



**ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ПРИРОДНЫХ
СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ ДЛЯ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ ТЕХНИКИ СЕВЕРА**

**С. А. Слепцова, Н. Н. Лазарева, Ю. В. Капитонова,
С. Лаукканен, Е. С. Афанасьева**

Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова

E-mail: ssard@yandex.ru, ул. Кулаковского 46, г. Якутск 677013, Республика Саха (Якутия), Россия

Исследование свойств композитов с помощью методов механоактивации показало эффективность использования слоистых силикатов в качестве модификаторов политетрафторэтилена. Определено влияние слоистых силикатов на повышение его износостойкости. Установлено, что наиболее существенное воздействие на комплекс физико-механических характеристик политетрафторэтилена происходит в случае его наполнения силикатами, имеющими в структуре диоктаэдрическую сетку благодаря наличию в них катионов алюминия. На поверхности трения методом растровой электронной микроскопии отмечено формирование защитного слоя, выполняющего роль пластичной смазки. Разработаны новые уплотнительные материалы для экстремальных условий эксплуатации с улучшенными механическими характеристиками, трибо-, морозо- и термостойкостью.

Полимерные композиты, слоистые силикаты, износостойкость, механоактивация, поверхность трения

**POLYMER COMPOSITES BASED ON POLYTETRAFLUOROETHYLENE AND
NATURAL LAYERED SILICATES FOR SEALING DEVICES OF NORTHERN EQUIPMENT**

**S. A. Sleptsova, Yu. V. Kapitonova, N. N. Lazareva,
S. Laukkanen, and E. S. Afanasyeva**

Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia

E-mail: ssard@yandex.ru, ul. Kulakovskogo 46, Yakutsk 677013, Republic of Sakha (Yakutia), Russia

The study of composite properties using the methods of mechanical activation showed the effectiveness of using layered silicates (LS) as PTFE modifiers. The exceptional effect of LS on the increase in wear resistance of PTFE is shown. The most significant influence on the set of PTFE characteristics was determined in the case of filling PTFE with silicates having a dioctahedral grid in their structure, due to the presence of aluminum cations. The formation of a protective layer serving as plastic grease was noted on the friction surface by the SEM method. New sealing materials were developed for extreme operating conditions, they are characterized by increased mechanical characteristics, tribo-, frost- and heat resistance.

Polymer composites, layered silicates, wear resistance, mechanical activation, friction surface

Эффективность освоения северных и арктических территорий Российской Федерации, имеющих огромное социально-экономическое значение, связана с исправным функционированием технических средств в суровых климатических условиях. Среди факторов, обуславливающих

снижение долговечности и надежности техники, прежде всего гидроагрегатов машин в условиях холодного климата, следует назвать неэффективную работу подвижных уплотнений, снижение работоспособности, а также повышение износа герметизаторов, содержащих рабочие элементы из полимерных материалов. Из морозостойких полимеров в таких узлах наиболее перспективны политетрафторэтилен (ПТФЭ) и его композиты [1, 2]. Однако промышленно выпускаемые композиты на его основе хотя и характеризуются высокой износостойкостью, но не обладают достаточной эластичностью, что резко снижает надежность герметизаторов. Перспективными наполнителями ПТФЭ являются слоистые силикаты (СС), которые все чаще используются в качестве модификаторов конструкционных полимеров. Многочисленные исследования подчеркивают уникальные комбинации физико-механических и термических свойств этих материалов уже при их низком содержании [3–5]. Применительно к разработке триботехнических материалов интерес к СС в качестве наполнителей возникает в связи с перспективой создания самосмазывающихся полимерных нанокомпозитов. Однако в качестве модификаторов ПТФЭ они практически не используются. Прежде всего, это связано с гидрофильностью СС — основной проблемой несовместимости с полимерной матрицей. В случае ПТФЭ эта проблема значительно усложняется вследствие его чрезвычайно низкой адгезионной активности. Разработка технологии совмещения СС с ПТФЭ позволит расширить области применения композитов и создать новые подходы к решению задач по разработке уплотнительных материалов нового поколения.

