

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОШПИНЕЛИ МАГНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© 2020 Т.С. Стручкова, Я.А. Амвросьев

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Амосова, г. Якутск

Статья поступила в редакцию 03.04.2020

В работе исследовано влияние наношпинели магния на структуру и свойства политетрафторэтилена. Показано, что полученные материалы отличаются высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения при сохранении деформационно-прочностных характеристик. Исследована надмолекулярная структура композитов.

Ключевые слова: полимерные композиты, политетрафторэтилен, износостойкость, коэффициент трения, надмолекулярная структура.

DOI: 10.37313/1990-5378-2020-22-2-47-50

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко применяются в узлах трения приборов, аппаратов, техники и технологического оборудования. Подшипники из полимерных композитов обладают высокой работоспособностью в узлах, эксплуатируемых с ограниченной смазкой или её отсутствии, повышая надежность и долговечность узлов, удешевляя эксплуатацию и ремонт машин и механизмов [1].

Политетрафторэтилен (ПТФЭ), благодаря работоспособности в широком интервале температур при сохранении низких и стабильных значений коэффициента трения, а также способности обеспечивать при трении эффект трибохимической смазки, применяют для изготовления деталей ответственных узлов трения машин и техники, в частности, эксплуатируемых в условиях холодного климата [2].

В последнее время для придания необходимых свойств полимерному материалу направленно модифицируют его надмолекулярную структуру. В ряде работ показана эффективность использования в качестве модификаторов полимерной матрицы соединений различной химической природы, имеющих нанометровые размеры [3,4].

Модифицирование термопластичных полимеров нанонаполнителями улучшает эксплуатационные свойства за счет интенсификации процессов структурообразования в полимерной матрице под действием активной фазы наночастиц [5,6].

Целью работы является исследование влияния активированной шпинели магния на фи-

Стручкова Татьяна Семеновна, кандидат технических наук, доцент института естественных наук.

E-mail: sts_23@mail.ru

Амвросьев Яков Алексеевич, кандидат педагогических наук, доцент. E-mail: sts_23@mail.ru

зико-механические, триботехнические свойства и структуру нанокompозитов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), полученных в среде этанола.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследования являлись ПТФЭ (промышленный полимер Ф-4; ГОСТ 10007-80), а также наполнитель: шпинель магния (ШМ) и в качестве органического растворителя был использован этиловый спирт.

Для увеличения адгезии и структурирующей активности между ПТФЭ и наполнителями в работе использовали технологию предварительной механоактивации шпинели магния в планетарной мельнице АГО-2 в течение 2 минут.

Переработку ПТФЭ и композиций на его основе проводили по стандартной методике – ГОСТ 11262-80, которая включала дополнительную стадию смешения компонентов композита в среде этанола для более равномерного распределения наночастиц в полимерной матрице.

Триботехнические характеристики (коэффициент трения, скорость массового изнашивания ПКМ) определяли на машине трения СМЦ-2, по схеме «вал-втулка» (образец – втулка с внешним и внутренним диаметром 34 и 26 мм соответственно, высотой 22 мм, контртело – стальной вал из стали 45 с твердостью 45-50 HRC и шероховатостью $R_a = 0,06-0,07$ мкм, нагрузка – 67 и 131 Н, скорость скольжения – 0,39 и 0,5 м/с). Путь трения – 7 км.

Исследование структуры композитов проводили на растровом электронном микроскопе JSM-5400 LV «JEOL» с рентгеноспектральным микроанализатором при увеличении до 200 раз (токопроводящую пленку на поверхность образцов наносили вакуумным напылением золота, изображения получали на вторичных электро-

нах) и методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Для анализов методом МУРР порошковые образцы помещались в специальные плоскостенные кюветы с толщиной слоя образца около 1.0 мм и со стенками менее 0.1 мм. В качестве фонового МУРР измерялись рентгенограммы от пустых кювет. Для введения поправок на фоновое рассеяние измерялись коэффициенты поглощения образцами. Измерения рентгенограмм МУРР проводились в интервале углов $2\Theta = 0.17 \div 1.95^\circ$ ($h = 0.013 - 0.140 \text{ \AA}^{-1}$) при 22°C . В рентгенограммы МУРР были внесены поправки на поглощение рентгеновского излучения, коллимацию рентгеновского пучка и фоновое рассеяние.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, модуля упругости при растяжении и плотности композитов на основе ПТФЭ и наношпинели магния приведены в табл. 1.

