Кургузова, А.С. Рубан // Вестник Сибирской государственной автомобильно-дорожной академии. – 2018. – Т. 15. – №. 1 (59). – С. 36-45.
2. Полимерные композиционные материалы в триботехнике / Ю.К. Машков [и др.]. М.: Недра-Бизнесцентр, 2004. – 262 с.
3. Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена / А.А. Охлопкова [и др.] // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52. – №. 3. – С. 147-152.
4. Разработка и исследование полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и слоистых силикатов / С.А. Слепцова [и др.] // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. – 2015. – №. 6 (50). – С. 95-104.
5. Разработка полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и природной глины / Н.Н. Лазарева [и др.] // Перспективные материалы. – 2017. – №. 12. – С. 39-50.
6. Исследование влияния механоактивации на свойства и структуру полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и вермикулита / Н.Н. Лазарева [и др.] // Полимерные материалы и технологии. – 2018. – Т. 4. – №. 2. – С. 32-40.
7. Ghanbari, A. Properties of talc filled reactor-made thermoplastic polyolefin composites / A. Ghanbari, E. Behzadfar, M. Arjmand // Journal of Polymer Research. – 2019. – Vol. 26. – №. 10. – P. 1-7.
8. Влияние совместной механоактивации и ультразвуковой обработки на свойства композиционных материалов на основе политетрафторэтилена / П.Н. Петрова [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2015. – №. 3. – С. 57-63.
9. Влияние технологии совмещения на свойства полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и флогопита / М.М. Макаров [и др.] // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. – 2016. – №. 2 (52). – С. 76-86.
10. Охлопкова, А.А. Исследование влияния оксида алюминия на структуру и свойства ПТФЭ / А.А. Охлопкова, Т.С. Стручкова, А.П. Васильев // Фундаментальные исследования. – 2014. – Т. 12. – №. 12. – С. 2557-2562.
11. Машков, Ю. К. Трибофизика конструкционных материалов: учеб. пособие [Текст] / Ю.К. Машков, О.В. Малий. – О.: Изд-во ОмГТУ, 2017. – 176 с.
12. Игнатъева, Л.Н. ИК-спектроскопические исследования политетрафторэтилена и его модифицированных форм / Л.Н. Игнатъева, В.М. Бузник // Российский химический журнал. Т.ЛII, №3, 2008. С.139-146.
13. Влияние катионов металлов механоактивированного бентонита на трибохимические процессы в ПТФЭ / Слепцова С. А. [и др.] // Трение и износ. – 2018. – Т. 39. – №. 6. – С. 604-611.
14. Ultralow wear PTFE-based polymer composites—the role of water and tribochemistry / K.L. Campbell [et al.] // Macromolecules. – 2019. – Vol. 52. – №. 14. – P. 5268-5277.
15. PTFE tribology and the role of mechanochemistry in the development of protective surface films / K.L. Harris [et al.] // Macromolecules. – 2015. – Vol. 48. – №. 11. – P. 3739-3745.

Павлова Елена Иннокентьевна – студент 2 курса гр. М-ХМ-19 химического отделения, Институт естественных наук, ФГАОУ ВО «Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова», тел.: 89841136910, e-mail: lenafedorova97@mail.ru

Стручкова Татьяна Семеновна – к.т.н., доцент химического отделения, Институт естественных наук, ФГАОУ ВО «Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова», тел.: 89644204023, e-mail: sts_23@mail.ru

Васильев Андрей Петрович – ведущий инженер УНТЛ «Технологии полимерных нанокомпозитов», Институт

естественных наук, ФГАОУ ВО «Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова», тел.: 89248694792, e-mail: gtvap@mail.ru

Охлопкова Айталина Алексеевна – д.т.н., профессор, главный научный сотрудник УНТЛ «Технологии полимерных нанокомпозитов», Институт естественных наук, ФГАОУ ВО «Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова», тел.: 89142357990, e-mail: okhlopkova@yandex.ru

STUDY OF THE EFFECT OF TALC ON THE MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF PTFE

E.I. Pavlova, T.S. Struchkova, A.P. Vasilev, A.A. Okhlopkova

North-Eastern Federal University, Yakutsk

In recent years, materials scientists have paid particular attention to developing polymer composite materials for tribotechnical purposes, which can be used in friction units and become an alternative to traditional metal materials. This paper presents the results of a study of the effect of talc on the physicomechanical and tribotechnical properties of polytetrafluoroethylene (PTFE). Due to its frost resistance, chemical resistance, and low coefficient of friction of the polymer, PTFE is suitable for the development of composite materials that can be operated in the Arctic. Improvement of the performance properties of PTFE is achieved by introducing dispersed and fibrous fillers of various nature. The most suitable fillers for PTFE are aluminosilicates, which increase the material's wear resistance; in addition, they are widespread and have a relatively low cost. In this work, polymer composite materials based on polytetrafluoroethylene with talc were prepared, preliminarily mechanically activated in a planetary mill. It is shown that the introduction of talc into PTFE increased the elasticity of the materials while maintaining the strength characteristics. The wear resistance of the materials is increased up to 193 times compared to the original polymer. The friction coefficient of composites remains at the level of anti-friction materials. IR spectroscopic studies of the surfaces of the composites showed the occurrence of tribooxidation reactions during friction. The developed materials based on PTFE and mechanically activated talc can be used in friction units of machines and equipment, where the use of lubricants is limited or unacceptable.