Цель работы — исследование влияния природных СС на триботехнические свойства ПТФЭ. В качестве модификаторов ПТФЭ использовали наиболее распространенные и добываемые в промышленном масштабе минеральные СС различных месторождений, характеристики которых представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Характеристики слоистых силикатов [6]

Наименование	Структурная формула	Тип укладки слоев	Катионы в тетраэдрах	Структура октаэдрической сетки	Катионы в октаэдрах	Меж-слоевые катионы
Каолинит	$Al_2[Si_2O_5](OH)_4$	1 : 1	Si^{4+}	Ди	Al^{3+}	—
Серпентин	$Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$	1 : 1	Si^{4+}	Три	Mg^{2+}	—
Вермикулит	$K_2(Mg, Fe^{+2})_6[Al_2Si_6O_{20}](OH)_4$	2 : 1	Si^{4+}, Al^{3+}	Три	Mg^{2+}, Fe^{2+}	$M^{2+} \cdot nH_2O$
Монтмориллонит (в Бт и Кл)	$(Na, Ca)_{<0,4}(Al, Mg, Fe)_{2-3} [(Si, Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$	2 : 1	Si^{4+}, Al^{3+}	Ди	$Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}$	Комплекс ⁿ⁺

Примечание: M^{2+} — Mg^{2+}, Ca^{2+} ; Комплексⁿ⁺ — $Na, Li, NH^+, K^+, Rb^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}$.

Кроме минералов в работе использованы полиминеральные глины — бентонит Дашуковско-го месторождения (Украина) и каолин Намцырского месторождения (Якутия) (табл. 2), основным минералом которых являются СС.

ТАБЛИЦА 2. Минеральный состав глин

Бентонит (Бт)		Каолин (Кл)	
Минерал	Доля, %	Минерал	Доля, %
Монтмориллонит (СС)	70	Каолинит (СС)	37.6
Кварц	15–18	Кварц	24.3
Кальцит	5	Монтмориллонит (СС)	16.2
Каолинит (СС)	7	Ортоклаз	14.9
		Альбит	7

Основным методом улучшения межфазного взаимодействия выбрана предварительная механическая активация СС в планетарной мельнице “Активатор 2S” (Россия) с определением оптимальной продолжительности активации при заданной скорости вращения барабанов и соотношения массы мелющих тел к массе истираемых образцов СС. Деформационно-прочностные характеристики композитов: предел прочности, относительное удлинение при разрыве (ГОСТ 11262-80), модуль упругости при растяжении (ГОСТ 9550-81) определяли на испытательной машине “Autograph AGS-J” (Shimadzu, Япония) при комнатной температуре. Триботехнические характеристики композитов (скорость массового изнашивания и коэффициент трения) определяли согласно ГОСТ 11629-75 на трибометре “УМТ-3” (СЕТР, США) по схеме “палец – диск” при нагрузке 2 МПа и скорости скольжения 0.25 м/с. Исследуемый образец — цилиндр с диаметром 10 и высотой 20 мм; контртело — диск из стали 45 с твердостью 45–50 HRS и шероховатостью Ra = 0.06–0.07 мкм. Поверхность трения ПКМ исследовали на сканирующем электронном микроскопе “JSM-7800F” (JEOL, Япония) с применением энергодисперсионного анализа. Коэффициент линейного теплового расширения определяли с помощью термомеханического анализатора ТМА 402 F1 (NETZSCH, Германия).

Эффективность использования механической активации для улучшения совмещения слоистых силикатов с полимерной матрицей подтверждается результатами физико-механических характеристик композитов, содержащих 2 мас. % слоистых силикатов (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3. Физико-механические и триботехнические характеристики ПТФЭ, модифицированного природными слоистыми силикатами в зависимости от времени активации