Исследование плотности образцов гидростатическим методом показало, что при введении наночастиц шпинели магния в полимерную матрицу приводит к образованию более плотной упаковки. С увеличением содержания наполнителя, плотность материала повышается, что свидетельствует о формировании более плотноупакованной, упорядоченной структуры.

Известно [5], что оптимальным содержанием наноразмерных частиц шпинели магния в ПТФЭ является 1-5 мас. %, время активации 1-2 мин. Авторы объяснили этот факт эффектом межструктурного наполнения, когда частицы шпинели магния располагаются по границам надмолекулярных образований в местах дефектов. Оптимальное время механической активации наполнителя приводит к повышению его структурной

активности по отношению к полимерной матрице, вследствие увеличения удельной поверхности и поверхностной активности шпинели.

Введение ШМ в ПТФЭ (табл. 1) приводит к сохранению и улучшению деформационно-прочностных свойств композитов, что возможно, объясняется эффектом межструктурного наполнения по границам надмолекулярных образований полимерной матрицы. Располагаясь в межструктурных неупорядоченных пространствах, частицы наполнителя способствуют упорядочению аморфной области полимера, вызывая изменения плотности упаковки в этих участках макромолекулы полимера и способствуя усилению всей композиционной системы.

Скорость массового изнашивания при введении наношпинели магния в ПТФЭ повышается до 106 раз по сравнению с ненаполненным полимером. Значение коэффициента трения материалов практически остается на уровне исходного ПТФЭ (табл.1).

Для подтверждения взаимосвязи свойств с надмолекулярной структурой материала провели структурные исследования ПТФЭ и композитов на его основе (рис. 1) на растровом электронном микроскопе.

Как видно из рис. 1 а, надмолекулярная структура ПТФЭ характеризуется как ленточная. Введение механоактивированных частиц шпинели магния приводит к изменению надмолекулярной структуры полимерной матрицы.

В отличие от известных материалов, содержащих традиционные наполнители, структура ПКМ с нанонаполнителями характеризуется как более совершенная, мелкосферолитная, с высокой плотностью упаковки структурных элементов.

Введение активированных наночастиц с развитой удельной поверхностью обеспечило существенное изменение процессов кристаллизации, что привело к образованию различных надмолекулярных структурных элементов в ПТФЭ.

Таблица 1. Физико-механические характеристики ПКМ

ПКМ	ρ , г/см ³	ϵ_p , %	σ_p , МПа	E_p , МПа	$I \cdot 10^{-6}$, г/ч	f
ПТФЭ	2,16	300-320	20-22	440-450	106,5	0,20
ПТФЭ + 1 мас.% ШМ	2,22	340-350	21-23	470-475	7,7	0,17
ПТФЭ + 2 мас.% ШМ	2,27	360-370	23-25	480-490	3,1	0,13
ПТФЭ + 3 мас.% ШМ	2,27	335-345	21-23	470-480	3,0	0,14
ПТФЭ + 4 мас.% ШМ	2,30	310-320	19-21	500-510	1,9	0,17
ПТФЭ + 5 мас.% ШМ	2,32	300-310	21-23	540-550	1,0	0,18

Примечание: ρ – плотность; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; σ_p – предел прочности при растяжении; E_p – модуль упругости при растяжении; I – скорость массового изнашивания; f – коэффициент трения

