

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Северо-Восточный федеральный университет
имени М.К. Аммосова»

На правах рукописи



Тарасова Прасковья Николаевна

**РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПОДГРУППЫ
КАОЛИНИТА И ШПИНЕЛИ МАГНИЯ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических
и природных полимеров и композитов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Охлопкова А.А.

Якутск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| Введение..... | 4 |
| Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР | 10 |
| 1.1. Антифрикционные полимерные материалы..... | 10 |
| 1.2. Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена..... | 14 |
| 1.3. Полимер-силикатные нанокompозиты | 19 |
| 1.4. Алюмосиликаты подгруппы каолинита – перспективные модификаторы полимерных материалов..... | 28 |
| Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ | 35 |
| 2.1. Объекты исследования..... | 35 |
| 2.1.1. Полимерная матрица – политетрафторэтилен | 35 |
| 2.1.2. Алюмосиликаты подгруппы каолинита..... | 37 |
| 2.2. Технология переработки ПКМ на основе ПТФЭ..... | 40 |
| 2.3. Методы исследования | 43 |
| 2.3.1. Определение физико-механических характеристик ПКМ | 43 |
| 2.3.2. Определение триботехнических характеристик ПКМ..... | 44 |
| 2.3.3. Физико-химические методы исследования слоистых силикатов и ПКМ..... | 45 |
| 2.3.4. Структурные методы исследования ПКМ..... | 47 |
| 2.3.5. Термодинамические и теплофизические методы исследования ПКМ..... | 48 |
| Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПОДГРУППЫ КАОЛИНИТА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПКМ..... | 50 |
| 3.1. Исследование физико-химических свойств и структуры алюмосиликатов подгруппы каолинита | 50 |
| 3.2. Исследование физико-механических свойств ПКМ..... | 63 |

| | |
|--|-----|
| 3.3. Исследование термодинамических характеристик ПКМ..... | 71 |
| 3.4. Исследование структуры ПКМ методом рентгеноструктурного анализа..... | 74 |
| 3.5. Исследование надмолекулярной структуры ПКМ методом сканирующей электронной микроскопии | 79 |
| 3.6. Исследование физико-механических свойств ПКМ при пониженной температуре..... | 86 |
| Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПОДГРУППЫ КАОЛИНИТА НА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПКМ И СТРУКТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕНИЯ | 103 |
| 4.1. Исследование триботехнических характеристик ПКМ..... | 104 |
| 4.2. Исследование структуры поверхности трения ПКМ методом сканирующей электронной микроскопии | 113 |
| 4.3. Исследование структуры ПКМ методом ИК-спектроскопии..... | 125 |
| 4.4. Исследование структуры ПКМ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии | 137 |
| 4.5. Механизмы трибохимических превращений..... | 147 |
| 4.6. Сравнение с промышленными аналогами и внедрение разработанных композитов..... | 156 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 161 |
| Список сокращений и условных обозначений..... | 164 |
| Список литературы | 165 |
| Приложение 1 | 194 |
| Приложение 2 | 195 |

Введение

Актуальность работы. В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) все чаще заменяют металлы и сплавы в машиностроении, обеспечивая высокую надежность и долговечность деталей машин и механизмов. Перспектива применения полимерных материалов в узлах трения обусловлена рядом достоинств таких как меньшая масса, практически бесшумная работа, демпфирующая способность, а также в большинстве случаев работоспособность без применения смазки. Одним из наиболее предпочтительных полимеров для изготовления деталей трибосопряжений является политетрафторэтилен (ПТФЭ), обладающий уникальным сочетанием физико-механических, химических и триботехнических свойств: высокие прочностные характеристики, термо- и морозостойкость, химическая инертность и низкий коэффициент трения. Однако наряду с этим ПТФЭ характеризуется низкой износостойкостью, высокими хладотекучестью и коэффициентом температурного расширения. Одним из наиболее эффективных способов целенаправленного воздействия на структуру и свойства полимера является его наполнение различными соединениями, среди которых особый интерес представляют неорганические и минеральные наполнители. Разработка полимер-силикатных нанокомпозитов – одно из наиболее динамично развивающихся направлений современного материаловедения, которое обусловлено возможностью получения материалов с интеркалированной / эксфолиированной структурой. Среди минеральных наполнителей алюмосиликаты подгруппы каолинита представляют интерес благодаря совокупности их структурно-химических и морфологических особенностей, включая развитую удельную поверхность, высокую степень диспергируемости в полимере, термическую и химическую стабильность, эффект самосмазывания и доступность. Применение метода комбинированного наполнения, в частности, совместное введение глинистых минералов и наноразмерных неорганических частиц, позволяет достигнуть комплекса служебных характеристик: износостойкости, прочности, жесткости

и т. д., которые трудно или невозможно получить при использовании одного вида наполнителя. В связи с этим разработка полимерных композиционных материалов на основе ПТФЭ и алюмосиликатов подгруппы каолинита в сочетании с синтетической шпинелью магния представляет большой научный и практический интерес.

Степень разработанности темы. Исследования, посвященные разработкам ПКМ на основе ПТФЭ, проводились ведущими учеными еще в XX в. Значительное число работ посвящено модификации ПТФЭ путем введения наполнителей, что обусловлено необходимостью придания материалу комплекса заданных эксплуатационных характеристик (Ю.К. Машков, В.М. Бузник, А.В. Виноградов, А.А. Охлопкова, Н.А. Адаменко, О.В. Кропотин и др.). Вместе с тем в последние десятилетия активно развиваются исследования, направленные на создание ПКМ на основе полиолефинов, полиамидов, полиимидов и др. полимеров, армированных минеральными и синтетическими силикатами. Тем не менее, несмотря на многообразие научных трудов в данной области, ограниченное количество исследований посвящено разработке ПКМ на основе ПТФЭ со слоистыми силикатами, в том числе, алюмосиликатами каолиновой подгруппы, что связано с трудностью обеспечения адгезионного взаимодействия между неполярным ПТФЭ и гидрофильными силикатами. В данной работе в качестве модификатора, помимо алюмосиликатных наполнителей (каолинита и галлуазита), применялась синтетическая шпинель магния. В серии трудов А.А. Охлопковой, С.А. Слепцовой и Л.С. Пинчука было изучено влияние ультрадисперсных керамик, в том числе шпинели магния, на свойства ПТФЭ. Авторами было установлено значительное повышение износостойкости материала. Таким образом, комплексное исследование влияния различных типов наполнителей, их морфологических особенностей, концентрации, а также взаимодействия компонентов на процессы формирования надмолекулярной структуры, физико-механические и триботехнические свойства ПКМ обладает высокой научной и практической значимостью.

Цель работы – комплексное исследование влияния алюмосиликатов подгруппы каолинита (каолинита и галлуазита) и шпинели магния на структуру, физико-механические и триботехнические характеристики ПТФЭ и создание на их основе композиционных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи:**

1. Исследование физико-механических характеристик композитов на основе ПТФЭ, модифицированных алюмосиликатами с различной морфологией частиц и шпинелью магния, в разных температурных режимах.

2. Исследование физико-химических особенностей формирования структуры композитов на основе ПТФЭ, модифицированных алюмосиликатами подгруппы каолинита и шпинелью магния.

3. Исследование триботехнических характеристик и установление закономерностей изнашивания композитов на основе ПТФЭ, алюмосиликатов подгруппы каолинита и шпинели магния.

4. Разработка новых составов композитов на основе ПТФЭ, содержащих алюмосиликаты подгруппы каолинита и шпинель магния, герметизирующего и антифрикционного назначений.

Научная новизна.

1. Исследованы процессы формирования структуры композитов на основе ПТФЭ в зависимости от концентрации и морфологии частиц алюмосиликатов (каолинит – пластинчатая, галлуазит – трубчатая). Впервые, на примере ПКМ на основе ПТФЭ и каолинита показана возможность формирования композитов с эксфолиированной структурой, обладающих высокой износостойкостью и оптимальными физико-механическими свойствами.

2. Выявлены закономерности изнашивания ПТФЭ, модифицированного алюмосиликатами и шпинелью магния, в зависимости от содержания наполнителей и морфологии алюмосиликатов. Установлено, что использование алюмосиликата с пластинчатой морфологией (каолинита)

обеспечивает формирование материала с улучшенными триботехническими характеристиками. Установлены механизмы изнашивания ПКМ, базирующиеся на образовании защитного слоя вторичной структуры из продуктов трибохимической деструкции ПКМ, состав и структура которой определяются содержанием и типом алюмосиликатного наполнителя.

3. Предложены механизмы трибохимических реакций, включающие процессы окисления с образованием солей перфторкарбоновых кислот, оксидов металлов и фторирования с образованием фторидов металлов, в зависимости от содержания и типа наполнителя. Образующиеся продукты трибохимических превращений являются ингибиторами изнашивания и обеспечивают формирование устойчивого, самоорганизующегося износостойкого трибослоя, повышающего ресурс работы ПКМ в условиях сухого трения.

Практическая и теоретическая значимость полученных результатов. В работе разработаны и оптимизированы составы полимерных композиционных материалов на основе ПТФЭ, алюмосиликатов каолиновой подгруппы и магниевой шпинели, обеспечивающие повышенную износостойкость. Полученные композиции предназначены для изготовления уплотнительных и герметизирующих деталей гидравлических систем, сохраняющих работоспособность в широком температурном диапазоне. По предложенным технологиям и рецептурам получен патент РФ №2699109. Разработанные материалы внедрены в качестве уплотнительных колец для редуктора газового баллона ООО «МИП Графен» (г. Якутск) и резьбового соединения на краны газового адсорбера АО «Сахатранснефтегаз» (г. Якутск).

Методология и методы исследования. Исследования проводили с использованием современных физико-химических методов и оборудования (атомно-абсорбционная спектроскопия, анализатор газовой сорбции, лазерный анализатор частиц, рентгеноструктурный анализ, дифференциально сканирующая калориметрия, термомеханический анализ, сканирующая

электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, энергодисперсионная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия), применены стандартизированные методы определения свойств полимерных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Влияние алюмосиликатов подгруппы каолинита с различной морфологией частиц на физико-механические, триботехнические свойства полимерных композиционных материалов на основе ПТФЭ.

2. Закономерности структурообразования в полимерных композиционных материалах при введении комбинированных наполнителей (алюмосиликат + шпинель магния) в зависимости от морфологии и концентрации.

3. Закономерности изнашивания ПКМ на основе ПТФЭ и комбинированных наполнителей – алюмосиликат + шпинель магния, зависящие от морфологии частиц, химической природы, концентрации алюмосиликата и заключающиеся в трибохимическом формировании износостойкого защитного поверхностного слоя.

4. Новые составы композиционных материалов на основе ПТФЭ с комбинацией двух модификаторов (алюмосиликата – каолинита/галлуазита и шпинели магния), характеризующиеся повышенной износостойкостью.

Достоверность результатов подтверждается их воспроизводимостью и взаимной дополняемостью статистически обработанных результатов, полученных с использованием современного оборудования и стандартных методов. Полученные результаты исследования сопоставимы и не противоречат данным других авторов по теме исследования.

Работа **соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов:** п. 2, 3, 6.

Апробация работы. Результаты исследований и основные положения работы докладывались на Всеросс. научно-практич. конф. «Материалы XXI» (г. Нерюнгри, 2020); Всеросс. научно-практич. конф. «Полимерные и композиционные материалы в условиях Севера» (г. Якутск, 2021);

Международ. конф. «Новые материалы и технологии в условиях Арктики» (г. Якутск, 2022); XXIV Международ. научно-практич. конф. «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2023); Международ. симпозиуме «Химия и химическое образование» (г. Владивосток, 2024); Международ. научно-практич. конф. «Новые полимерные композиционные материалы» (г. Нальчик, 2024); XXVI Международ. научно-практич. конф. «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2025); Всеросс. научной конф. «Функциональные материалы: Синтез, Свойства. Применение» (г. Санкт-Петербург, 2025).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 15 публикациях, в том числе, 4 статья в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 2 статья в журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus, 1 патенте РФ, 8 тезисах и докладах в сборниках материалов конференций.

Личный вклад автора состоит в сборе и анализе данных по теме исследования, участии в формулировке цели и задач работы, постановке экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, оформлении в виде научных публикаций и диссертации.

Связь работы с научными программами. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственных заданий (FSGR-2020-0017, FSRG-2021-0016, FSRG-2023-0026, FSRG-2024-0004).

Структура научно-квалификационной работы. Работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка использованной литературы из 256 источников. Объем работы составляет 195 страниц, включая 88 рисунков, 32 таблицы и 2 приложений.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Антифрикционные полимерные материалы

В конструкциях современных машин и механизмов предусмотрены десятки, сотни и даже тысячи уплотнительных элементов, от надежности и работоспособности которых в значительной степени определяют общую надежность функционирования всей системы. Уплотнительные материалы, из которых изготавливаются наиболее важные детали уплотнений – кольца, манжеты, сальники и др., большей частью представляют собой различные марки резин (эластомеров); реже и в малоответственных местах применяются кожа, войлок, асбест, паронит и др. Однако не во всех случаях эластомерные материалы отвечают предъявляемым к ним требованиям, в особенности, когда уплотнение должно работать в агрессивных средах, в области высоких и низких температур, обладать хорошими антифрикционными характеристиками и повышенной износостойкостью [1].

К традиционным антифрикционным материалам относятся также металлы: алюминиевые сплавы, бронза, баббит и др. Однако использование этих материалов в узлах трения требует обязательного использования смазочных веществ, что существенно усложняет процесс эксплуатации и технического обслуживания деталей [2,3]. Также существуют антифрикционные монокристаллические керамики и керамоматричные композиты, обладающие высокой термостойкостью, стойкостью к агрессивным средам и абразивному износу. Единственным недостатком керамоматричных материалов является сложность и длительность процесса их переработки [4,5]. В последние десятилетия все более широкое применение находят полимерные материалы.

Антифрикционный полимерный материал – это материал, обладающий низким коэффициентом трения или самосмазывающими свойствами. Предназначен для деталей, функционирующих в условиях трения, скольжения (подшипники, втулки, направляющие, вкладыши) [6]. Преимущества

использования полимерных материалов в данной области определяются следующими ключевыми характеристиками:

- 1) способность проявлять значительные упругие деформации, затрудняющие образование адгезионных узлов сцепления в процессе трения;
- 2) невысокие (низкие) значения коэффициента трения позволяют полимерам функционировать в полимер-полимерных и металлополимерных узлах трения без применения смазки;
- 3) возможность регулировать свойства (механические, адгезионные характеристики) путем введения в полимер твердых и жидких компонентов;
- 4) устойчивость к действию абразивных частиц, которые способны упруго внедряться в полимерный материал или поглощаться его поверхностью, а также истирать контртело;
- 5) стабильность при контакте с агрессивными средами;
- 6) практически бесшумная работа обеспечивается способностью материала демпфировать вибрации в узлах трения [7].