Композит	$T_{\text{акт}}$, мин	σ_p , МПа	ε_p , %	E , МПа	I , мг/ч	f
ПТФЭ	—	19–21	320±32	440±44	88±10.31	0.20±0.02
+ 2 мас. % бентонита	0	19–21	310±31	541±54	0.62±0.11	0.22±0.02
	1	15–17	337±33	431±43	—	—
	2	19–21	350±35	498±49	0.59±0.08	0.23±0.02
	3	16–18	355±35	452±45	—	—
+ 2 мас. % каолина	0	18–20	328±32	293±29	0.15±0.04	0.26±0.02
	1	13–15	280±28	399±39	—	—
	2	19–21	351±35	294±29	0.14±0.02	0.31±0.02
	3	14–16	326±32	444±44	—	—
+ 2 мас. % вермикулита	0	15–17	328±32	538±53	1.10±0.10	0.25±0.02
	1	18–20	345±34	432±43	—	—
	2	19–21	300±30	701±70	0.37±0.08	0.33±0.02
	3	17–19	369±36	355±35	—	-
+ 2 мас. % серпентина	0	13–15	124±12	456±45	1.8	0.17
	2	17–19	320±32	646±64	0.24	0.33
	3	14–16	320±32	670±67	—	—
+ 2 мас. % каолинита	0	15–17	280±28	420±40	—	—
	2	21–23	340±34	440±44	0.23	0.24
	3	18–20	343±43	360±36	—	—

Примечание. $T_{\text{акт}}$ — продолжительность активации; σ_p — предел прочности при растяжении; ε_p — относительное удлинение при разрыве; E — модуль упругости; I — скорость массового изнашивания; f — коэффициент трения.

Из табл. 2 видно, что использование приема механоактивации для повышения поверхностной энергии СС в целом положительно влияет на комплекс свойств данных композитов. Прослеживается корреляция между свойствами композитов и эффективным временем активации наполнителей, способствующим достижению максимальной дисперсности и удельной поверхности СС. Однако сравнительный анализ свойств композитов дает основание предположить о различных механизмах влияния механоактивированных СС как на процессы формирования, так и на процессы трения и изнашивания композитов. Наиболее ярким примером различного влияния наполнителей на свойства композитов являются композиты, содержащие СС типа 1 : 1 — серпентин и каолинит. Анализ физико-механических характеристик данных композитов в зависимости от содержания СС (рис. 1) показал более эффективное влияние каолинита, имеющего атомы Al^{3+} в октаэдрическом слое.

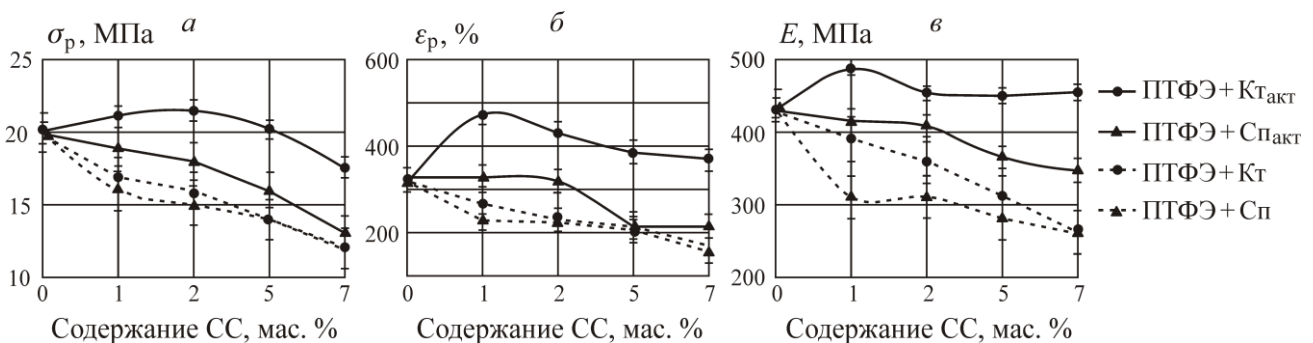


Рис. 1. Деформационно-прочностные характеристики композитов с каолинитом (Кт) и серпентинитом (Сп), в зависимости от их концентрации и активации: предел прочности при разрыве (а); относительное удлинение при растяжении (б); модуль упругости (в)

