

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Смелов А. В.

*Ростовский государственный университет путей сообщения, г. Ростов-на-Дону, Россия, (344038 пл. Ростовского стрелкового полка народного ополчения, д. 2), e-mail [alex\\_brave@mail.ru](mailto:alex_brave@mail.ru)*

Рассмотрены вопросы применения углеродных волокон и наношпинели магния в качестве модификаторов политетрафторэтилена. Приведены примеры проявления изменений комплекса объемных и поверхностных свойств полимера. Рассмотрены механические свойства композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и поведение материала в узлах трения. Показаны особенности химической и фазовой структуры материала и влияние этих свойств на деформационно-прочностные характеристики. Рассмотрены металлополимерные пары трения. Сведены в таблицу отличия свойств полимера с добавками от свойств чистого ПТФЭ. Даны рекомендации о процентном содержании дисперсного наполнителя в ПТФЭ для узлов трения. Приведены примеры различных методов введения наночастиц в связующий материал. Рассмотрены материалы, характеризующиеся стабильными и низкими значениями коэффициента трения и повышенными деформационно-прочностными показателями.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, наномодификаторы, антифрикционность, трение.

## MECHANICAL PROPERTIES AND TRIBOLOGICAL POSSIBILITIES OF MODIFIED POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Smelov A. V.

*Rostov State Transport University, Rostov-on-Don, Russia (344038, Rostov Shooting Regiment of the National Home guard, 2), e-mail [alex\\_brave@mail.ru](mailto:alex_brave@mail.ru)*

We address the problems of application of carbon fibers and magnesium nanoshpineli as modifiers of polytetrafluoroethylene. We give the examples of demonstration of changes of complex volume and surface polymer features. We consider the mechanical properties of composite materials based on politeretraftoretilena and behavior of the material in friction. We show the features of chemical and phase structure of the material and the influence of these properties on deformation and strength characteristics. We consider metal-polymer friction pair. We summarized in a table the difference of polymer properties with additives from the properties of pure PTFE. We give the recommendations of the percentage composition of particulate filler in PTFE for friction units. We exemplify the various methods of introducing nanoparticles in the binder material. We consider the materials characterized with stable and low values of friction coefficient and increased strain-strength characteristics.

Key words: polytetrafluoroethylene, nanomodifiers, antifricition, friction.

### Введение

Полимеры и композиционные материалы на их основе обладают уникальными физико-механическими свойствами, благодаря которым они успешно конкурируют с традиционными конструкционными сталями и сплавами, а в ряде случаев без применения полимерных материалов невозможно обеспечить требуемые функциональные характеристики и работоспособность специальных изделий и машин. Высокая технологичность и малая энергоемкость технологий переработки пластмасс в изделия в сочетании с вышеназванными достоинствами ПКМ делают их весьма перспективными материалами для деталей машин различного назначения.

Нанонаполнители применяют в производстве полимерных композитов для улучшения технологических свойств материалов. В ряде случаев это позволяет повысить жесткость пластмасс, улучшить их износостойкость или придать специальные свойства (теплопроводность, электропроводность и т.п.).

Среди полимеров, имеющих перспективы для триботехнических узлов, подходящим комплексом свойств обладает политетрафторэтилен, который уже применяется во многих ответственных узлах трибосистем. Недостатком ПТФЭ, требующим дополнительных решений, является относительно низкая износостойкость и повышенная ползучесть (деформация) при длительном воздействии сжимающей нагрузки, что ограничивает ресурс работы и возможность его более широкого применения.

### **Свойства трибосопряжений на основе ПТФЭ и методы его модификации**

Фторполимеры обладают необходимым комплексом уникальных свойств, которые соответствуют современным высоким требованиям, предъявляемым различными промышленными отраслями для обеспечения высокой надежности и стабильности работы технологического оборудования.