В дополнение к отмеченным преимуществам, антифрикционные полимерные материалы характеризуются рядом эксплуатационных ограничений, к числу которых относятся: пониженная теплопроводность, повышенные значения коэффициента линейного термического расширения, невысокая поверхностная твердость, а также склонность к накоплению электростатического заряда в условиях фрикционного контакта. К тому же полимерные материалы чувствительны к локальным температурам, возникающим в процессе изнашивания и приводящим к термодеструкции с образованием вторичных структур на поверхности трения. Формирование вторичных структур в свою очередь может иметь как положительный, так и отрицательный эффект в зависимости от природы самого полимера. Поэтому правильный выбор полимерной матрицы и компонентов для определенных условий эксплуатации позволяет минимизировать недостатки в триботехнике [4,8].

Основу традиционных триботехнических полимеров составляют фторполимеры, полиолефины, полиамиды, поликарбонаты, полиоксиметилен и полифениленоксид и т. д. [9]. Наибольшее распространение среди этих материалов получил политетрафторэтилен, способный функционировать в условиях сухого трения и контакта с агрессивными средами. Однако, несмотря на рекордно низкий коэффициент трения, широкому внедрению ПТФЭ препятствует его низкая износостойкость [10]. Для создания антифрикционных композиционных материалов на основе ПТФЭ используют следующие наполнители: дисульфид молибдена [11], графит [12], кокс [13], стекло- [14] и углеволокно [15] и т. д. Среди термопластичных полимеров особое место в триботехнике занимает полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), характеризующийся повышенной износостойкостью, широким спектром рабочих температур (от -60 до 260 °С), низкими значениями коэффициента трения (по стали $\sim 0,30-0,40$) и теплопроводности. Основным ограничивающим фактором ПЭЭК в качестве антифрикционного материала является его высокая стоимость [4]. Также часто уплотнительные элементы изготавливаются из полиамида (ПА), который обладает повышенной износостойкостью и низким коэффициентом трения при смазке маслом (по стали $\sim 0,05-0,10$) [16]. Однако в условиях сухого трения (в отсутствие смазочных материалов) для ПА характерны повышенные значения коэффициента трения, при этом его применение дополнительно ограничивается относительно низкой теплопроводностью, недостаточной несущей способностью и невысокой стойкостью к воздействию масел и влаги [17]. Благодаря сочетанию низкого коэффициента трения, повышенной абразивной стойкости, ударной вязкости и химической инертности по отношению к агрессивным средам сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) наряду с другими полимерами представляет существенный интерес для различных секторов промышленности. Совокупность свойств открывает возможность его применения, в том числе в конструкциях уплотнительных устройств [18,19]. Однако в динамических и высоконагруженных узлах

применение СВМПЭ ограничено вследствие его низкой эластичности, выраженной ползучести под нагрузкой и невысокой теплостойкостью [20].

Также к антифрикционным материалам относятся ленточные (слоистые) материалы, представляющие собой материалы сложной структуры и содержащие твердую основу, переходный и антифрикционный слой. Наибольшее распространение получили металлофторопластовые материалы и подшипниковые изделия на их основе. Металлофторопластовые ленточные материалы обладают следующими преимуществами, обеспечивающими их востребованность в триботехнике: широкий диапазон рабочих температур без применения смазки от -200 до $+280^{\circ}\text{C}$; низкие значения коэффициента трения (0,02-0,25); высокая прочность в сочетании с теплопроводностью; устойчивость к воздействию большинства промышленных газов и жидкостей (включая масла и растворителей). Металлофторопластовые подшипники нашли широкое применение в авиационной промышленности, ткацких и швейных устройствах, в автомобилях, в подшипниках погружных электродвигателей и т. д. [21].

Таким образом, проведенный анализ позволяет заключить, что полимерные композиционные материалы относятся к числу наиболее востребованных и применяемых материалов в триботехнике. Данное обстоятельство определяется совокупностью их эксплуатационных характеристик, а именно: низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью, химической инертностью, а также возможностью функционировать в широком диапазоне температур и нагрузок в режиме сухого трения без использования смазки. В частности, разработки в области создания композиционных материалов на основе ПТФЭ путем целенаправленной модификации его физико-механических и триботехнических свойств открывают новые возможности для создания высокопроизводительных уплотнительных материалов, способных надежно эксплуатироваться в экстремальных условиях, таких как криогенные температуры, высокие давления и агрессивные химические среды [22].

1.2. Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена

Благодаря сочетанию высокой термо- и морозостойкости, химической и биологической инертности, низкого коэффициента трения, стойкости к агрессивным средам и выраженных диэлектрических характеристик фторполимеры находят широкое применение в атомной, химической, авиационной и космической отраслях, а также в машиностроении, строительстве, энергетике и медицине. Используются при изготовлении уплотнений, футеровок, изоляционных деталей, а также медицинских имплантатов и других специализированных изделий [23,24].

Политетрафторэтилен – уникальный антифрикционный материал, применяемый в условиях сухого трения, который отличается высокой стойкостью к удару, к действию растворителей и химически активных сред [25]. Его чаще используют с наполнителями (стекловолокно, асбест, бронза, графит, дисульфид молибдена), поскольку сам полимер обладает повышенной хладотекучестью, низкой износостойкостью, а также малой теплопроводностью [7]. В зависимости от среднего размера частиц выпускается несколько марок: Ф-4, Ф-4ПН-90, Ф-4ПН-40, Ф-4ПН-20. Основные характеристики марок представлены в таблице 1. Получают ПТФЭ путем полимеризации тетрафторэтилена. А изделия перерабатываются способом холодного прессования с последующим спеканием при температуре 375°C [26].

Таблица 1 – Характеристики марок Ф-4

| Показатель | Ф-4 | Ф-4ПН-90 | Ф-4ПН-40 | Ф-4ПН-20 |
|--|-----------|----------|----------|----------|
| Массовая доля влаги, % | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Плотность, г/см ³ | 2,18-2,21 | 2,19 | 2,19 | 2,19 |
| Прочность при растяжении, МПа | 26-15 | 25 | 25 | 25 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 350 | 350 | 350 | 350 |
| Электрическая прочность, кВ/мм | 50-60 | - | 60 | 60 |
| Средний размер частиц, мкм | 100-180 | 46-135 | 21-45 | 6-20 |

На сегодня в России наиболее распространенными фторопластовыми композитами являются марки Ф4К20, содержащий 20% кокса, и его модифицированная версия с 5% дисульфидом молибдена Ф4К15М5. Данные композиты, обладающие достаточно удовлетворительными механическими и триботехническими характеристиками (таблица 2), применяются в машинах среднего режима нагрузок. Ф4К15М5 имеет износостойкость в 1000 раз выше износостойкости ненаполненного ПТФЭ и в 1,6 раз выше, чем у Ф4К20, а также обладает более низким коэффициентом трения. Однако, следует отметить, что данные композиты способны оказывать абразивное воздействие на контртело, приводя к его изнашиванию [27].

Таблица 2 – Физико-механические и теплофизические характеристики фторопласта-4 и композиций на его основе

| Наименование показателей | Ф-4 | Ф4К20 | Ф4К15М5 | Ф4УВ15 | Ф4С15 |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Плотность, кг/м ³ | 2120-2200 | 2050-2170 | 2100-2180 | 1900-2000 | 2170-2210 |
| Разрушающее напряжение при растяжении, МПа | 19,6 | 12,7 | 15,2 | 15-18 | 13,7 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 350 | 120 | 150 | 60 | 300 |
| Модуль упругости при сжатии, МПа | 686,5 | 805 | 800 | - | 520 |
| Модуль упругости при растяжении, МПа | 410 | 1500 | - | - | 480 |
| Деформация под нагрузкой 10, % | 6,6 | 2,9-3,0 | 3,6 | - | 3,5 |
| Напряжение при 10% деформации, МПа | - | 21,5 | 20 | - | 19,5-20,5 |
| Коэффициент теплопроводности, Вт/(МК) | 0,25 | 0,23 | 0,29 | - | 0,25 |
| Удельная теплоемкость, Дж/(кг*К) | 1,04 | 0,71 | - | - | 0,9 |
| Коэффициент линейного расширения, 10 ⁻⁵ °С ⁻¹ , от -60 до +20°С | 18-25 | 8-11 | - | - | 4,5-12,5 |
| Относительная износостойкость | 1 | 625 | 1000 | 2000 | 250 |
| Коэффициент трения по стали | 0,04 | 0,14-0,30 | 0,30-0,39 | 0,2 | 0,15-0,3 |

С 80-ых годов прошлого века выпускаются композиты, наполненные углеродными волокнами: Флубон-15 (Ф4УВ15) и Флубон-20 (Ф4УВ20). При введении углеродных волокон повышаются антифрикционные свойства ПТФЭ (таблица 3), чем при введении стекловолокон. Флубон-15 и Флубон-20 используются для изготовления подшипников скольжения и качения, уплотнительных колец, подвижных опор и др. материалов узлов трения [27].

Таблица 3 – Сравнительные характеристики фторопластов Флубон

| Наименование показателей | Ф-4 | Флубон-15 | Флубон-20 |
|--|------------|--------------|-----------|
| | ГОСТ 10007 | ТУ 301-05-16 | |
| Плотность, кг/м ³ | 2120-2200 | 1900-2000 | 2120-2130 |
| Модуль упругости при растяжении, МПа | 410 | - | 1290 |
| Прочность при растяжении, МПа | 15-35 | 15-18 | 18-26 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 250-500 | 60 | 130 |
| Разрушающее напряжение при сжатии, МПа | 11,8 | - | 30-34 |
| Твердость по Бринеллю, МПа | 298,4-39,2 | - | 50 |
| Температурный коэффициент линейного расширения, 10 ⁻⁵ , °С ⁻¹ (для -10...+100°С) | 8-25 | - | 6,6 |
| Коэффициент теплопроводности, Вт/ (м·К) | 0,25 | - | 0,5 |
| Относительная износостойкость | 1 | 1500 | 2000 |
| Коэффициент трения по стали | 0,04 | 0,2 | 0,2 |

В Белоруссии с конца 1990-ых годов выпускаются фторопласты: Флувис-10, Флувис-20, Флувис-30, представляющие собой композиционные материалы на основе ПТФЭ и модифицированных углеродных волокон (10, 20 и 30%), и Суперфлувис, имеющий в своем составе плазменно-модифицированные углеродные волокна. Предварительная обработка углеродных волокон плазменно-химическим методом способствует получению более цельных композитов, уменьшению микротрещин на границе полимер-наполнитель, концентраторов напряжений при механическом

воздействии. Данные фторопласты отличаются уникальной химической стойкостью, высокой термостойкостью, низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью. Материалы Флувис предназначены для уплотнений и узлов опор сухого трения. В первую очередь применяются в производстве уплотнительных колец и манжет для бесшмазочных компрессоров, детандеров сухого хода, насосов, а также торцевых опор и уплотнений. Помимо этого, используются в качестве подшипников и опор скольжения поршней и валов, сепараторов, подпятников и др. деталей. Применение Вако-флувис ориентировано для работы в осушенных газах и вакууме [27]. В таблице 4 представлены основные характеристики фторопластов Флувис.

Таблица 4 – Сравнительные характеристики фторопластов Флувис

| Наименование показателей | Ф-4 | Флувис 10 | Флувис 20 | Флувис 30 | Супер-флувис | Вако-флувис 15 | Вако-флувис 20 |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------|----------------|----------------|
| Плотность, кг/м ³ | 2120-2200 | 1980 | 1950-1980 | 1920 | 2000-2010 | 2050 | 2000-2010 |
| Напряжение при 10% деформации сжатия, МПа | - | - | 27-30 | - | 35-36 | - | 30-32 |
| Прочность при растяжении, МПа | 14-33 | 20 | 17-25 | 14 | 24-30 | 23 | 20-24 |
| Модуль упругости при сжатии, МПа | 686,5 | - | 260-280 | - | 1103-1220 | - | 500-560 |
| Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К) | 0,25 | - | 0,25-0,44 | - | 0,30-0,60 | - | - |
| Температурный коэффициент линейного расширения, $\times 10^{-5}$, °С ⁻¹ (для +30...+250°С) | 8-25 | - | 11-12 | - | 9-10 | - | 14,3 |
| Твердость по Бринеллю, МПа | 29,4-39,2 | 35 | 50 | 55 | 75 | 62-68 | 62-68 |
| Коэффициент трения | 0,04 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| Относительная износостойкость | 1 | <1500 | 1500 | >1500 | 4000 | 1500 | >1500 |

Введение наполнителей в ПТФЭ, как правило, сопровождается изменением комплекса его свойств: повышение износостойкости, твердости, прочности на сжатие и модуля упругости, а также снижение ползучести (хладотекучности). Однако наряду с этим может наблюдаться снижение прочностных характеристик при растяжении и изгибе, а также ударной вязкости и эластичности. Например, введение дисперсных наполнителей может значительно повысить износостойкость (1000 и более раз), однако каждый объемный процент наполнителя снижает прочность на растяжение на 0,5-0,7 МПа [27-29].

Таблица 5 – Свойства композитов на основе ПТФЭ в зависимости от содержания наполнения

| 3–10 об. % | 10–20 об. % | 20–35 об. % |
|--|---|---|
| Незначительное повышение износостойкости при сохранении высоких прочностных характеристик сопротивлению изгибу и разрыву | Высокие значения износостойкости для невысоких скоростей и нагрузок | Наибольшая износостойкость и стойкость к деформациям при высоких скоростях и нагрузках, жесткость не позволяет поддерживать герметичность, что снижает ресурс работы узла |

Добавление в ПТФЭ волокнистых (угле-, стекловолокон) наполнителей, а также полимерных, приводит к повышению жесткости, снижению относительной деформации при сохранении низких значений коэффициента трения. Специальные технологические приемы при получении углеродных волокон и особая обработка позволяют получать композиционные материалы с самыми высокими эксплуатационными характеристиками. Стекловолоконно широко используют для упрочнения материала, снижения интенсивности износа, улучшения теплопроводности. Поскольку композиционные материалы со стекловолокном отличаются повышенным абразивным действием на контртело, для снижения его изнашивания добавляют модифицирующие добавки со слоистой структурой, такие, как дисульфид молибдена или нитрид бора. Также известно, что относительно высокими

показателями обладают полимерные композиты с базальтовыми волокнами, но данные материалы являются малоизученными и требуют дальнейшего изучения [30-31].

Разработке и исследованию полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена, модифицированными путем введения различных соединений (включая дисперсные неорганические наполнители), посвящены работы многих российских ученых. Наибольший вклад в создание и исследование дисперсно-наполненных ПТФЭ-композитов внесли ученые: В.М. Бузник, Ю.К. Машков, А.В. Виноградов, О.А. Адрианова, А.А. Охлопкова, П.Н. Гракович, С.А. Хатипов, Г.С. Баронин и др.

1.3. Полимер-силикатные нанокompозиты

Впервые полимер-силикатный нанокompозит был получен японскими учеными А. Okada и А. Usuki в конце прошлого столетия [33-36]. Данный нанокompозит был получен путем синтеза полиамида 6 (ПА6) при добавлении небольшого количества слоистого силиката – монтмориллонита. Начиная с этого времени, полимер-силикатные нанокompозиты привлекают значительный интерес для рынка полимерных материалов и заложили основу для развития направления в области синтеза и исследования композиционных материалов [37].

Характерной особенностью наполнителей, применяемых для создания нанокompозитов, является их слоистая структура: толщина отдельных пластин обычно находится в интервале от 0,7 до 2,5 нм. Перечень слоистых материалов, обладающих функциональной пригодностью для использования в составе полимерных нанокompозитов, приведен в таблице 6.