Комплекс деформационно-прочностных характеристик композитов, содержащих активированный каолинит, показывает улучшение всех показателей по сравнению с показателями исходного ПТФЭ вплоть до содержания СС в количестве 5 мас.% каолинита. При этом максимумы модуля упругости и эластичности приходятся на композит, содержащий 1 мас. %. По мере увеличения концентрации каолинита данные показатели постепенно снижаются, но начиная с 7 мас.% намечается тенденция повышения модуля упругости. Известно, что модуль упругости характеризует степень усиления (упрочнения) материала. Однако если материал имеет высокий модуль упругости одновременно с низкими значениями эластичности и прочности, то такой материал является хрупким [7]. Охрупчивание композиционного материала при введении наполнителей является большой проблемой и одним из недостатков полимерных микрокомпозитов. В случае полимерных нанокомпозитов, как показано в работе [8], роль модуля упругости нанонаполнителей невелика. Свойства композитов, в том числе степень усиления, зависят от свойств межфазных областей, т. е. так называемых граничных слоев, которые формируются при условии эффективного адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз. В этом случае граничные слои являются, как правило, армирующим элементом системы, как и, собственно, нанонаполнители, которые формируют объемный каркас. Для каждого типа нанонаполнителя существует предельная степень наполнения, определяющая конечную степень усиления нанокомпозита [9].

Согласно [8] значительное повышение модуля упругости с одновременным повышением эластичности и предела прочности характерно в том случае если в композите реализован эффект наноадгезии. Данный эффект наблюдается, когда в композите увеличивается площадь контакта наполнителя с макромолекулой, т. е. когда достаточно высокая доля наполнителя имеет нанодисперсную фракцию. Следовательно, при введении 1 мас. % каолинита, активированного в

течение 2 мин, количество и дисперсность каолинита достигают наибольшую эффективность для улучшения адгезионного взаимодействия наполнителей с полимерной матрицей. Повышение содержания каолинита, очевидно, сопровождается его агломерацией, что ведет к постепенному снижению модуля упругости и снижению эластичности. Однако максимальное значение предела прочности композита с 2 мас.% каолинита, свидетельствует о высоком уровне межфазного взаимодействия. Начиная с 7 мас.% причиной повышения модуля упругости является продолжающаяся агломерация наполнителя, поскольку при этом композит характеризуется снижением эластичности и прочности. Деформационно-прочностные характеристики композитов с серпентином, т. е. силикатом, который отличается от каолинита только содержанием в центре октаэдрических сеток катионом магния, ниже по сравнению с исходными показателями ПТФЭ. Таким образом, возникает логичное предположение, что причиной различного влияния механоактивированных СС на прочностные характеристики композитов может быть различная координационная активность центральных катионов октаэдрического слоя СС.

Результаты исследований полимерных композиционных материалов на основе ПТФЭ показывают, что введение СС значительно повышает износостойкость ПТФЭ вплоть до 1000 раз (рис. 2а). Введение даже 2 мас. % СС снижает износ ПТФЭ от 300 до 600 раз. Необходимо более подробно рассмотреть такое поведение СС в качестве компонента антифрикционного материала.