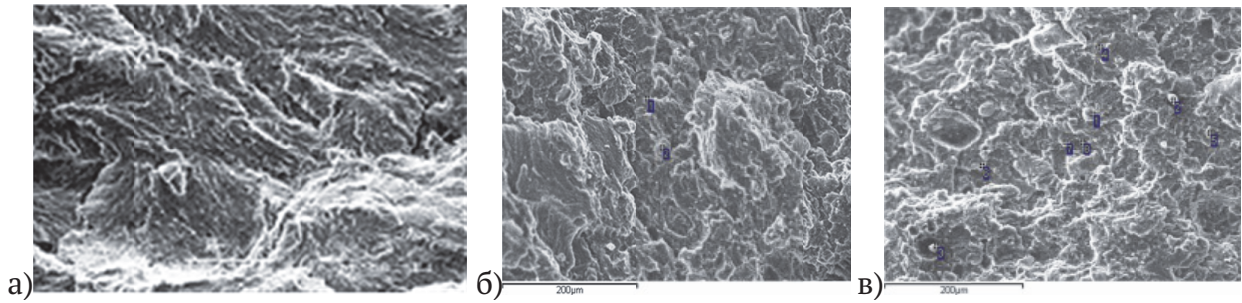


Рис. 1. Надмолекулярные структуры ПКМ на основе ПТФЭ, наполненного нанощпинелью магния в среде этанола:
а) исходный ПТФЭ (x200); б) ПТФЭ+3 мас.% ШМ (x200); в) ПТФЭ+5 мас.% ШМ (x200)

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния были изучены структура и взаимное распределение рассеивающих частиц нанометрового диапазона размеров в просвечиваемом слое шпинели магния, измерены интенсивность $I(h)$ рассеянного излучения в определенном угловом интервале значений шкалы h (Å^{-1}) (здесь $h = 4 \cdot \pi \cdot (\sin\theta) / \lambda$).

Из полученных экспериментальных данных МУРР от образцов после процедур аппаратной коррекции были вычислены значения функций распределений наночастиц (неоднородностей электронной плотности) по размерам ($D_v(R)$) в образцах (как решения обратных задач рассеяния) в виде гистограмм в % (значок v – означает, что распределение объемное или массовое), а также усредненные значения некоторых интегральных структурных и дисперсных харак-

теристик распределений наночастиц (табл. 2). Погрешности определения приведенных в табл. 2 структурных и дисперсных характеристик образцов составляют $10 \div 20$ %.

Показано, что средний размер частиц шпинели магния 2-4 нм и активная частица наполнителя может выступать в качестве центра кристаллизации, инициируя сферолиитообразование в полимере, вследствие этого скорость структурообразования увеличивается, уменьшаются размеры структурных элементов надмолекулярной структуры и последняя становится более упорядоченной и однородной, что подтверждено исследованием плотности композитов гидростатическим методом.

На рис. 2 приведены рентгенограммы МУРР, полученные от анализируемых образцов k1, k2

Таблица 2. Усредненные значения структурно-дисперсных характеристик наночастиц, полученные из данных метода МУРР от образцов

№ п/п	Образец	$l_m, \text{Å}$	$S, \text{Å}^2$	$V, \text{Å}^3$	$S/V, \text{м}^2/\text{см}^3$	$R, \text{Å}$	$R_g, \text{Å}$
1	шпинель магния (активированный)	63,3	53632	504269	1064	28,2	56,2
2	шпинель магния (неактивированный)	63,4	50080	472837	1059	28,3	52,4
3	ПТФЭ + 2мас.%ШМ	54,4	41073	308595	1331	22,5	46,3

Примечание: l_m – корреляционная длина; S – площадь поверхности; V – объем; S/V – удельная поверхность; R – радиус частиц в сферическом приближении; R_g – радиус инерции частиц