Таблица 6 – Слоистые материалы, потенциально пригодные для применения в полимерных нанокompозитах

| | |
|---------------------------------|--|
| Смектитовые глины | Монтмориллонит, бентонит, нонтронит, бейделлит, волконскоит, гекторит, сапонит, сепиолит, стевенсит, сауконит, собокит, свинфордит, кенияит |
| Синтетические глины | Гекторит |
| Слоистые кремниевые кислоты | Канемит, макатит, октосиликат, магадиит, кенияит, слоистые органосиликаты |
| Другие глины | Слюды, вермикулит, иллит, ледикит, трубчатый аттапульгит и др. |
| Минеральные слоистые гидроксиды | Брусит, гиббсит |
| Слоистые двойные гидроксиды | $Mg_6Al_3 \cdot 4(OH)_{18} \cdot 8(CO_3)_{1.7} \cdot H_2O$; $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot nH_2O$ |
| Слоистые алюмино-фосфаты | Берлинит, вантасселит |
| M+4 фосфаты или фосфонаты | $M^{+4}=Ti, Zr$ или Sn ; например, α -форма: $Zr(HPO_4) \cdot 2H_2O$; γ -форма: $ZrPO_4O_2P(OH)_2 \cdot 2H_2O$; λ -форма; $ZrPO_4XY$ (X и Y анионные или нейтральные лиганды) и т.д. |
| Хлориды | $FeCl_3, FeOCl, CdI_2, CdCl_2$ |
| Халькогениды | $TiS_2, MoS_2, MoS_3, (PbS)_{1.18}(TiS_2)_2$ |
| Цианиды | $Ni(CN)_2$ |
| Оксиды | $H_2Si_2O_5, V_6O_{13}, HTiNbO_5, Cr_{0.5}V_{0.5}S_2, W_{0.2}V_{2.8}O_7, Cr_3O_8, MoO_3(OH)_2, V_2O_5, VOPO_{4.2} \cdot H_2O, CaPO_4CH_3 \cdot H_2O, MnHAsO_4 \cdot H_2O, Ag_6Mo_{10}O_{33}$ и т.д. |
| Другие | Графит, оксид графита, нитрид бора (BN) и т.д. |

К числу наполнителей, наиболее часто применяемых для создания нанокompозитов, относят слоистые силикаты. Отличительными особенностями слоистых силикатов выступает, во-первых, способность к расслаиванию в полимерной матрице вплоть до образования отдельных нанослоев, а во-вторых, возможность целенаправленного регулирования их химической активности путем реакций ионного обмена с органическими и неорганическими катионами [37]. Основой структуры слоистых силикатов служат сетки кремнекислородных тетраэдров, соединенных в кольца гексагональной конфигурации. Сетки располагаются параллельно друг относительно друга и чередуются со слоями октаэдров. Основные

структурные типы слоистых силикатов различаются сочетанием октаэдрических (бруситовых) и тетраэдрических слоев, а также наполнением межпакетного пространства (рисунок 1). Выделяют два типа пакетов – двухслойный 1:1 несимметричный и трехслойный 2:1 симметричный [40-42].

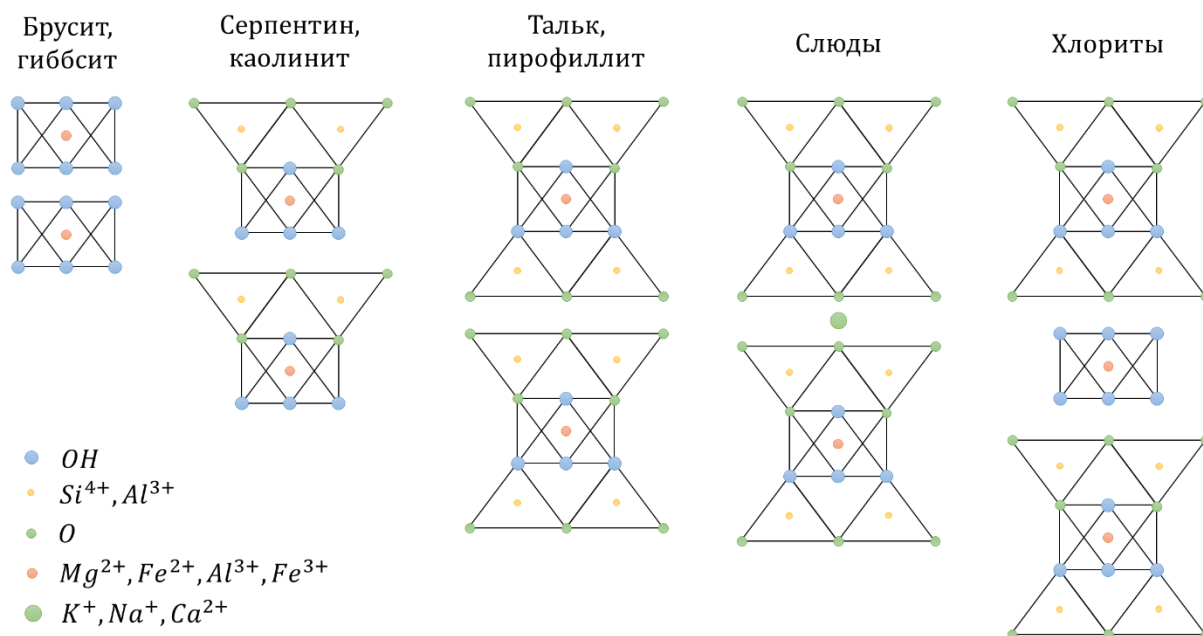


Рисунок 1 – Структура слоистых силикатов

В пакете 2:1 за счет замены Si^{4+} на Al^{3+} пакет может приобретать заряд и в структуру будет входить слой катионов компенсаторов. В слюдах роль таких катионов играет K^+ (Na^+ , Ca^{2+}), в хлоритах – комплексный катион [43].

Микроструктура композиционных материалов, образующихся в результате взаимодействия между фазами полимерной матрицы и неорганического дисперсного наполнителя, теоретически классифицируется как фазоворазделенные, интеркалированные и эксфолиированные, как показано на рисунке 2. Эксфолиированная микроструктура возникает, когда пластинки наполнителя полностью расслаиваются до нанометрового состояния и находятся друг относительно друга, так что периодичность такого расположения пластинок теряется. Это происходит, когда электростатические силы взаимодействия между пластинками полностью преодолеваются полимерными цепями в композитах. А в случае, когда периодичность

расположения пластинок не теряется при расслаивании до нанометрового состояния образуется интеркалированная структура [37,44,45].

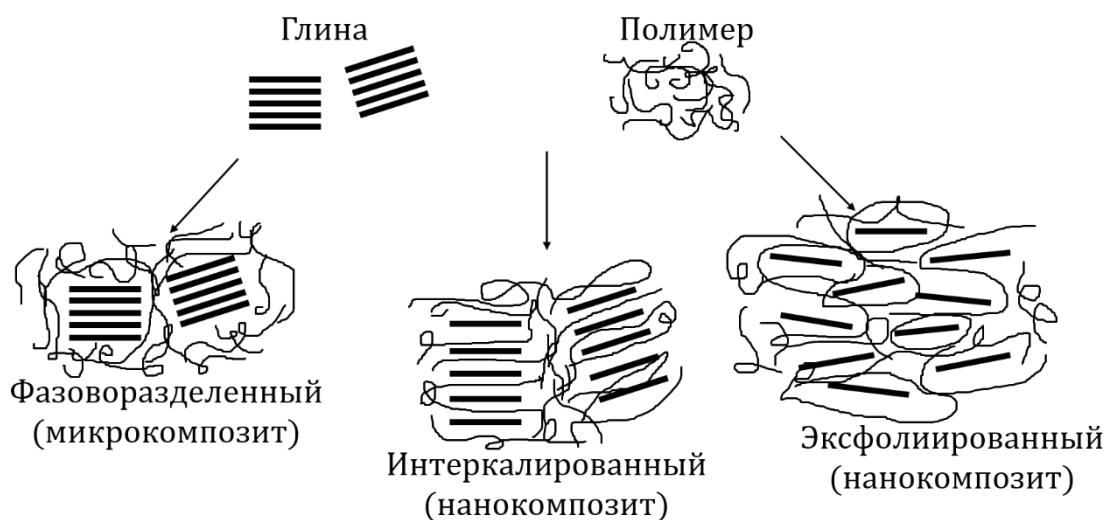


Рисунок 2 – Варианты структуры полимер глинистых композитов

Наиболее часто используемыми методами исследования микроструктуры нанокомпозитов являются просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгеноструктурный анализ (РСА). РСА позволяет количественно оценить степень увеличения расстояния между базальными плоскостями наполнителя после модификации поверхности, а также после создания композита [46].

В материаловедении существует несколько методологических подходов к получению нанокомпозитов, среди которых выделяют темплатный синтез, интеркаляцию полимера или преполимера из раствора, интеркаляционную полимеризацию, а также интеркаляцию в расплаве [47]. Темплатный синтез, однако, не получил широкого практического распространения, что обусловлено необходимостью применения высокотемпературных режимов, оказывающих деструктивное воздействие на полимерные матрицы [48]. В случае интеркаляции полимера или преполимера из жидкой фазы органически модифицированный слоистый силикат вводят в растворитель, способный одновременно растворять и сам полимер. Следует отметить, что слоистые силикаты, характеризующиеся относительно слабыми межслоевыми

взаимодействиями, проявляют склонность к эффективной диспергации в ряде органических растворителей, что создает благоприятные предпосылки для реализации данного способа. Затем полимер адсорбируется на отслоившихся листах, и когда растворитель растворяется (или выпадает в осадок) листы снова собираются, захватывая макромолекулы между собой, образуя упорядоченную многослойную структуру. Схема процесса продемонстрирована в рисунке 3 [44].

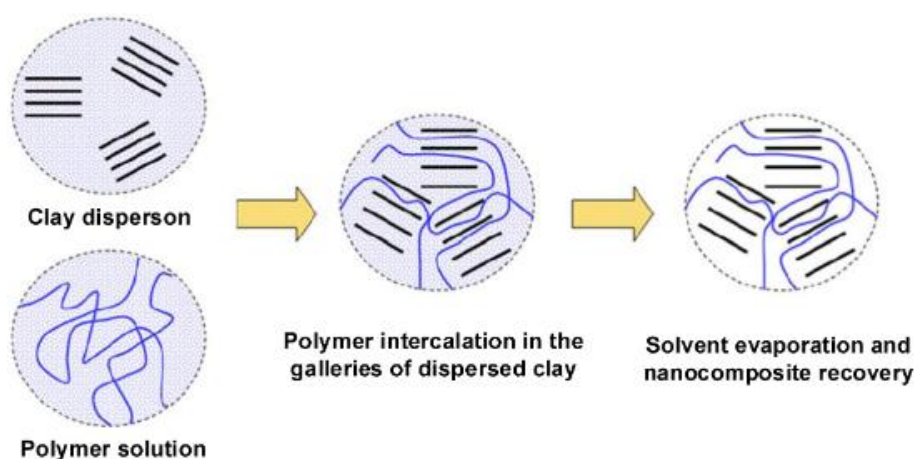


Рисунок 3 – Схематическое изображение адсорбции полимера из раствора [44]

Предложенный исследователями из Toyota подход интеркалярной полимеризации послужил иницирующим фактором значительного роста интереса к исследованиям нанокompозитов. В рамках этой методики слоистый силикат подвергается набуханию в среде мономера, причем мономер проникает в межслоевые пространства, что приводит к дополнительному расширению слоев и формированию интеркалированных структур. В начале реакции мономер полимеризуется с образованием нанокompозитов, в которых силикатные пластинки расслаиваются до нанометрового уровня. На рисунке 4 показана схема процесса интеркаляции модифицированного монтмориллонита капролактамом, предложенная исследователями Toyota. При исследовании морфологии композита с помощью РСА и ПЭМ обнаружено, что при содержании менее 15 мас. % наполнителя получаются экфолиированные нанокompозиты, тогда как при содержании наполнителя в

диапазоне от 15 до 70 мас. % получают интеркалированные нанокomпозиты [36,49].

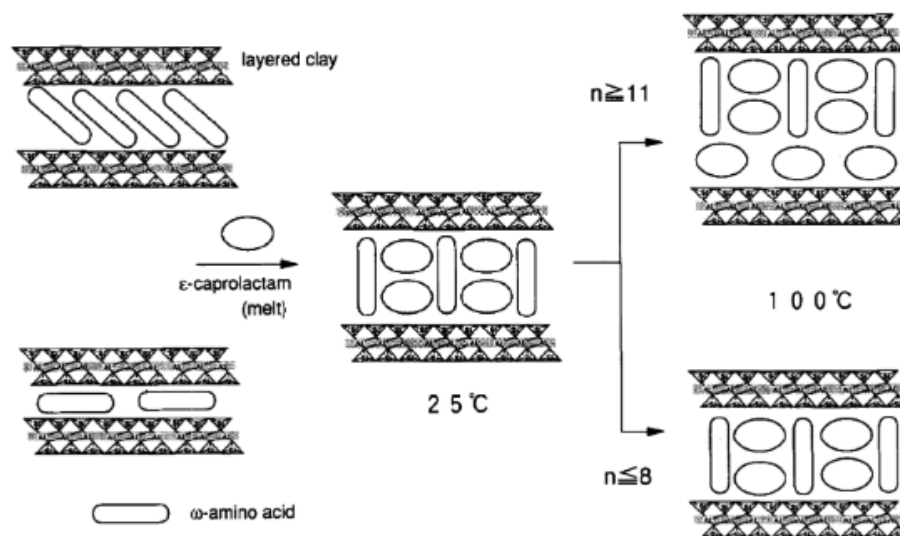


Рисунок 4 – Схема интеркаляции модифицированного монтмориллонита капролактамом

Наиболее широкое применение нашел метод создания полимерных нанокomпозитов путем интеркаляции расплава. В данном методе наполнитель смешивается с расплавом полимера при высокой температуре под действием сдвига. Данный метод получил широкое применение для синтеза полимерных нанокomпозитов поскольку является относительно простым, экологически безопасным, экономически целесообразным и не требует применения большого количества растворителей [50-52].

Помимо вышеуказанных способов получения полимерных нанокomпозитов существуют и другие способы модификации поверхности силикатных наполнителей с целью получения интеркалированной/эксфолиированной структуры композита. Так, диспергирование наполнителя возможно при обработке ультразвуком [53], использовании золь/гель методов [54], вакуумного осаждения [55] и т.д. Одним из альтернативных методов получения химически активных наполнителей с большой удельной поверхностью частиц является механическая активация.

Механическая активация квалифицируется как метод целенаправленного перевода твердофазной системы в термодинамически неравновесное состояние, реализуемый посредством энергетического воздействия через диспергирование. Принципиальное отличие данной технологии от альтернативных методов модификации кристаллической решетки состоит в способности обеспечивать предельно достижимый уровень тонкости помола, вплоть до наноразмерного уровня кристаллитов [56]. Преимуществом механохимических методов является возможность получения наноразмерных частиц путем разрушения материала и разрыва химических связей. Оптимальные условия механоактивации подбираются опытным путем измерения параметров [57]. При этом рассматриваемый метод отличается от ряда традиционных и дорогостоящих способов синтеза нанопорошков своей доступностью и высокой эффективностью.