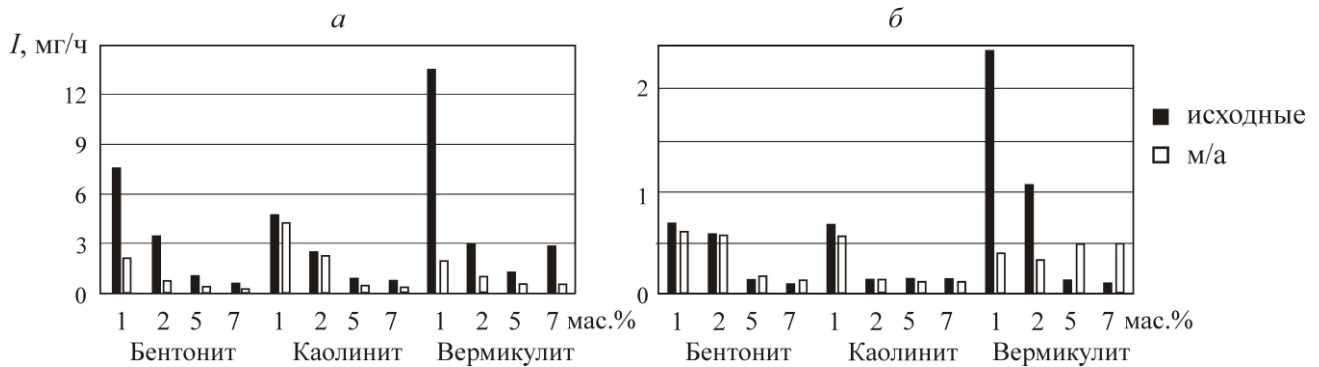


Рис. 2. Износостойкость композитов после периода приработки (а) и после 4 ч истирания в течение установившегося режима трения (б) в зависимости от активации СС

Известно, что фрикционные воздействия в паре трения сопровождаются активационными, механохимическими процессами. Очевидно этим объясняется то, что на приведенных диаграммах триботехнических характеристик композитов в зависимости от активации и содержания наполнителей износостойкость композитов после периода приработки практически не зависит от того, подвергался СС предварительной механоактивации или нет (рис. 2б), кроме композитов с вермикулитом. Однако введение активированных наполнителей значительно снижает износ в течение периода приработки, сокращая продолжительность этого периода (рис. 2а).

Этап приработки, как правило, характеризуется выглаживанием микронеровностей и установлением оптимальной шероховатости поверхностей, сопровождается пластической деформацией поверхностных слоев, разрыхлением и аморфизацией структуры материала. Эти процессы, наряду с высокой температурой приводят к тому, что на поверхности трения формируется слой вторичной структуры, отличающийся по своим физико-механическим, физико-химическим, теплофизическим свойствам от остальной части композитного материала [10]. Особенностью композитов, содержащих СС, является формирование на поверхности трения тонкого поверхностного слоя, отличающегося даже визуально по своей консистенции от самого материала (рис. 3). Судя по микрофотографиям (рис. 3б), консистенция слоя напоминает мелкодисперсную массу и выполняют роль твердой смазки, защищающей поверхность материала от истирания.

Слой сформирован, согласно данным элементного анализа, подтверждаемого в работе [11] из частиц износа композитов, появляющихся в большом количестве в начале истирания, и попадающих на поверхность трения.

В работе [12] утверждается, что циркуляция продуктов износа между пленкой переноса на контртеле и слоем на поверхности трения композита является ключом к высокому циклу поддержания ультранизкого износа композитов на основе ПТФЭ и наноксида алюминия. Частицы износа, попадая вновь и вновь обратно на поверхность трения, претерпевают механохимические процессы диспергирования, дефрагментации, активации, окисления. Одновременно поверхность трения обогащается частицами силикатов, которые ориентируются вдоль направления трения. При движении под нагрузкой трущихся поверхностей слоистые соединения, например, графит, способны ориентироваться так, что основные оси становятся параллельными направлению скольжения. Формирующийся защитный слой благодаря содержащимся в нем частицам силикатов обладает малым сопротивлением сдвигу, соответственно, способен скользить относительно поверхности контртела и поверхности композита по направлению сдвига. Кроме того, вследствие пластичности защитный слой сглаживает поверхность трения, заполняя впадины и неровности, а также выравнивая микровыступы и микрошероховатости поверхностей трения (рис. 3б).

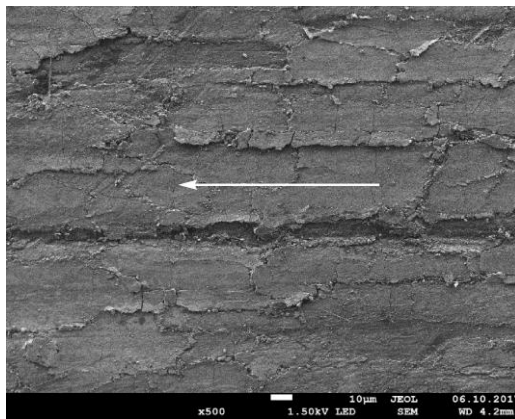


Рис. 3. Сформированный слой вторичной структуры на поверхности трения композитов с каолином, стрелкой показано направление скольжения контртела ($\times 500$)

Таким образом, результаты физико-химических и триботехнических исследований свойств композитов на основе ПТФЭ и слоистых силикатов показали перспективность использования СС в качестве модификаторов ПТФЭ для создания антифрикционных материалов герметизирующего назначения. Благодаря своей структуре, химическому составу механоактивированные СС обеспечивают высокие износостойкие свойства сохраняя деформационно-прочностные характеристики на уровне исходного ПТФЭ, что является одним из основных требований эффективной работы герметизаторов.