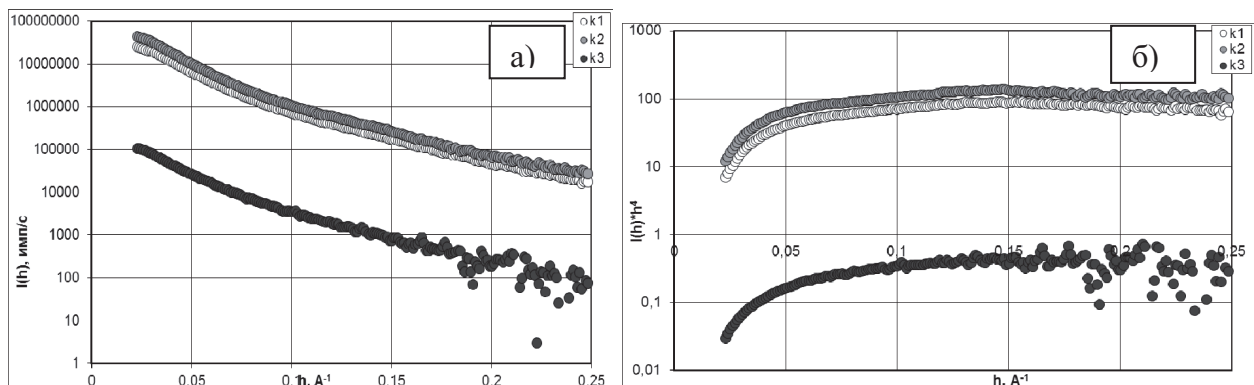


Рис. 2. Экспериментальные рентгенограммы МУРР (точки) в координатах $I(h), h$ (а) и $I(h) \cdot h^4, h$ (б)

и k_3 в координатах $I(h)$, h и $I(h) \cdot h^4$, h (здесь $I(h)$ – интенсивность рентгеновского рассеяния, $h = 4 \cdot \pi \cdot \sin(\Theta) / \lambda$; 2Θ – угол рассеяния, λ – длина волны излучения). В рентгенограммы далее были внесены поправки на поглощение рентгеновского излучения, а также внесены поправки на коллимацию рентгеновского пучка и на фоновое рассеяние.

Из этих рисунков можно сказать, что частицы сфероидальные, где соотношение осей не более чем 1:3 что согласуется с исследованиями надмолекулярной структуры.

Таким образом, проведено комплексное исследование свойств и структуры ПКМ на основе ПТФЭ и активированной шпинели магния. Выявлено влияние наноразмерной шпинели магния на процессы структурообразования и свойства материала. Показано, что активные наночастицы шпинели магния с развитой удельной поверхностью выступают в качестве центра кристаллизации и приводят к образованию упорядоченной надмолекулярной структуры полимерного композита с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машков Ю.К., Овчар З.Н., Суриков В.И., Калистратов Л.Ф. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. – М. Машиностроение, 2005
1. Проблемы трения и износа в условиях холодного климата / И.Н. Черский // Исследование триботехнических систем в условиях холодного климата: сб. научных трудов. – Якутск: изд. ЯФ СО АН СССР, 1985. – 120 с.
3. Белая книга по нанотехнологиям: Исследование в области наночастиц, наноструктур и нанокомпозитов в Российской Федерации (по материалам I Всеросс. совещания ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий).- М.: Изд-во ЛКИ, 2008.- 344 с.
4. Металлополимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение) / В.М. Бузник, А.П. Алхимов и др. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005.- 260 с.
5. Охлопкова А.А. Полимерные нанокомпозиты триботехнического назначения // Журнал структурной химии. 2004. Т.45. С.172-17
6. Стручкова Т.С. Разработка и исследование полимерных композиционных материалов на основе активации политетрафторэтилена и углеродных наполнителей. Дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01. – Комсомольск-на-Амуре, 2008. – 124 с.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF MAGNESIUM NANOSPINEL ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE

© 2020 T.S. Struchkova, Y.A. Amvrosiev

North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov, Yakutsk

The influence of nanoshpineli magnesium on the structure and properties of PTFE. Shown that these materials are characterized by high wear resistance and low friction coefficient while maintaining strain-strength characteristics. Investigated supramolecular structure of composites.

Key words: polymer composites, PTFE, the wear resistance, friction coefficient, supramolecular structure.

DOI: 10.37313/1990-5378-2020-22-2-47-50

Tatyana Struchkova, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Institute of Natural Sciences. E-mail: sts_23@mail.ru

Yakov Amvrosiev, Candidate of Pedagogical Sciences, Associate Professor. E-mail: sts_23@mail.ru