В работах А.А. Охлопковой, С.А. Слепцовой, Н.Н. Лазаревой, Ю.В. Капитоновой и др. показана эффективность использования предварительной механической активации наполнителя, в том числе, слоистых силикатов, для создания композитов на основе ПТФЭ с интеркалированной и/или эксфолиированной структурой [58-61]. Установлены закономерности влияния продолжительности активации в планетарной мельнице, скорости вращения барабанов и соотношения мелющих тел к массе истираемых образцов. В рамках исследования, представленного в работе Н.Н. Лазаревой [62], обосновывается технологическая возможность получения полимерных композиций на основе ПТФЭ с использованием в качестве модифицирующих компонентов природных слоистых силикатов, относящихся к структурному типу 2:1, а именно бентонита и вермикулита. Разработанная методология включает стадию механической активации минеральной составляющей в высокоэнергетической планетарной мельнице. В результате комплексного исследования свойств и структуры ПКМ установлено, наиболее эффективным режимом диспергирования является обработка в измельчителе «Активатор 2S» при массовом соотношении «наполнитель/мелющие тела», равном 1/40 в

течение 2 минут. Анализ структуры и физико-химических свойств позволил выявить, что механоактивация приводит к дефектообразованию и появлению подвижных катионов в кристаллической решетке силиката (рисунок 5). Это повышает зарядовое состояние поверхности частиц и усиливает межфазное взаимодействие компонентов в процессе переработки.

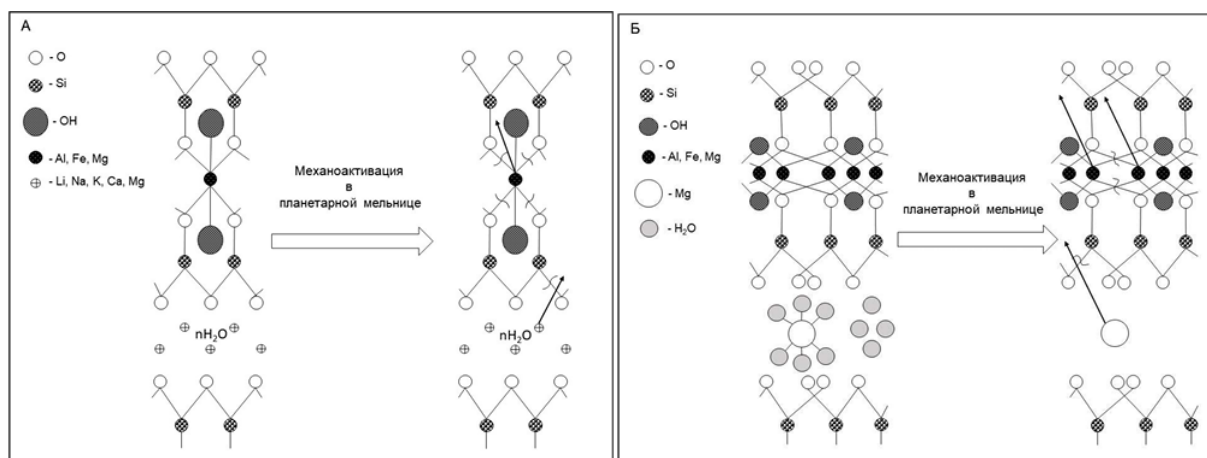


Рисунок 5 – Предложенный в работе [62] механизм разрушения кристаллической решетки слоистых силикатов со структурой 2:1:

а) бентонит; б) вермикулит

В работе Ю.В. Капитоновой [63] представлен комплексный анализ влияния различных наполнителей на структурно-морфологические характеристики и эксплуатационные параметры ПТФЭ. В качестве модифицирующих агентов рассмотрены механоактивированные слоистые силикаты (СС) двух структурных типов – серпентин (тип 1:1) и флогопит (тип 2:1), а также бинарная композиция «СС + шпинель магния». Экспериментально установлено, что введение силиката с типом слоевой упаковки 1:1 (серпентина) способствует формированию эксфолированной морфологии полимерной матрицы (рисунок 6). На основании полученных данных автором выдвинуто предположение, согласно которому наблюдаемые различия в структурной организации и комплексе свойств ПТФЭ при введении механоактивированных слоистых силикатов обусловлены, во-первых, неодинаковой координационной активностью катионных центров, а во-

вторых, спецификой структурного влияния шпинели магния, проявляющейся в условиях комбинированного наполнения.

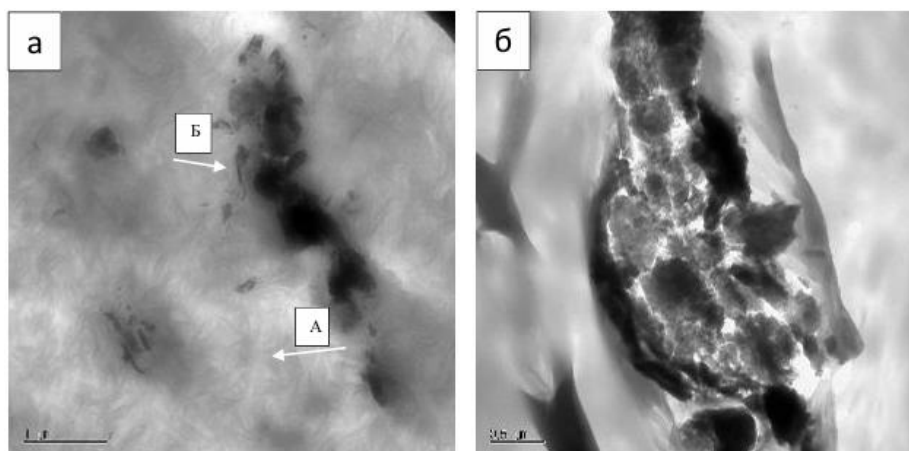


Рисунок 6 – Микрофотографии, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, композитов, содержащих:

а) серпентин+ШМ; б) флогопит+ШМ [63]

Исходя из ранее проведенных исследований в области создания нанокompозитов на основе ПТФЭ и слоистых силикатов, в данной работе метод механической активации выбран в качестве эффективного приема активирования частиц слоистых силикатов с целью улучшения межфазного взаимодействия компонентов ПКМ. Так, помол материалов производили в измельчителе-активаторе планетарного типа «Активатор 2S» (Машиностроительный завод «Активатор», Россия). На рисунке 7 продемонстрированы установка планетарной мельницы и направление вращения корпуса и барабанов.

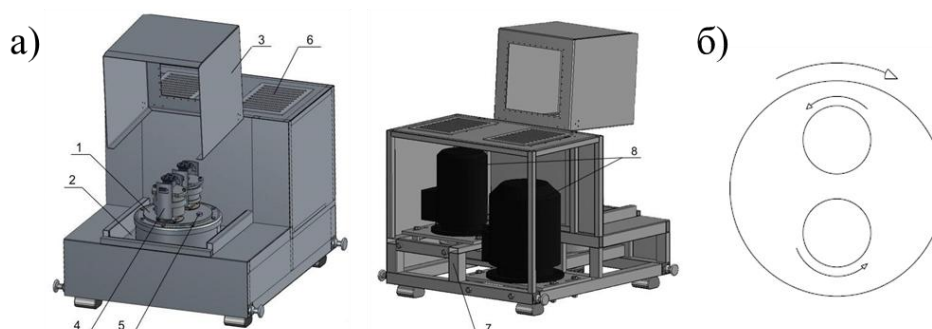


Рисунок 7 – Установка планетарной мельницы «Активатор 2S» (а) и направление вращения корпуса и барабанов (б)

На металлической раме (7) установлены основные узлы: электродвигатели (8), поддон для сбора воды (2), защитный кожух (3), вращающийся редуктор (1) с барабанами. Эффективность работы измельчительного оборудования обеспечивается за счет вращения барабанов одновременно вокруг центральной оси и вокруг собственной оси в противоположных направлениях. Данный метод позволяет достичь максимальную степень диспергирования кристаллитов, что отличает его от альтернативных методов воздействия на кристаллическую структуру конденсированных фаз. Как отмечено в работе [64], диспергирование твердых тел в активаторах-измельчителях влечет за собой не только уменьшение размера частиц, но и значительные физико-химические изменения: разрушение исходной структуры вплоть до перехода в рентгеноаморфное состояние; трансформацию поверхности частиц, включая пластическую деформацию, возникновение точечных дефектов, разрыв химических связей и образование радикальных форм. Следствием указанных процессов является рост реакционной способности твердых тел.

Таким образом, комплекс эксплуатационных характеристик композиционных материалов определяется не только природой наполнителя, его дисперсностью и концентрацией, но также степенью совместимости поверхности частиц наполнителя с полимерной матрицей. Усиливающее действие наполнителей характеризуется в основном их удельной поверхностью и адсорбционной активностью.

1.4. Алюмосиликаты подгруппы каолинита – перспективные модификаторы полимерных материалов

Глинистые минералы, принадлежащие к классу слоистых магниевых и алюминиевых силикатов, представляют собой наиболее распространенные породообразующие компоненты верхней части земной коры. Уникальность слоистых силикатов определяется комплексом их структурно-химических особенностей: высокоразвитая система пор, полостей и каналов микро-, мезо-

и макроразмеров; наличие обменных катионов в межслоевом пространстве; присутствие активных поверхностных центров. Также примечательной особенностью является способность материалов к интеркаляции с возможностью последующей эксфолиации до отдельных наноразмерных структур, что открывает перспективу к получению нанокомпозитов и функциональных материалов с контролируемой дисперсией.

Особый научный и прикладной интерес в области материаловедения и нанотехнологий вызывают алюмосиликаты подгруппы каолинита – каолинит, галлуазит, диккит и накрит [65]. Эти минералы относятся к группе слоистых силикатов со структурой 1:1 и отвечают химической формуле – $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, при этом галлуазит часто встречается в гидратированной форме – $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$. Среди них наиболее распространенными являются каолинит и галлуазит, тогда как диккит и накрит в природе встречаются крайне редко (таблица 7).

Таблица 7 – Минералы подгруппы каолинита

| Минерал | Форма частиц | Распространенность | Условия образования |
|------------------|---|--------------------|--|
| Каолинит | Пластинчатая | Высокая | Выветривание полевых шпатов, низкотемпературные гидротермальные процессы |
| Галлуазит | Трубчатая, волокнистая, сферическая, цилиндрическая | Умеренная | Гидротермальные процессы, выветривание вулканических пород и базальтов |
| Диккит | Пластинчатая | Редкий | Высокотемпературные гидротермальные условия |
| Накрит | Пластинчатая | Очень редкий | Высокотемпературные гидротермальные условия |

Несмотря на одинаковый химический состав, минералы подгруппы каолинита характеризуются отличными друг от друга физико-химическими, сорбционными и механическими свойствами. Данные различия обусловлены

прежде всего их морфологическими особенностями. Так, для каолинита характерна пластинчатая морфология частиц, а галлуазит в природе встречается чаще всего в виде нанотрубок, реже в виде сфер, волокон и цилиндров. Отличительной особенностью нанотрубок галлуазита является высокая селективная сорбционная емкость, обусловленная различной природой зарядов наружной и внутренней поверхностей: наружная – отрицательно заряженная силоксановая, а внутренняя – положительно заряженная алюмогидроксидная (рисунки 8) [66-74].

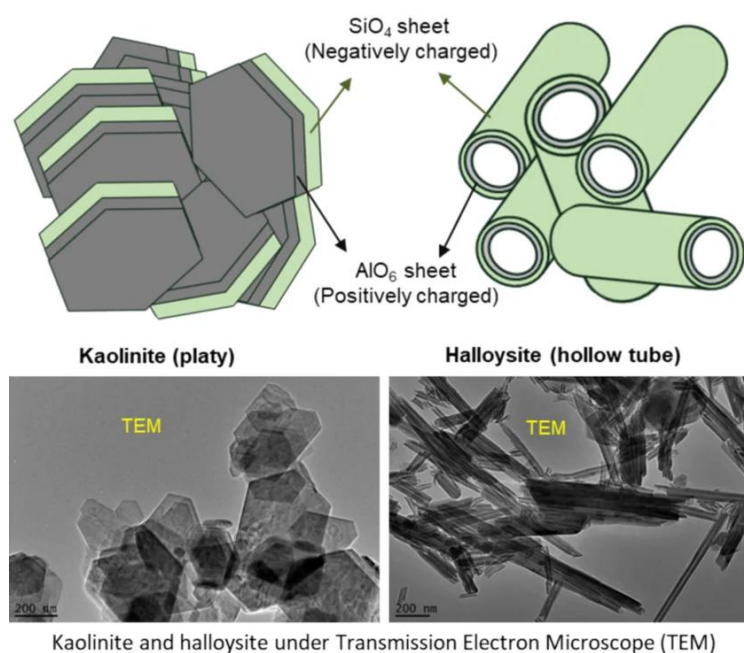


Рисунок 8 – Структура каолинита и галлуазита [75]

Если на ранних этапах развития полимер-силикатных нанокомпозитов основной интерес исследователей был сосредоточен на слоистых силикатах типа 2:1, в частности на монтмориллоните, то в последние десять лет значительно возросло внимание к слоистым силикатам типа 1:1, включая алюмосиликаты подгруппы каолинита [67,76]. Перспективность их использования в качестве наполнителей обусловлена уникальными характеристиками этих минералов [77-78]. Так, галлуазит характеризуется выраженными сорбционными, реологическими и каталитическими свойствами, обусловленными высокой удельной поверхностью, развитой пористостью, химическим составом и трубчатой морфологией. Наряду с

углеродными нанотрубками (УНТ) и нанотрубками нитрида бора (НТНБ) галлуазитовые нанотрубки способны выступать в качестве экономически выгодной альтернативы дорогостоящим наноматериалам при создании высокопроизводительных и многофункциональных полимерных нанокомпозитов [79]. Кроме того, высокая биосовместимость и сорбционная емкость галлуазита позволяет использовать нанотрубки в качестве наноконтейнеров для загрузки и контролируемого высвобождения активных веществ в биотехнологических приложениях. Это придает материалу биоактивную функциональность и делает его пригодным для создания безопасных и экологичных упаковочных систем [80,81].

Одной из ключевых особенностей использования каолинита в качестве наполнителя полимерных нанокомпозитов является его способность образовывать интеркалированные и/или эксфолиированные структуры [82]. Поскольку свойства конечного материала в значительной степени определяются характером межфазных взаимодействий между компонентами, при разработке материалов на основе глинистых минералов особое внимание уделяется интеркаляции органических соединений в слоистые неорганические структуры [44,83]. Такой подход обеспечивает высокую совместимость полимерной матрицы и глинистого наполнителя. В настоящее время существует два метода интеркаляции каолинита: метод замещения и механохимический метод [84]. Метод замещения основан на последовательном вытеснении одного интеркаланта другим (рисунок 9). На первом этапе каолинит обрабатывается низкомолекулярным соединением (например, диметилсульфоксидом, мочевиной, формамидом или ацетатом калия), что приводит к увеличению межслоевого пространства вследствие разрушения водородных связей (заклученных между слоями). Далее первоначальный интеркалант замещается другим агентом (например, алкиламином, алкиламмониевой солью, аминокислотой или полимером), который в исходном виде не способен проникать в межслоевые пространства

глины. Такой подход позволяет достичь высокой степени органомодификации как внутренних, так и внешних поверхностей каолинита [85,86].