ВЫВОДЫ

Показано положительное влияние предварительной механоактивации СС на деформационно-прочностные характеристики композитов и на снижение продолжительности периода приработки. Выявлено влияние химического состава и структурных типов СС на улучшение деформационно-прочностных характеристик композитов, как критерия улучшения межфазного взаимодействия на границе раздела фаз “ПТФЭ–СС”. Установлено формирование защитного слоя вторичной структуры на поверхности трения композитов, ответственного за значительное повышение износостойкости материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. **Chersky I. N.** Polymer materials in modern sealing technology, Yakutsk, Yakutsk book publishing house, 1975, 112 pp. (in Russian) [**Черский И. Н.** Полимерные материалы в современной уплотнительной технике. — Якутск: Якутское книжное изд-во, 1975. — 112 с.]
2. **Okhlopkova A. A., Sleptsova S. A., Alexandrov G. N., Dedyukin A. E., Ee Le Shim, Dae-Yong Jeong, and Jin-Ho Cho.** Nanoceramic and Polytetrafluoroethylene Polymer Composites for Mechanical Seal Application at Low Temperature, Bulletin of the Korean Chemical Society, 2013, vol. 34, no 5, pp. 1345–1348.
3. **Ray S. S. and Okamoto M.** Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, Prog. Polym. Sci., 2003, no 28, pp. 1539–1641.
4. **Pinavaia T. J., and Beall G.** Polymer-Clay Nanocomposites, Wiley, New York, 2000.
5. **Utracki L. A., Sepehr M., and Boccaleri E.** Review. Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs), Polymers for Advanced Technologies, 2007, vol. 18, no. 1, pp. 1–37.
6. **W. A. Deer, R. A. Howie, and J. Zussman.** Rock-Forming Minerals: Singlechain Silicates, vol. 2A, Geological Society of London, 1997.
7. **Lipatov Yu. S.** Physical chemistry of filled polymers, Moscow, Chemistry, 1977, 304 pp. (in Russian) [**Липатов Ю. С.** Физическая химия наполненных полимеров. — М.: Химия, 1977. — 304 с.]
8. **Kozlov G. V.** Structure and properties of polymer nanocomposites filled with dispersed nanomodifiers, Advances in the physical sciences, 2015, vol.185, no. 1, pp. 35–64. (in Russian) [**Козлов Г. В.** Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомполитов // Успехи физических наук. — 2015. — Т. 185. — № 1. — С. 35–64.]
9. **Mai Y.- W. and Yu Z.- Z.** Polymer nanocomposites, Woodhead Publishing Limited, 2006.
10. **Belyi V. A., Sviridyenok A. I., Petrokovets M. I., and Savkin V. G.** Friction and wear of materials based on polymers, Minsk, Nauka i tekhnika, 1976, 432 pp. (in Russian) [**Белый В. А., Свириденко А. И., Петроковец М. И., Савкин В. Г.** Трение и износ материалов на основе полимеров. — Минск: Наука и техника, 1976. — 432 с.]
11. **Harris K. L., Pitenis A. A., Sawyer W. G., Krick B. A., Blackman G. S., Kasprzak D. J., and Junk C. P.** PTFE Tribology and the Role of Mechanochemistry in the Development of Protective Surface Films, Macromolecules, 2015, no. 48, pp. 3739–3745.
12. **Sawyer W. G., Freudenberg K. D., Bhimaraj P., and Schadler L. S.** A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nanoparticles, Wear, 2003, vol. 254, no. 5–6, pp. 573–580.