Высокая антифрикционность политетрафторэтилена и способность работать в узлах трения без применения смазывающих материалов давно завоевали себе прочные позиции. Коэффициент трения ПТФЭ по металлу при невысоких скоростях скольжения не превышает 0,04. При температурах ниже +20 °С коэффициент трения несколько увеличивается. Низкий коэффициент трения и антиадгезионные свойства обусловлены природой и энергией надмолекулярных структур в полимере. ПТФЭ обладает высокой химической стойкостью, которая, как и другие его свойства, объясняется тем, что фторопласт-4 относится к фторуглеродным соединениям, в состав которых входят только два химических элемента: углерод и фтор. Связь углерода с фтором во фторорганических соединениях является одной из самых прочных химических связей.

В процессе производства изделий на основе политетрафторэтилена, при нагреве выше температуры плавления (327 °С) не наблюдается перехода из высокоэластичного состояния в вязкотекучее. ПТФЭ кристаллизуется при медленном охлаждении, наиболее интенсивно образуя кристаллы при температуре 315 °С. Высокая степень кристалличности сопровождается повышением твердости полимера. Быстрое же охлаждение до температуры ниже 250 °С обеспечивает снижение степени кристалличности, и соответственно, твердости и жесткости.

Механические свойства ПТФЭ в значительной мере определяются содержанием кристаллической фазы в полимере. Структура ПТФЭ зависит от скорости охлаждения при термообработке (спекании) отпрессованных заготовок. Максимальное содержание

кристаллической фазы наблюдается при минимальной скорости охлаждения, когда создаются благоприятные условия для формирования кристаллитов.

Большинство механических свойств ПТФЭ с увеличением степени кристалличности ухудшаются: предел прочности при растяжении снижается до 70 %, предел прочности при изгибе – до 100 раз, прочность к удару – в 15 раз. В то же время с увеличением степени кристалличности в 5 раз увеличиваются модуль упругости при изгибе и на 100 % относительное удлинение при разрыве (при степени кристалличности 85 %) [7]. Анализ приведенных закономерностей позволяет сделать вывод о том, что для достижения высоких эксплуатационных характеристик полимера следует стремиться к получению изделий с минимальной степенью кристалличности.

При быстром охлаждении материала от температуры плавления погружением в холодную воду ПТФЭ приобретает так называемую закалку. Изделия, прошедшие подобную термообработку, получаются более прочными, упругими и менее жесткими. Однако вследствие низкой теплопроводности ПТФЭ закалка возможна только для деталей с толщиной стенок не более 5 мм, поскольку внутренние слои деталей с более толстыми стенками охлаждаются слишком медленно и значительно кристаллизуются.

Имеющиеся данные о фрикционном взаимодействии ПТФЭ и металла свидетельствуют, что в трибосистеме «полимер-металл» зона динамического контакта содержит поверхностно-активные продукты деструкции. Степень механического разрушения зависит от условий нагружения и от физических свойств металлического контртела. Продукты деструкции ПТФЭ облегчают пластификацию и диспергирование поверхности и в совокупности с механической нагрузкой вызывают изменение кристаллической структуры в тонком поверхностном слое металлического контртела. В результате подобного взаимодействия полимер и металл влияют на физико-химические свойства друг друга, из-за чего происходят общие структурные и термодинамические превращения, определяющие диссипативный процесс трения и изнашивания. Возникают изменения в надмолекулярной структуре, такие как ориентация молекул, сшивка, деструкция, структурирование и пр. Эти процессы на границе раздела фаз образуют так называемое третье тело с отличающимися от исходных тел свойствами и определяют закономерности и механизм процесса трения и изнашивания.

При анализе физических причин низкого износа и силы трения при фрикционном взаимодействии политетрафторэтилена с металлами необходимо учитывать способность полимеров к образованию жидкокристаллических структур. В настоящее время идея использования жидких кристаллов для смазки трущихся поверхностей вызывает все

большой интерес. Реализация жидкокристаллического мезогенного состояния межфазных слоев смазки является необходимым условием достижения низкого граничного трения.