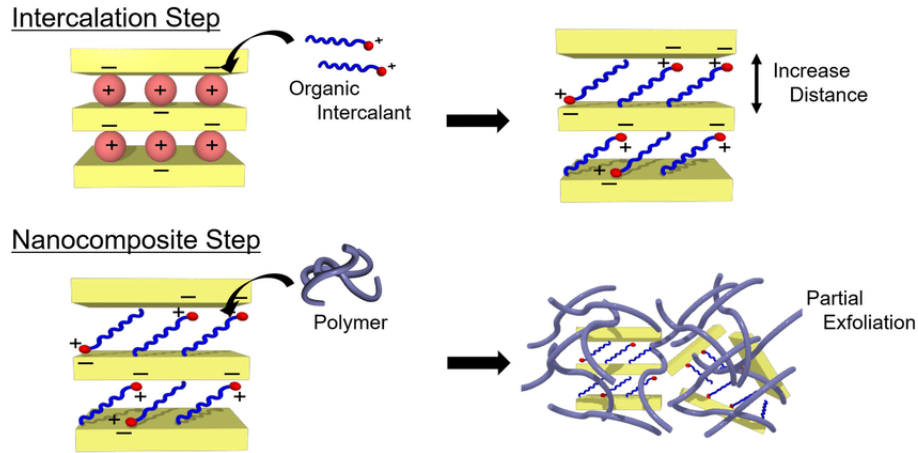


Рисунок 9 – Схематическое изображение полимер-силикатного нанокompозита, образованного методом замещения [87]

В отличие от метода замещения, механохимический метод представляет собой одностадийный процесс, при котором воздействие механической энергии вызывает разрушение водородных связей (рисунок 10), тем самым, облегчая внедрение интеркаланта напрямую [88,89]. На практике также часто используют комбинированную схему модификации, включающую предварительную механоактивацию с последующим замещением, что обеспечивает максимальную эффективность при формировании полимер-силикатных нанокompозитов.

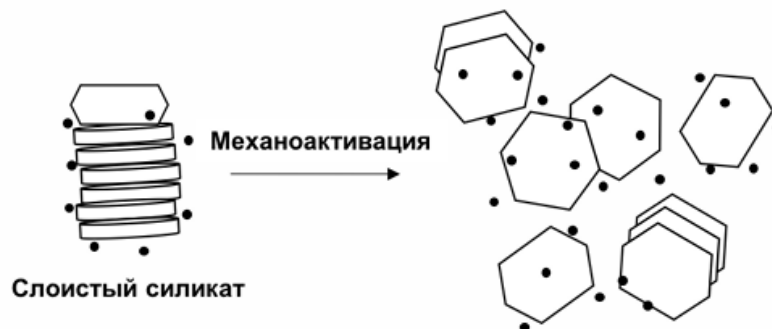


Рисунок 10 – Схематическое изображение слоистого силиката при механоактивации [63]

Также в последние годы активно развиваются исследования, направленные на модификацию поверхности каолинита и галлуазита термическими, механическими и химическими методами для повышения эффективности межфазных взаимодействий (щелочная активация, кислотное травление, модификация поверхностно-активными веществами, органосилановое связывание и др.) [90].

Выводы по главе 1

На основании систематического обзора отечественных и зарубежных источников по разработке полимерных композиционных материалов, в частности антифрикционных, сформулированы следующие выводы.

В трибологии политетрафторэтилен занимает особое место среди полимерных материалов. Спрос на ПТФЭ при изготовлении антифрикционных изделий обусловлен его специфическим комплексом свойств: крайне низким коэффициентом трения, стабильной работой в широком температурном диапазоне, выраженной химической инертностью и способностью функционировать в металлополимерных узлах без применения смазочных материалов. Формирование композиционных материалов на основе ПТФЭ предоставляет возможность целенаправленной регламентации эксплуатационных характеристик, что расширяет область их применения в экстремальных режимах – при низких температурах, в зонах повышенных температур и в агрессивных химических средах.

Применение слоистых силикатов со структурой 1:1, в том числе алюмосиликатов каолиновой подгруппы, в качестве наполнителей представляет собой одно из активно развивающихся направлений в области разработки полимерных нанокомпозитов. Особый интерес использования алюмосиликатов каолиновой подгруппы для создания полимер-силикатных нанокомпозитов обусловлен возможностью формирования интеркалированных и/или эксфолированных структур. Однако несмотря на интенсивное развитие исследований в области создания полимер-силикатных

композитов, практически отсутствуют сведения об использовании слоистых силикатов структуры 1:1, включая алюмосиликаты подгруппы каолинита, в качестве наполнителей для ПТФЭ, а также о комплексном изучении их влияния на структуру и свойства ПТФЭ. При этом особую роль при разработке ПКМ на основе ПТФЭ ключевое значение имеют методы модификации наполнителя, обеспечивающие высокую степень совместимости полимерной матрицы с глинистым наполнителем. Механохимический метод модификации наполнителей представляет собой эффективный метод, обеспечивающий высокую степень диспергирования частиц, повышение их реакционной способности, высвобождение подвижных катионов слоистого силиката, что приводит к росту зарядового состояния поверхности частиц, усиливающего межфазное взаимодействие компонентов при переработке, и способствующий интеркаляции/эксфолиации частиц силикатного наполнителя в объеме полимерного материала.

Исходя из вышеизложенного, сформулированы цели и задачи данной работы.

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

2.1.1. Полимерная матрица – политетрафторэтилен

Основой композиционных материалов является политетрафторэтилен марки ПН-90 производства АО «ГалоПолимер» ТУ 2213-022-13693708-2005, ГОСТ 10007-80 [91].

Политетрафторэтилен представляет собой белый, рыхлый и легко комкующийся порошок, продукт полимеризации тетрафторэтилена, сочетающий в себе уникальные физические, электрические, антифрикционные, химические и др. свойства. При этом способен сохранять свойства в широком диапазоне температур от -269 до $+260^{\circ}\text{C}$. В таблице 8 представлены физико-химические свойства ПТФЭ марки ПН-90.

Таблица 8 – Физико-химические свойства ПТФЭ ПН-90

| | |
|--|---------|
| Молекулярная масса, тыс. | 140-500 |
| Степень кристалличности до спекания, % | 95-98 |
| Степень кристалличности после спекания, % | 50-70 |
| Плотность, г/см ³ | 2,19 |
| Прочность при разрыве незакаленного образца, МПа | 25 |
| Относительное удлинение при разрыве незакаленного образца, % | 350 |
| Электрическая прочность, кВ/мм | 80 |
| Температура плавления кристаллитов, °С | 327 |
| Массовая доля влаги, % | 0,02 |
| Средний размер частиц, мкм | 46-135 |

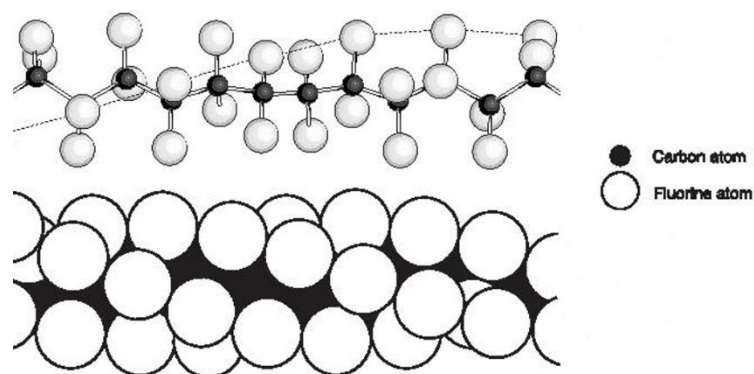


Рисунок 11 – Модель молекулярной структуры ПТФЭ

Как показано на рисунке 11, в кристаллическом состоянии макромолекула ПТФЭ принимает спиралевидную конформацию, в которой углеродная цепь полностью экранирована атомами фтора. Такая структура обусловлена различием в радиусах атомов фтора и углерода. В полностью плоской зигзагообразной конформации расстояние между соседними атомами углерода составляет 0,254 нм, что недостаточно для размещения атомов фтора без стерических напряжений. В результате каждое звено цепи поворачивается относительно предыдущего на угол 17° , что приводит к увеличению расстояния между соседними атомами углерода до 0,27 нм – величины, близкой к удвоенному радиусу атома фтора. Валентный угол между связями углерод-углерод в данной структуре составляет 116° .

ПТФЭ в кристаллическом состоянии характеризуется двумя обратимыми фазовыми переходами при температурах 19 и 30 °С. Ниже 19 °С реализуется триклинная кристаллическая решетка, элементарная ячейка которой содержит 13 звеньев CF_2 , образующих спираль с шестью витками. В температурном интервале 19 – 30 °С происходит раскручивание спиральной конформации (15 CF_2 -звеньев на 7 витков), сопровождающееся переходом к гексагональной упаковке цепей. Выше 30 °С спираль становится нерегулярным, тем не менее гексагональная структура кристаллической решетки сохраняется вплоть до точки плавления [10].

Совокупность особых свойств политетрафторэтилена, включая химическую инертность, рекордно низкий коэффициент трения, высокую

пластичность при низких температурах и др., обусловлена специфической формой упаковки макромолекулярных цепей. Цепи имеют цилиндрическую геометрию, при которой внешняя оболочка плотно экранирована атомами фтора. По своей инертности полимер превосходит даже благородные металлы, не поддается влиянию щелочей, сильных кислот и даже смеси азотной и соляной кислот, разрушается лишь при действии расплавов щелочных металлов, фтора и трифторида хлора [27].

Однако ПТФЭ имеет ряд особенностей, которые необходимо учитывать при разработке композитов:

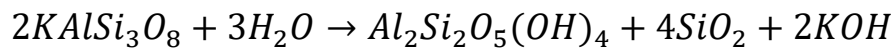
- хладотекучесть (ползучесть), т.е. увеличение деформации материала со временем под действием постоянной нагрузки или напряжения [7];
- величина коэффициента линейного температурного расширения (КЛТР), изначально высокая, претерпевает следующие изменения в зависимости от температуры: скачкообразный рост выше 270 К с пиком при 293 К, затем резко снижается при 330-400 К, а дальнейшее повышение температуры приводит к ступенчатому увеличению КЛТР;
- низкая износостойкость относится к основному недостатку ПТФЭ, которая сильно ограничивает его применение в ответственных узлах трения;
- чувствительность к радиационному старению; по мере увеличения дозы облучения наблюдается распад ПТФЭ, сопровождающийся падением молекулярной массы и увеличением плотности; при больших дозах полимер рассыпается в порошок с выделением газообразных продуктов;
- низкая поверхностная энергия и адгезия, обусловленная уникальным строением макромолекул ПТФЭ [10].

2.1.2. Алюмосиликаты подгруппы каолинита

В качестве модификаторов ПТФЭ использовали глинистые минералы подгруппы каолинита с общей химической формулой $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$: каолинит Глуховецкого месторождения продукт «АКВ

UkrainianKaolinCompany» (Украина) марки КБЕ-1; галлуазит продукт ООО «Молекулярные технологии и новые материалы» (Россия) марки АНТ-3810.

К минералам подгруппы каолинита относятся каолинит, галлуазит, диккит и накрит. Наибольшей распространенностью среди минералов данной группы отличается каолинит – продукт выветривания или гидротермального изменения полевого шпата, при которой происходит выщелачивание калия и кремния:



Кристаллическая структура слоистых силикатов подгруппы каолинита представляет собой гидратированные диоктаэдрические слои, состоящие из одного слоя октаэдров и одного слоя тетраэдров (рисунок 12). Пакеты прочно связаны между собой и плотно прилегают друг к другу, в результате чего молекулы воды и катионы металлов не могут входить в межпакетное пространство [65].

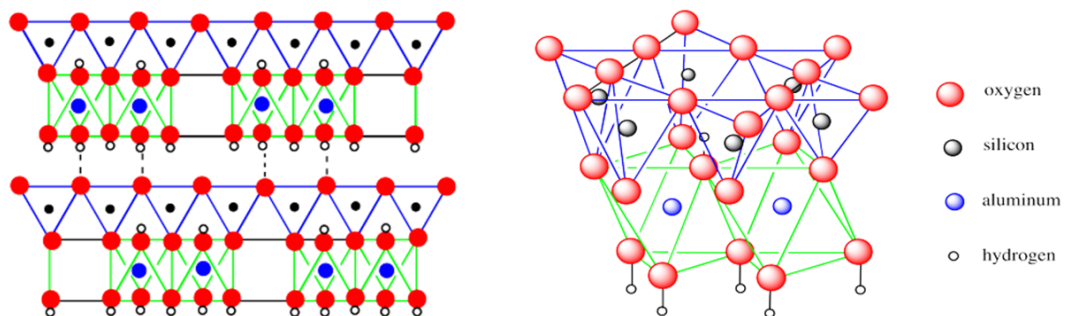


Рисунок 12 – Структура слоистых силикатов подгруппы каолинита

Каолинит и галлуазит, имея одинаковый химический состав, характеризуются различной морфологией частиц. Каолинит в основном имеет пластинчатую морфологию, лишь в редких случаях встречается в виде сферических частиц. Морфология частиц галлуазита разнообразна, может образовывать до 10 различных форм: трубки, сферы, волокна, цилиндры и т.д. В подавляющем большинстве случаев галлуазит встречается в виде нанотрубок. Длина нанотрубок достигает от 0,1-0,5 мкм до нескольких микрометров при диаметре 20-190 нм. Структурно каждая нанотрубка представляет собой «рулон» из чередующихся слоев оксидов алюминия и кремния; число слоев

достигает 15 и более. Такое строение достигается за счет различия в размерах ионов алюминия и кремния, при этом слой с оксидом кремния находится снаружи, а слой с оксидом алюминия – внутри. На рисунке 13 представлено схематическое строение нанотрубки галлуазита [92].