Index terms: polytetrafluoroethylene, talc, polymer composite materials.

REFERENCES

1. Mashkov, Ju.K. Razrabotka i issledovanie iznosostojkih polimernyh nanokompozitov / Ju.K. Mashkov, O.A. Kurguzova, A.S. Ruban // Vestnik Sibirskoj gosudarstvennoj avtomobil'no-dorozhnoj akademii. – 2018. – T. 15. – №. 1 (59). – S. 36-45.
2. Polimernye kompozicionnye materialy v tribotekhnike / Ju.K. Mashkov [i dr.]. M.: Nedra-Biznescentr, 2004. – 262 s.
3. Polimernye kompozicionnye materialy tribotekhnicheskogo naznacheniya na osnove politetraforjetilena / A.A. Ohlopkova [i dr.] // Rossijskij himicheskij zhurnal. – 2008. – T. 52. – №. 3. – S. 147-152.
4. Razrabotka i issledovanie polimernyh kompozitov na osnove politetraforjetilena i slojstyh silikatov / S.A. Slepčova [i dr.] // Vestnik Severo-Vostochnogo federal'nogo universiteta im. MK Ammosova. – 2015. – №. 6 (50). – S. 95-104.
5. Razrabotka polimernyh kompozitov na osnove politetraforjetilena i prirodnoj gliny / N.N. Lazareva [i dr.] // Perspektivnye materialy. – 2017. – №. 12. – S. 39-50.
6. Issledovanie vlijaniya mehanoaktivacii na svojstva i strukturu polimernyh kompozicionnyh materialov na osnove politetraforjetilena i vermikulita / N.N. Lazareva [i dr.] // Polimernye materialy i tehnologii. – 2018. – T. 4. – №. 2. – S. 32-40.
7. Ghanbari, A. Properties of talc filled reactor-made thermoplastic polyolefin composites / A. Ghanbari, E. Behzadfar, M. Arjmand // Journal of Polymer Research. – 2019. – Vol. 26. – №. 10. – P. 1-7.
8. Vlijanie sovmestnoj mehanoaktivacii i ultrazvukovoj obrabotki na svojstva kompozicionnyh materialov na osnove politetraforjetilena / P.N. Petrova [i dr.] // Fizika i himija obrabotki materialov. – 2015. – №. 3. – S. 57-63.
9. Vlijanie tehnologii sovmeshheniya na svojstva polimernyh kompozitov na osnove politetraforjetilena i flogopita / M.M. Makarov [i dr.] // Vestnik Severo-Vostochnogo federal'nogo universiteta im. MK Ammosova. – 2016. – №. 2 (52). – S. 76-86.
10. Ohlopkova, A.A. Issledovanie vlijaniya oksida aljuminija na strukturu i svojstva PTFJe / A.A. Ohlopkova, T.S. Struchkova, A.P. Vasil'ev // Fundamental'nye issledovanija. – 2014. – T. 12. – №. 12. – S. 2557-2562.
11. Mashkov, Ju. K. Tribofizika konstrukcionnyh materialov: ucheb. posobie [Tekst] / Ju.K. Mashkov, O.V. Malij. – O.: Izd-vo OmGTU, 2017. – 176 s.
12. Ignat'eva, L.N. IK-spektroskopicheskie issledovanija politetraforjetilena i ego modificirovannyh form / L.N. Ignat'eva, V.M. Buznik // Rossijskij himicheskij zhurnal. T.LII, №3, 2008. S.139-146.
13. Vlijanie kationov metallov mehanoaktivirovannogo bentonita na tribohimicheskie processy v PTFJe / Slepčova S. A. [i dr.] // Trenie i iznos. – 2018. – T. 39. – №. 6. – S. 604-611.
14. Ultralow wear PTFE-based polymer composites—the role of water and tribochemistry / K.L. Campbell [et al.] // Macromolecules. – 2019. – Vol. 52. – №. 14. – P. 5268-5277.
15. PTFE tribology and the role of mechanochemistry in the development of protective surface films / K.L. Harris [et al.] // Macromolecules. – 2015. – Vol. 48. – №. 11. – P. 3739-3745.

Pavlova Elena Innokentyevna — student of the Chemical Department of the Institute of Natural Sciences, NEFU, 8(984)1136910, e-mail: lenafedorova97@mail.ru.

Struchkova Tatyana Semenovna - candidate of technical sciences, associate professor of the Chemical Department of the Institute of Natural Sciences, NEFU, e-mail: sts_23@mail.ru.

Vasilev Andrey Petrovich - leading engineer of the educational, scientific and technological laboratory "Technology of polymer nanocomposites", Institute of Natural Sciences, NEFU, tel. +7 924 869 4792, e-mail: gtvap@mail.ru.

Okhlopkova Aytalina Alekseevna - Doctor of Technical Sciences, Professor, Chief Scientific Researcher of the Educational, scientific and technological laboratory "Technology of polymer nanocomposites", Institute of Natural Sciences, NEFU, e-mail: okhlopkova@yandex.ru