Одним из подходов к повышению износостойкости ПТФЭ является модифицирование структуры полимера различными наполнителями. Из данных, полученных в исследованиях [2], видно, что введение полимера гексафторпропилена марки Ф-4МБ, с температурой плавления кристаллитов 270–290°С и плотностью 2,14–2,17 г/см<sup>3</sup> в ПТФЭ приводит к увеличению предела прочности при растяжении на 10–15 %, относительного удлинения при разрыве в 1,5–2 раза, при этом наблюдается увеличение скорости массового изнашивания ПКМ до 270 раз, что связано, по-видимому, с пластифицирующим действием Ф - 4МБ на ПКМ.

Введение в композиционные материалы на основе ПТФЭ прошедших механическую активацию углеродных волокон (УВ) и наносоединений (наношпинель магния) улучшает его физико-механические свойства. Известно, что с увеличением концентрации УВ происходит снижение плотности и увеличение прочности ПКМ в 3,5 раза, износостойкости в 250–350 раз по сравнению с исходным ПТФЭ, что объяснялось участием волокон в ориентационных процессах при трении и трансформацией структуры поверхностей трения в зависимости от нагрузки [5].

Исследования структуры политетрафторэтилена, модифицированного ультрадисперсной керамикой, показали, что введение керамических частиц с развитой удельной поверхностью (50–200 м<sup>2</sup>/г) вызывает существенное изменение процесса кристаллизации и приводит к образованию надмолекулярных структурных элементов, нехарактерных для исходного полимера. Объектами для структурных исследований служили низкотемпературные хрупкие сколы полимерных композитов, полученные при температуре жидкого азота. Частицы ультрадисперсной керамики являются центрами кристаллизации, на основе которых вырастают структурные образования в форме симметричных многогранников. В отличие от известных композитов, содержащих традиционные наполнители типа кокса и дисульфида молибдена, структура композиционных материалов с ультрадисперсной керамикой более совершенная, мелкосферолитная, с высокой плотностью упаковки структурных элементов. Таким образом, структура композита, содержащего оксид алюминия, с высокой удельной поверхностью (200 м<sup>2</sup>/г), а следовательно, и с большой поверхностной активностью, построена из совершенных надмолекулярных элементов одинакового размера и небольшого диаметра (17–20 мкм). Современные антифрикционные ПКМ на основе политетрафторэтилена и активированных синтетических ультрадисперсных керамик и природных наполнителей демонстрируют повышенную износостойкость (в 100–

370 раз) и улучшение механических характеристик (на 20–30 %) по сравнению с исходным полимером (табл. 1).

Химический состав	Предел прочности на растяжение, $\sigma$ , МПа	Относительное удлинение при разрыве, $\varepsilon$ , %	Скорость износа, $I$ , $10^{-6}$ кг/ч	Коэффициент трения, $f$
ПТФЭ	20—22	300—320	70—75	0,04
ПТФЭ+CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (2—5 % масс.)	19—25	330—400	0,2—2,6	0,15—0,18
ПТФЭ + Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + AlN (2—5 % масс.)	18—25	275—330	0,8—8,0	0,17—0,19
ПТФЭ + 2MgO+2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5SiO <sub>2</sub> (1—2 % масс.).	22—23	310—320	6,0—6,4	0,18—0,19
ПТФЭ + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,5—2 % масс.)	24—26	350—450	0,2—0,4	0,10
ПТФЭ + MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (2—5 % масс)	21—22	330—340	0,2—0,4	0,15

Таблица 1. Механические и трибологические характеристики модифицированного политетрафторэтилена [6]

Прочность и вязкость разрушения ПКМ с дисперсными наполнителями зависит от формы и размеров частиц наполнителя, их содержания, прочности сцепления с полимерной матрицей, вязкости разрушения матрицы. Можно условно разбить ПКМ с дисперсными наполнителями на две группы – хрупкие (содержащие аморфные полимеры, типа отвержденных эпоксидных и полиэфирных смол) и нехрупкие (содержащие кристаллические полимеры, с высокой стойкостью к трещинообразованию, например: полиамиды, фторлоны). Хрупкие полимеры имеют относительно низкое удлинение при разрыве порядка нескольких процентов и низкую энергию разрушения порядка нескольких Дж/м<sup>2</sup>. Нехрупкие полимеры имеют удлинение при разрыве более 100 % и энергию разрушения порядка нескольких десятков тысяч Дж/м<sup>2</sup>.