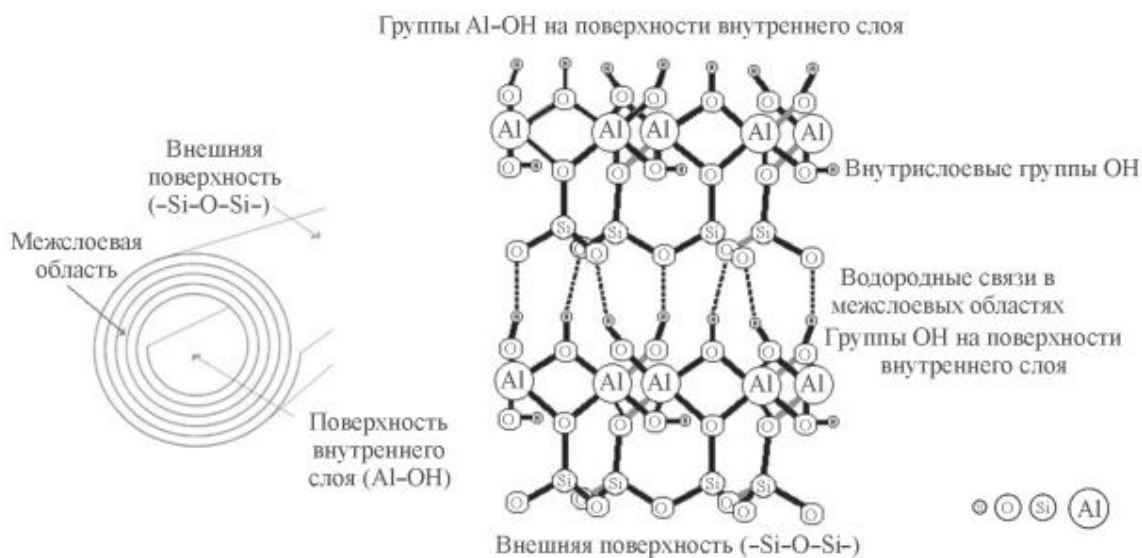


Рисунок 13 – Схематическое строение нанотрубки галлуазита [92]

Существует две разновидности нанотрубок галлуазита: галлузаит 7\AA ($\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$) и галлуазит 10\AA ($\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Метагаллуазит (галлуазит 7\AA) по химическому составу идентичен с каолинитом. Гидратированный галлуазит (галлуазит 10\AA) при нагревании в интервале температур $50\text{--}100^\circ\text{C}$ необратимо теряет в воду с образованием метагаллуазита [67,93]. В работе [74] отмечено, что сорбционная способность галлуазита в отношении катионных и анионных красителей выше, чем у пластинчатого каолинита. Данный факт связан с морфологическими особенностями, а также с неоднородностью поверхностного заряда нанотрубок. В отличие от каолинита, внешняя и внутренняя поверхности галлуазита имеют различный химический состав: наличие отрицательно заряженных силоксановых групп на внешней и положительно заряженных алюмоиольных групп на внутренней обеспечивает сорбцию разноименно заряженных ионов.

В работе в качестве дополнительного модифицирующего агента использовали нанодисперсную шпинель магния (ШМ), синтезированную в

Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск). Материал сочетает в себе превосходные химические, термические, диэлектрические и механические свойства; основные характеристики ШМ приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Характеристика шпинели магния

| Формула | Средний размер частиц, нм | Удельная поверхность, м ² /г | Плотность, кг/м ³ | Температура плавления, °С |
|----------------------------------|---------------------------|---|------------------------------|---------------------------|
| MgAl ₂ O ₄ | 75 | 170 | 3600 | 2135 |

Кристаллическая структура алюмомагниевого шпинели состоит из тетраэдрических и октаэдрических позиций, в которых расположены катионы магния и алюминия, соответственно (рисунок 14).

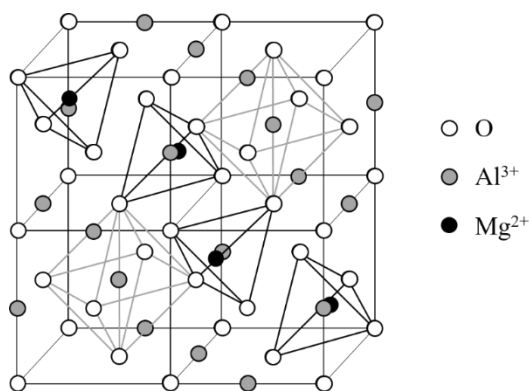


Рисунок 14 – Структура шпинели магния

Основанием для применения магниевого шпинели послужила её высокая структурная активность, подтвержденная в исследованиях А.А. Охлопковой и других исследователей, а также химический состав [94].

2.2. Технология переработки ПКМ на основе ПТФЭ

ПТФЭ ПН-90 перед изготовлением ПКМ сушили в термошкафу ПЭ-0041 (Россия) при 180°С в течение 4 ч. Высушенный ПТФЭ хранили в эксикаторе. Перед прессованием ПТФЭ необходимо измельчить на специальных мельницах, так как порошок очень рыхлый, легко комкуется и

имеет тенденцию слеживаться при хранении. Высушенный порошок полимера измельчали на мельнице и просеивали через сито.

Наполнители просушивали в печи при 120°C в течение 4 ч. Механическую активацию компонентов проводили в планетарной мельнице «Активатор 2S» (Россия) в течение 2 мин при 1360 об/мин, что соответствует ускорению 80 g.

Технология создания ПКМ на основе ПТФЭ включает несколько стадий, которые продемонстрированы на рисунке 15. Стоит отметить, что технологическая схема ПКМ с галлузитом минует стадию механоактивации порошка наполнителя с целью сохранения исходной трубчатой структуры галлузита (см. подробнее в главе 3.1).



Рисунок 15 – Технологическая схема изготовления ПКМ на основе ПТФЭ

Одной из основных стадий, определяющих качество композиции, является смешение компонентов. В работе использовали метод сухого смешения в лопастном смесителе при 1200 об/мин. Данный метод отличается своей доступностью и эффективностью.

Образцы формовали по технологии холодного прессования с использованием гидравлического пресса GOTECH GT-7014-H10C (Тайвань) при удельном давлении 50 МПа (выдержка 2 мин).

Спекание образцов проводили в печи SNOL 15/900 (Литва) при 375°C со скоростью нагревания 2°C/мин, начальная температура в печи должна соответствовать комнатной температуре. В процессе спекания плавление кристаллитов достигается при 327°C, а в диапазоне температур от 350 до 380°C частицы полимера «сплавляются», образуя при этом монолитный блок. Переход ПТФЭ из твердого состояния в пластическое происходит скачкообразно в отличие от других термопластичных полимеров. При 327°C все участки кристаллической фазы переходят в аморфное состояние, не расплавляясь, а лишь размягчаясь до состояния желеобразной массы. Схема спекания композитов на основе ПТФЭ продемонстрирована на рисунке 16. Охлаждение образцов производится в печи до комнатной температуры. Как правило, чем медленнее происходит охлаждение, тем выше кристалличность, и наоборот, при быстром охлаждении получают изделия с меньшей степенью кристалличности.

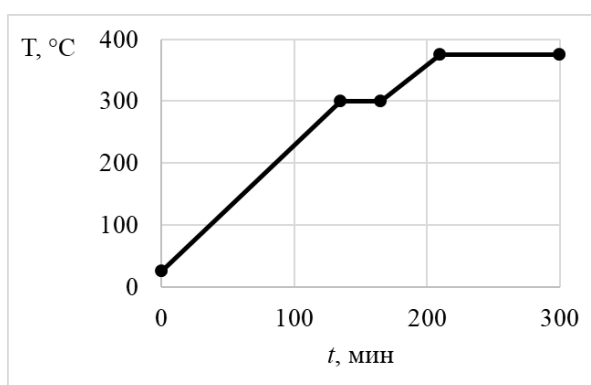


Рисунок 16 – Схема спекания ПКМ на основе ПТФЭ

Калибровка проводится путем нагревания в печи при 180°C с выдержкой 30 мин и остывания под давлением 50 МПа в пресс-форме до комнатной температуры [26].

В таблице 10 приведен состав композиций на основе ПТФЭ, где суммарное содержание наполнителей составило: 1, 2 и 5 мас. %.

Таблица 10 – Состав композиций на основе ПТФЭ

| № | мас. % | | | Суммарное содержание наполнителей |
|----|--------|------------------------|----------------|-----------------------------------|
| | ПТФЭ | Каолинит/ Галлуазит | Шпинель магния | |
| 1 | 99 | 1 | - | 1 |
| 2 | 99 | 0,8 | 0,2 | |
| 3 | 99 | 0,9 | 0,1 | |
| 4 | 98 | 2 | - | 2 |
| 5 | 98 | 1,5 | 0,5 | |
| 6 | 98 | 1,8 | 0,2 | |
| 7 | 95 | 5 | - | 5 |
| 8 | 95 | 4,0 | 1,0 | |
| 9 | 95 | 4,5 | 0,5 | |
| 10 | 95 | 4,8 | 0,2 | |

Содержание наполнителей подбирали таким образом, чтобы суммарные концентрации не превышали т. н. критические концентрации, в пределах которых, как известно, происходит существенное повышение износостойкости при сохранении физико-механических свойств на уровне ненаполненного полимера. В работе [95] наполнение до 2 и 5 мас. % определено как критические концентрации модифицирования ПТФЭ.

2.3. Методы исследования

2.3.1. Определение физико-механических характеристик ПКМ

Исследование механических свойств при комнатной и пониженной ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) температурах ПТФЭ и композитов на его основе проводили на универсальной машине испытания «МИМ.2-5-2.1-16.1.2-3.1.1» (ГОСТ, Россия). Для проведения испытаний при пониженной температуре использовали термокриокамеру «КТ-150» (ГОСТ, Россия). Испытание на разрыв осуществляли в соответствии с ГОСТ Р 56800-2015 (прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве) [96] и ГОСТ 9550-81 (модуль упругости) [97] на образцах в виде лопаток (тип 5) при скорости движения траверса 10 мм/мин с допустимой погрешностью исследования до

$\pm 10\%$. Для одной серии образцов полимерных материалов было произведено 5 параллельных испытаний.

Испытание образцов на сжатие проводили согласно ГОСТ 4651-2014 [98]. Исследование проводится на образцах в виде цилиндров с высотой 20 мм и диаметром 10 мм при скорости движения зажимов 1 мм/мин. Определяемая характеристика – прочность при сжатии при заданной установленной деформации 5%, 10% и 25%.

Для проведения низкотемпературных испытаний образцы охлаждали при заданной температуре не менее 20 мин на 1 мм его толщины согласно ГОСТ Р 56800-2015 [96] в термокриокамере. Температура – 50 °С выбрана как критическая точка, при которой большинство полимеров демонстрируют значительные изменения свойств, что важно для их безопасного применения в экстремальных условиях, кроме того, это средняя температура в зимний период в арктических регионах.

Твердость ПКМ определяли с помощью дюрометра Шора (тип D) методом вдавливания согласно ГОСТ 24621-2015 [99]. Число параллельных испытаний – 6.

Плотность композитных образцов измеряли гидростатическим взвешиванием в соответствии с ГОСТ 15139-69 [100]. Точность измерения – 0,1%.

2.3.2. Определение триботехнических характеристик ПКМ

Триботехнические свойства (скорость массового изнашивания и коэффициент трения) определяли на универсальном высокотемпературном трибометре «УМТ-3» (СЕТР, США) по схеме трения «палец-диск» (рисунок 17). Испытания проводили на образцах в виде цилиндров (столбиков) с параметрами: диаметр – 10 мм; высота – 20 мм. В качестве контртела был выбран стальной диск марки 45 с диаметром 70 мм, твердостью 40-50 HRC и шероховатостью R_a 0,06-0,08 мкм.

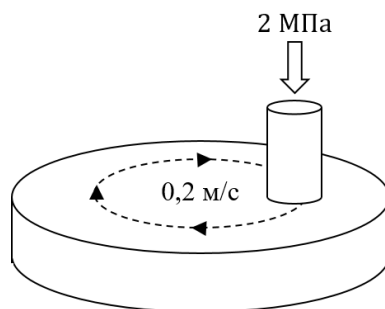


Рисунок 17 – Схема трения «палец-диск»

Испытание проводили в течение 3 ч при нагрузке 2 МПа со скоростью скольжения 0,2 м/с. Коэффициент трения определяли в соответствии с ГОСТ 11629-2017 [101]. Скорость массового изнашивания оценивалась по потере массы в единицу времени согласно формуле (1):

$$I = \frac{m_2 - m_1}{t} \cdot 1000, \quad (1)$$

где: I – скорость массового изнашивания, мг/ч; m_1 – масса образца до испытания, г; m_2 – масса образца после испытания, г; t – продолжительность испытания, ч.

2.3.3. Физико-химические методы исследования слоистых силикатов и ПКМ

С целью изучения свойств и структуры слоистых силикатов, установления оптимального режима механоактивации были проведены исследования с использованием атомно-абсорбционного спектрометра (ААС), а также определены текстурные характеристики с использованием анализатора газовой сорбции «NOVAtouch LX» и лазерного анализатора частиц «Analyzette 22».

Методом атомно-абсорбционной спектрометрии определяли массовую концентрацию алюминия в наполнителях до и после механоактивации по методике М 09-02-2016 «Количественный химический анализ почв и отходов» ПНД Ф 16.3.85-17. Данная методика направлена на измерение массовой доли алюминия атомно-абсорбционным методом с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с зеемановской коррекцией неселективного

поглощения МГА-1000 Люмэкс (Россия). Массовую долю определяемого элемента в пробе вычисляли по следующей формуле:

$$X = \frac{(C_p - C_{хол}) \cdot V_{пр} \cdot Q}{1000 \cdot m} \quad (4)$$

где C_p – массовая концентрация элемента в растворе пробы, мкг/дм³; $C_{хол}$ – массовая концентрация элемента в холостой пробе мкг/дм³; $V_{пр}$ – объем подготовленной пробы, см³; Q – коэффициент разбавления раствора пробы; 1000 – коэффициент согласования размерности единиц объема; m – масса навески пробы, г.

Газоадсорбционные исследования проводили на анализаторе сорбции «NOVAtouch LX» (Quantachrome, США), который основывается на статическом объемном методе измерения количества адсорбированного азота (чистота более 99,999%). Подготовка образцов была проведена в соответствии со стандартом ISO 9277:2010 [102] путем дегазирования при 350°C и остаточном давлении 10 мторр в течение 12 ч. Также предварительно определяли свободное пространство волюмометрическим методом с использованием гелия (чистота более 99,999%). Обработку результатов измерения производили при помощи программного обеспечения «Quantachrome TouchWin» (США). Средний размер и удельную поверхность частиц рассчитывали по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ).

Лазерный анализатор частиц «Analysette 22» (FRITCH, Германия) использовался для измерения размера частиц алюмосиликатов до и после механоактивации. Данный метод позволяет определять размер частиц в широком диапазоне от 0,01 до 3800 мкм с высокой точностью и чувствительностью. Этот прибор основан на методе лазерной дифракции и позволяет проводить автоматический расчет распределения частиц по размерам. Вычисления производятся согласно теории Фраунгофера с применением комплекса математических методов.

2.3.4. Структурные методы исследования ПКМ

Структуру полимерных композитов и алюмосиликатов исследовали при помощи методов, таких как рентгеноструктурный анализ (РСА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с приставкой для энергодисперсионной микроскопии (ЭДС), ИК-спектроскопия (ИКС) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).

РСА проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре «ARLX'Tra» (ThermoFisher Scientific, Швейцария) с медным анодом и длиной волны рентгеновского излучения 1,54056 Å. Углы сканирования от 3 до 60°, с шагом сканирования 0,04 и 0,02°, время накопления в каждой точке составило 3 с. Первичную обработку данных проводили по программе Win XRD, качественный анализ – по программе «Crystallographica Search-Match», количественный анализ – методом Ритвельда по программе «Siroquant», степень кристалличности определяли по программе «Crystallinity» (расчет отношения площадей аморфного гало и площади кристаллических пиков).

Исследования надмолекулярной структуры, морфологии поверхности трения композитов, а также структуру наполнителей проводили на СЭМ «JSM-7800F» (JEOL, Япония) с приставкой «Oxford Instruments» для ЭДС. Для исследования надмолекулярной структуры ПКМ были предварительно получены низкотемпературные хрупкие сколы путем разрушения образцов при температуре жидкого азота (–196°C).

С целью изучения трибохимических процессов, протекающих в процессе трения композитов, а также влияния механической активации на изменение физико-химической структуры алюмосиликатов проводили исследования с использованием ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием «FTIR 7000» (Varian, США). ИК-спектры регистрировали методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне частот от 500 до 4000 см⁻¹ при разрешении 2 см⁻¹ и количестве сканирований на спектр – 16. Идентификацию спектральных кривых осуществляли с использованием

библиотеки спектрометра и библиографических данных ИК-спектров полимеров и минералов.

РФЭС-исследование трибохимических процессов на поверхности трения ПКМ выполнено на установке SPECS с использованием излучения AlK α (1486,6 эВ, 150 Вт), оснащенной монохроматором FOCUS 500 и электростатическим анализатором PNOIBOS-150-MCD-9. Энергетическая шкала верифицирована по пикам Au4f $_{7/2}$ – 84,0 эВ и Cu2p $_{3/2}$ – 932,7 эВ; остаточное давление в камере анализа составляло $< 8 \times 10^{-9}$ мбар. Регистрация спектров осуществлялась в режиме фиксированной энергии пропускания (20 эВ): обзорные сканы – в диапазоне 0–1350 эВ с дискретностью 0,1 эВ и временем интегрирования 0,05 с/шаг; узкие спектры высокого разрешения – с экспозицией 1 с/шаг (для валентной зоны – 2 с). Обработка результатов включала коррекцию шкалы энергий связи по внутреннему стандарту F1s (689,7 эВ) для фторсодержащих групп ПТФЭ, выполненную с использованием программного обеспечения XPSPeak 4.1. Количественный анализ элементного состава проведен методом интегральных площадей фотоэмиссионных сигналов с введением поправок на атомные факторы чувствительности [103-105].

2.3.5. Термодинамические и теплофизические методы исследования ПКМ

Термодинамические и теплофизические свойства ПКМ были изучены с применением дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомеханического анализа (ТМА).

Исследования ДСК проводили в калориметре «DSC 204 F1 Phoenix» (NETZSCH, Германия). Метод ДСК позволяет оценить уровень энергетического состояния граничных слоев полимер-наполнитель, усиление адгезионного взаимодействия компонентов при получении ПКМ. Термодинамические параметры ПТФЭ и ПКМ на его основе измеряли в температурном диапазоне от 40 до 380°C в среде гелия при скорости потока

подачи газа 30 мл/мин со скоростью нагревания 20 К/мин. Определяемые величины – температура и энтальпия плавления, степень кристалличности. Степень кристалличности ПКМ рассчитывали согласно формуле (2):

$$\alpha = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\Delta H^{\circ}_{\text{пл}}} \cdot 100\% \quad (2)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ – экспериментально найденное значение энтальпии плавления, Дж/г;
 $\Delta H^{\circ}_{\text{пл}}$ – энтальпия плавления полностью закристаллизованного ПТФЭ (82 Дж/г).

Исследования ТМА образцов полимерных материалов проводили с помощью оборудования «ТМА-60» (Shimadzu, Япония) согласно ГОСТ 32618.2-2014 [106] в среде гелия и диапазоне температур от 0°C до 380°C при скорости нагрева 2°C/мин. Подготовку образцов производили в соответствии с ГОСТ 32618.1-2014 [107]. Определяемый показатель – коэффициент линейного термического расширения (КЛТР). КЛТР (α_L) исследуемых образцов рассчитывали согласно формуле (3):

$$\alpha_L = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot \Delta T} \quad (3)$$

где L_0 – исходная длина образца, мм;

ΔL – изменение длины, мм;

ΔT – изменение температуры, °С (К).

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПОДГРУППЫ КАОЛИНИТА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПКМ

3.1. Исследование физико-химических свойств и структуры алюмосиликатов подгруппы каолинита

Из работ [62,108] известно о положительном влиянии механической активации (м/а) СС с целью повышения их структурной активности по отношению к ПТФЭ. В данной работе каолинит и галлуазит предварительно были подвергнуты механообработке в планетарной мельнице. Для установления оптимального времени механоактивации алюмосиликатов, а также исследования свойств и структуры проведены исследования с применением анализатора газовой сорбции, лазерного анализатора частиц, ААС, ИКС, РСА и СЭМ. Так, в таблице 11 представлены текстурные характеристики, определенные на анализаторе сорбции «NOVAtouch LX», каолинита и галлуазита в зависимости от времени механоактивации.

Таблица 11 – Текстурные характеристики алюмосиликатов в зависимости от времени механоактивации

| | Каолинит | | | | Галлуазит | | | |
|---|----------|----|-----------|----|-----------|-----|-----|-----|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 0 | 1 | 2 | 3 |
| Время м/а, мин | | | | | | | | |
| Средний размер частиц, нм | 167 | 73 | 33 | 86 | 64 | 154 | 168 | 204 |
| Удельная поверхность, м ² /г | 14 | 31 | 35 | 27 | 36 | 19 | 17 | 14 |

Известно [109,110], что при механической активации твердых тел может наблюдаться как диспергирование, так и агломерация частиц. Из данных таблицы 11 видно, что для каолинита оптимальным режимом обработки, приводящим к достижению предельного значения удельной поверхности, является 2 мин (увеличение в 2,5 раза), а при превышении оптимального времени активации наблюдается повышение значения среднего размера

частиц, и соответственно – снижение удельной поверхности. В случае галлуазита механоактивация привела к агломерации частиц, после 1 мин обработки наблюдается снижение удельной поверхности в 1,9 раз по сравнению с неактивированным порошком. Далее с ростом времени активации наблюдается монотонное снижение удельной поверхности и, соответственно, увеличение среднего размера частиц. Так, после 2 и 3 мин механоактивации удельная поверхность частиц уменьшается в 2,1 и 2,6 раз, соответственно.

На рисунке 18 представлены СЭМ-снимки порошков каолинита и галлуазита до и после механической активации.

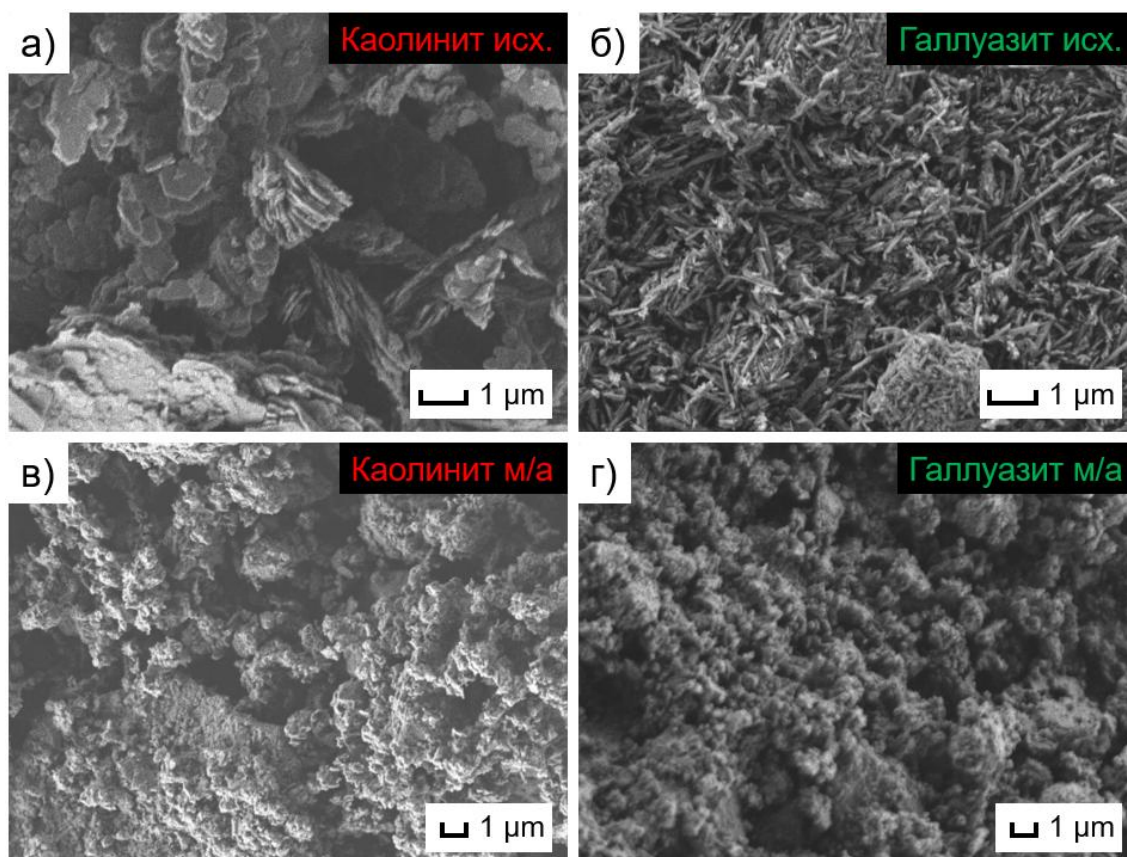


Рисунок 18 – СЭМ-снимки порошков каолинита (а, в) и галлуазита (б, г) до (а, б) и после (в, г) механоактивации

СЭМ-изображение порошка исходного каолинита (рисунок 18, а) наглядно демонстрирует его плоскую пластинчатую морфологию частиц. Структура каолинита состоит из двух слоев, соединенных между собой апикальным атомом кислорода, которые, в свою очередь, в совокупности

образуют большой набор глинистых слоев, известных как «каолинитовая книга» [111]. После механоактивации в течение 2 мин (рисунок 18, в) видно, что пластинчатая структура каолинита разрушается, образуя фракции мелких дисперсных частиц. Микрофотография исходного порошка галлуазита (рисунок 18, б) подтверждает его трубчатую структуру [112]. Особенность структуры нанотрубок галлуазита заключается в различии химического состава внешней, внутренней и межслоевой поверхностей и, соответственно, неодинаковой их реакционной способности [67]. Внешняя поверхность нанотрубок – силоксановые группы, а на внутренней поверхности присутствуют реакционноспособные группы Al-OH. По причине различных ионизационных свойств поверхностей внутренняя часть нанотрубок заряжена положительно, а внешняя – отрицательно. Как видно из СЭМ-снимка (рисунок 18, б) большая часть образца состоит из однородных по содержанию нанотрубок с длиной 0,65 мкм и диаметром 0,1 мкм с наличием отдельных агломерированных участков. Обработка нанотрубок галлуазита в планетарной мельнице в течение 1 мин приводит к разрушению его трубчатой структуры с образованием аморфных агрегатов с крупным размером частиц (см. таблицу 11). Из работы [92] Л.Ф. Атякшевой и И.А. Касьянова известно, что в отличие от каолинита нанотрубки галлуазита обладают развитой удельной поверхностью. Стоит также отметить, что значения удельной поверхности частиц необработанного галлуазита и каолинита, механоактивированного в течение 2 мин, находятся на одном уровне.

Для количественной оценки влияния механоактивации на дисперсность алюмосиликатов использован лазерный анализатор «Analyzette 22» (диапазон измерения составляет 0,3–300 мкм). Полученные данные о фракционном составе и размере частиц систематизированы на рисунке 19 и в таблице 12, соответственно.

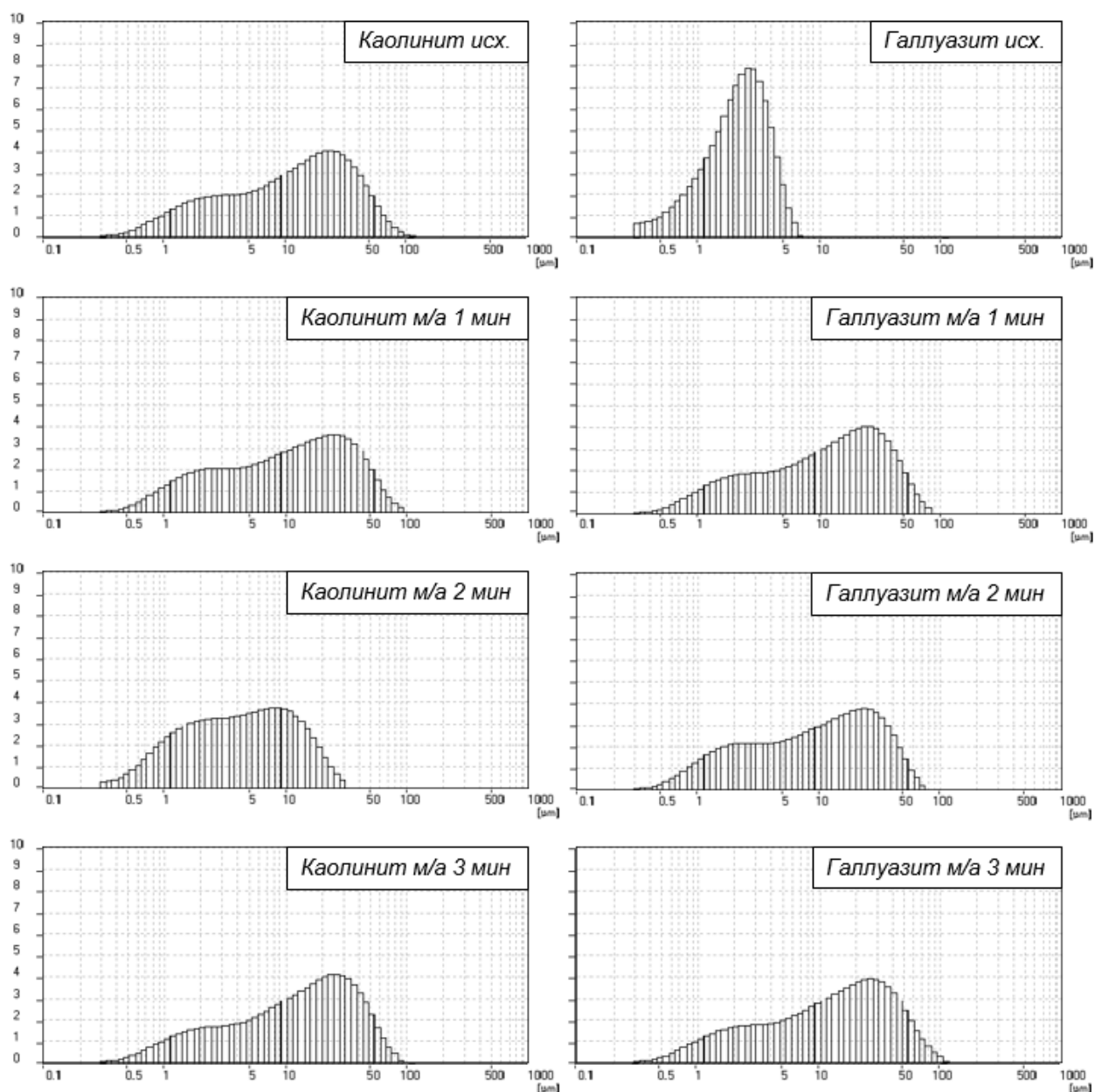


Рисунок 19 – Распределение частиц каолинита и галлуазита по фракциям в зависимости от продолжительности механоактивации

Анализ фракционного распределения частиц исходных алюмосиликатных порошков свидетельствует о преобладании мелкодисперсных фракций в галлуазите (≤ 5 мкм), в отличие от каолинита, для которого характерен широкий диапазон размеров частиц (от 100 нм до 150 мкм). Механоактивация каолинита в течение двух минут обеспечивает его эффективное диспергирование, приводя к образованию частиц преимущественно в диапазоне 1–30 мкм. В отличие от этого, при механообработке галлуазита наблюдается тенденция к постепенному

образованию агломератов с увеличением времени воздействия: уже после трех минут активации формируются фракции с размерами частиц, достигающими примерно 120 мкм.