Модифицирование нанонаполнителями полимеров с высокой энергией разрушения практически всегда приводит к уменьшению этого значения, т.к. термопласты в процессе разрушения поглощают большое количество энергии. Это связано с развитием пластических сдвиговых деформаций и образованием микротрещин. ПТФЭ модифицируют дисперсными наполнителями с целью повышения жесткости и прочности при сжатии, повышения износостойкости и улучшения технологических характеристик. Однако прочность при растяжении и ударная вязкость в большинстве случаев снижаются, вследствие уменьшения доли полимера в ПКМ.

Применение наполнителя значительно снижает относительное удлинение (пластичность) и ударную вязкость, мало влияет на прочность при растяжении, но повышает прочность наполненного полимера при сжатии и его жесткость.

При увеличении доли содержания наполнителя в ПКМ, проявляется снижение энергии разрушения, предела прочности и предела текучести термопластичных полимеров. Высокое

значение адгезии между матрицей и наполнителем необходимо для повышения разрушающего напряжения (прочности) наполненных полимеров с высокой энергией разрушения. В то же время она увеличивает тенденцию к их хрупкому разрушению, что следует учитывать на практике.

Свойства ПКМ прежде всего определяются свойствами и количественным соотношением исходных компонентов, а также взаимодействием их на границе раздела и свойствами межфазных слоев. Для ПКМ триботехнического назначения рекомендуется вводить не более 2–10 % (массовых) наполнителей. При этом, чем выше дисперсность, меньше плотность, тем меньше должно быть содержание наполнителей. Для расчета предельной степени наполнения частицами, близкими по форме к шарообразным, предлагается следующая формула:

$$\varphi_n \leq \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \left( \frac{d}{d+2\delta} \right)^3, \quad (1)$$

где  $\varphi_n$  – объемная доля наполнителя;  $d$  – размер (диаметр) частицы наполнителя;

$\delta$  – толщина слоя полимера, необходимая для сплошного обвалакивания частицы наполнителя [3].

### **Заключение**

Рассмотренные материалы на основе ПТФЭ характеризуются стабильными и низкими значениями коэффициента трения и интенсивности изнашивания, повышенными деформационно-прочностными показателями, обеспечивающими жесткость сопряжений и высокую несущую способность. По сравнению с серийными полимерными композитами эти ПКМ обладают повышенными износостойкостью, прочностью и несущей способностью.

Интенсивность изнашивания ПКМ со шпинелями магния мало меняется при повышении нагрузки от 0,45 до 1 МПа, что связано с увеличением твердых, износостойких включений на поверхности трения при росте степени деформации. Видно, что введение гексафторпропилена марки Ф-4МБ только в ПТФЭ, а также в ПКМ состава (ПТФЭ+наношпинель магния) сопровождается некоторым снижением температуры плавления и незначительным повышением температуры кристаллизации по сравнению с ненаполненным полимером. Изменение температур плавления и кристаллизации ПКМ состава ПТФЭ+Ф-4МБ свидетельствует о формировании однофазной системы с отличными от исходных компонентов характеристиками.

Установлено [4], что введение Ф-4МБ в систему «ПТФЭ-наношпинель магния» приводит к повышению значения энтальпии плавления, следовательно, эта система имеет меньшую подвижность макромолекул при нагревании в силу образования большого

количества межмолекулярных связей между полимерной цепочкой и поверхностью частиц нанонаполнителя.

Увеличение износостойкости ПКМ, содержащих магний (до 270 раз), можно объяснить тем, что частицы наполнителя, концентрируясь на поверхности трения в виде островков, формируют кластерные структуры с фрагментами полимера, играющие роль защитного экрана, локализирующего в своем объеме деформации сдвига и предохраняющие поверхностный слой ПКМ от разрушения.

Анализ имеющихся данных о структурных изменениях в поверхностных слоях трущихся тел и одновременно происходящих термодинамических процессах диссипации механической энергии показывает, что эти процессы являются определяющими в механизме трения и изнашивания твердых тел в узлах трения любого типа. Эти процессы определяют характер и закономерности изнашивания металлических, полимерных и металлополимерных узлов трения независимо от условий нагружения и смазки. Следовательно, структурный анализ физико-химических процессов (деструкции, рекристаллизации, образования новых фаз в результате трибохимических реакций, фазовых переходов) при трении и изнашивании, анализ термодинамики этих процессов позволяют получить наиболее полную физическую картину изучаемого явления.

Также на данный момент требуют улучшения различные техпроцессы получения нанокомпозитов. Это введение наночастиц непосредственно в расплав термопласта, прессование и плавление диспергированных материалов наполнителя и основы, набухание полимера и нанонаполнителя в общем растворителе и последующей переработке композита из расплава, разложении нетермостабильных солей и других соединений металлов в полимерном расплаве. Хорошо зарекомендовало себя применение атриторов – устройств, совмещающих в себе измельчение и смешивание нескольких разнородных материалов. Является перспективным приготовление композиций методом сухого смешения во вращающемся электромагнитном поле посредством неравноосных ферромагнитных частиц [1]. Показал эффективность метод экструзионного компаундирования для получения нанокомпозитов полиамида с металлсодержащими соединениями с помощью одношнекового экструдера, снабженного статическим смесителем [8].

### **Список литературы**

1. Буря А. И. Разработка способа получения и исследование свойств армированных пластиков // Тр. V науч.-техн. конф. «Nove rieruntri modyfikacji i zastosowan tworzyw sztucznych». – Rydzyna, 1995. – С. 44-50.

2. Краснов А. П., Рашкован И. А., Афоничева О. В. и др. Трибохимические процессы и триботехнические свойства углеродопластиков со стекловолокном и стеклошарами на основе смеси полиамида и полиэтилена // Трение и износ. – 2003. – Т. 24. – С.654-660.
3. Машков Ю. К., Байбарацкая М. Ю., Григорьевский Б. В. Конструкционные пластмассы и полимерные композиционные материалы: Учеб. пособие. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2002. – 129 с.
4. Охлопкова А. А., Петрова П. Н., Гоголева О. В. Разработка полимерных нанокompозитов триботехнического назначения для нефтегазового оборудования // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 2009 г. – [http://www.ogbus.ru/authors/Okhlopkova/Okhlopkova\\_1.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/Okhlopkova/Okhlopkova_1.pdf)
5. Охлопкова А. А., Стручкова Т. С. Триботехнические материалы на основе политетрафторэтилена, модифицированного углеродными волокнами и шпинелями магния // Поликомтриб – 2009: Тезисы докладов международной научно-технической конференции. – Гомель, 2009. – 220 с.
6. Охлопкова А. А. и др., Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. LI, № 3. – <http://www.chem.msu.ru/rus/jvho/2008-3/147.pdf>
7. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. – Л.: Химия, 1978. – 232 с.
8. Хохлов А. Р., Кучанов С. И. Лекции по физической химии полимеров. – М.: Мир, 2000. – 192 с.

**Рецензенты:**

Агеев Олег Алексеевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры Таганрогского технологического института Южного федерального университета, г. Таганрог.

Иваночкин Павел Григорьевич, доктор технических наук, профессор кафедры Теоретической механики, Ростовский государственный университет путей сообщения, г. Ростов-на-Дону.