Таблица 12 – Зависимость среднего размера частиц алюмосиликатов от времени механоактивации

| Время обработки, мин | Средний размер частиц, мкм | | | |
|----------------------|----------------------------|-------|-------------|-------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 |
| Каолинит | 17,13 | 16,61 | 6,17 | 17,88 |
| Галлуазит | 2,33 | 14,57 | 16,70 | 19,16 |

Анализ данных таблицы 12 по среднему размеру частиц алюмосиликатов подтверждает, что наибольшее измельчение каолинита в процессе механоактивации достигается при продолжительности обработки 2 мин. Средний размер частиц после обработки уменьшается до 6,17 мкм, что примерно в 2,8 раза меньше, чем для исходного порошка. Напротив, механическая активация галлуазита уже после 1 минуты обработки вызывает значительное увеличение среднего размера частиц (~6,3 раза), при этом с нарастанием продолжительности активации рост размеров усиливается. Таким образом, анализ фракционного распределения частиц и их среднего размера дополнительно подтверждает преимущества механоактивации каолинита по сравнению с галлуазитом, при котором активация, напротив, приводит к агломерации частиц.

Для выяснения изменений, возникающих в результате механической активации каолинита, выполнено количественное определение содержания Al^{3+} методом ААС до и после механообработки (таблица 13).

Таблица 13 – Содержание подвижных катионов алюминия в вытяжках алюмосиликатов до и после механоактивации

| | Галлуазит | Каолинит | | | |
|-----------------------------|-----------|----------|-------|-------|-------|
| | | 0 | 1 мин | 2 мин | 3 мин |
| Содержание Al^{3+} , мг/л | 28 | 15 | 21 | 25 | 31 |

Анализ результатов ААС показал повышение количества Al^{3+} после механоактивации. Так, после 3 мин обработки содержание катионов алюминия у каолинита повышается практически в 2 раза. Как показано в работе Лазаревой Н.Н. [62], полученные данные (таблица 13) могут, являться доказательством высвобождения центральных катионов в результате разрушения октаэдрической сетки слоистого силиката.

С целью изучения кристаллической структуры исследуемых алюмосиликатов проведены исследования с помощью РСА. На рисунке 20 представлены рентгенограммы галлуазита и каолинита в зависимости от времени механоактивации.

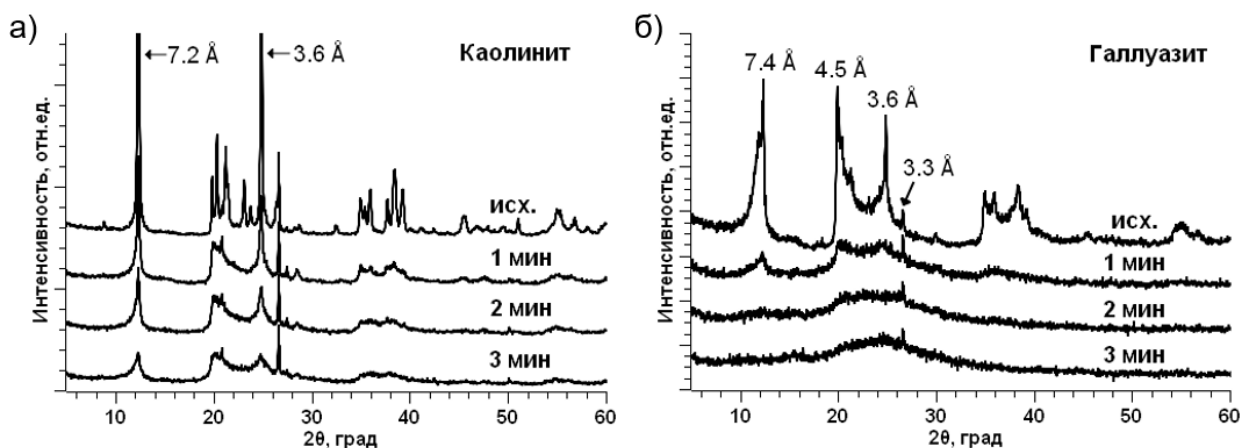


Рисунок 20 – Рентгенограммы каолинита (а) и галлуазита (б) в зависимости от продолжительности механоактивации

Рентгенограммы порошков свидетельствуют о значительном влиянии механоактивации в зависимости от продолжительности обработки на кристаллическую структуру алюмосиликатов. В целом наблюдается снижение интенсивностей кристаллических пиков каолинита и галлуазита, что связано с переходом части материалов на метастабильное и (или) аморфное состояния [113-115].

Анализ дифрактограмм порошка исходного каолинита (рисунок 20, а) свидетельствует о наличии двух базальных пиков 7.2 \AA ($12,3^\circ$) и 3.6 \AA ($24,9^\circ$) высокой интенсивности и пиков в областях $20\text{-}30^\circ$ и $35\text{-}40^\circ$, соответствующим отражениям тетраэдрических (Si-O) и октаэдрических (Al-OH) слоев [116].

Наличие примесных фаз на рентгенограмме порошка не обнаружено. Сравнение дифрактограмм исходного и механоактивированных порошков каолинита (рисунок 20, а) показывает, что после обработки наблюдается уменьшение интенсивностей рефлексов, что служит косвенным свидетельством ее разрушения в различных кристаллографических направлениях [64].

Наличие рефлексов на рентгенограмме порошка исходного галлуазита (рисунок 20, б) при 7.4 \AA и 3.6 \AA , а также отсутствие рефлекса при 10 \AA свидетельствует об обезвоженном состоянии галлуазита (метagalлуазит, галлуазит- 7 \AA) и об отсутствии гидратированного состояния (галлуазит- 10 \AA) [117,118]. Данные РСА исследований позволяют идентифицировать химический состав галлуазита, соответствующего: $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$. При этом рефлекс 4.5 \AA свидетельствует о трубчатой структуре алюмосиликатов. Интенсивный рефлекс 3.3 \AA относится к кварцу [92]. Активация галлуазита в планетарной мельнице приводит к разрушению кристаллической структуры, что проявляется в снижении интенсивности дифракционных пиков. Так, после 2 мин обработки наблюдается исчезновение базальных рефлексов алюмосиликата при 7.4 \AA и 3.6 \AA , свидетельствующего о его переходе в аморфное состояние.

Ценным дополнением к дифракционным методам исследования кристаллической структуры строения силикатов является ИК-спектроскопия. Метод позволяет получить сведения о наличии в структуре вещества тех или иных функциональных групп, их структурных особенностях и видах химических связей. На рисунке 21 представлены ИК-спектры исходных порошков каолинита и галлуазита.

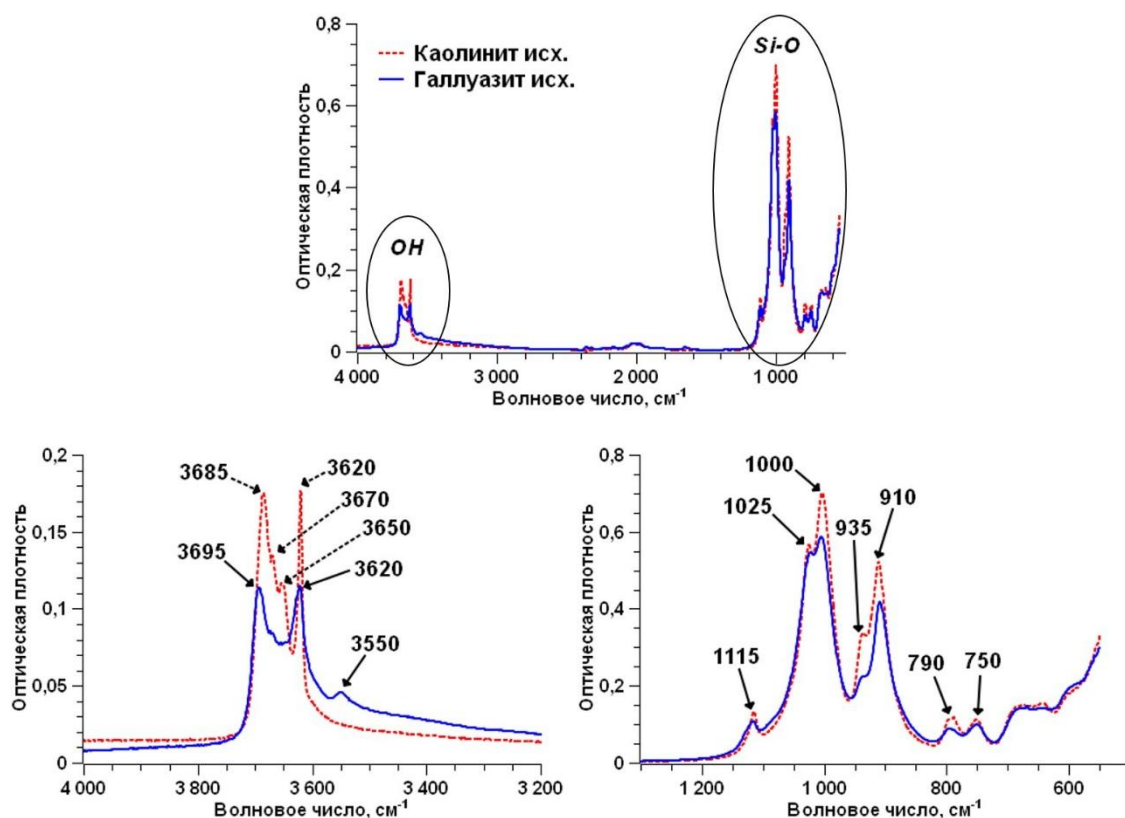


Рисунок 21 – ИК-спектры порошков каолинита и галлуазита

При анализе спектров порошков алюмосиликатов можно выделить две основные области. В первой высокочастотной области (выше 3000 см^{-1}) располагаются полосы валентных колебаний OH-групп, связанных октаэдрическими катионами. Во второй области ($400\text{-}1400\text{ см}^{-1}$) сосредоточены полосы поглощения силикатной структуры [119].

Сопоставление ИК-спектров каолинита и галлуазита показало, что спектры порошков алюмосиликатов практически идентичны. Так, для колебаний OH-групп характерны частоты поглощения при 3695 см^{-1} , 3685 см^{-1} , 3670 см^{-1} , 3650 см^{-1} и 3620 см^{-1} , которые расположены внутри, но у границы октаэдрического слоя и способны образовывать водородные связи с прилегающим тетраэдрическим слоем [120]. Слабый пик при 3550 см^{-1} на ИК-спектре галлуазита относится к валентным и деформационным колебаниям OH-групп внутренних слоев нанотрубок алюмосиликата [121]. Положение максимумов поглощения в области $800\text{-}1300\text{ см}^{-1}$ характерно для валентных колебаний связи Si-O. При этом деформационные колебания связей Al-OH

располагаются в области частот 910-935 см^{-1} . В области низких волновых чисел присутствуют пики при 790 и 750 см^{-1} , которые можно отнести к трехчленным кольцам из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и структурным группировкам $[\text{AlO}_4]$, образующихся при замещении катиона кремния [119,120,122].

На рисунке 22 представлены ИК-спектры каолинита в зависимости от продолжительности механообработки.

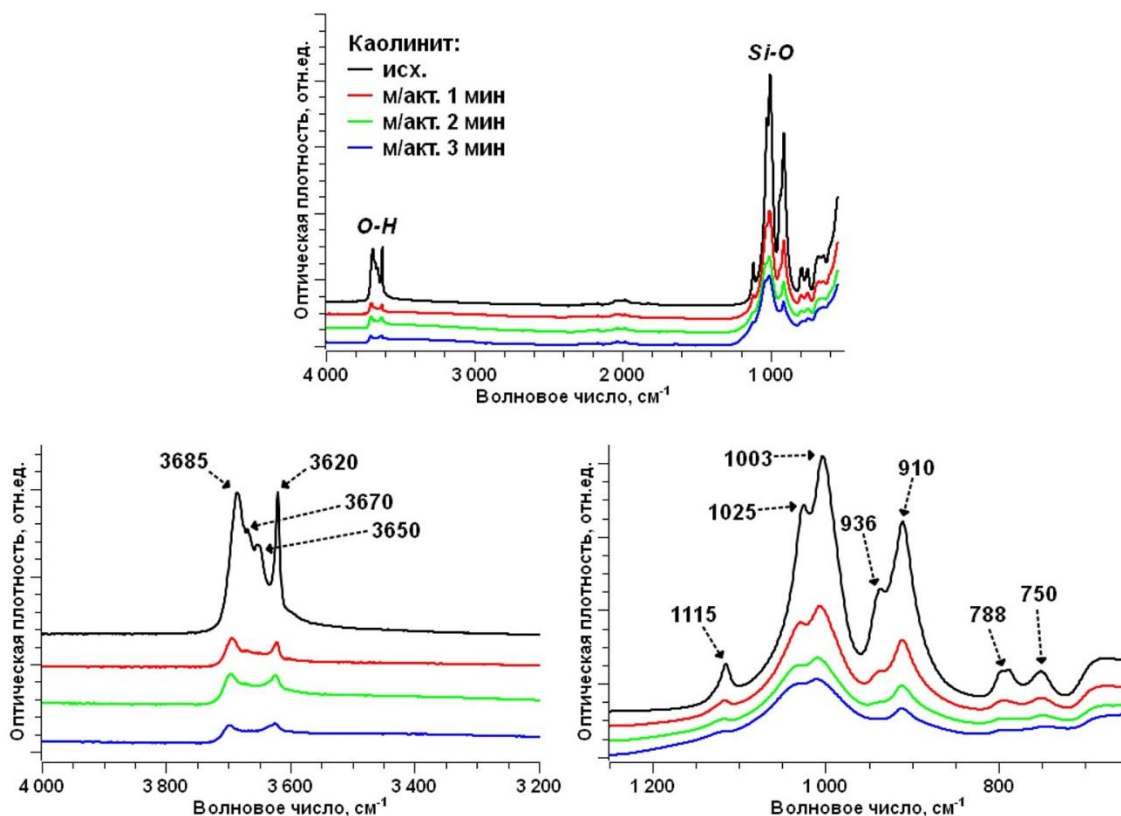


Рисунок 22 – ИК-спектры каолинита в зависимости от времени механоактивации

По результатам РСА было подтверждено, что механоактивация каолинита в планетарной мельнице вызывает нарушение определенных фрагментов и связей в его кристаллической решетке с последующим переходом материала в аморфное состояние. На ИК-спектрах переход из кристаллического в полукристаллическое или аморфное состояния минерала сопровождается снижением, уширением и сглаживанием интенсивностей полос поглощения, а также их смещением в сторону высоких волновых чисел (таблица 14). Так, после 1 мин механообработки наблюдается снижение

интенсивностей колебаний ОН-групп и силикатной структуры. При более длительном воздействии (2 и 3 мин) в процессе разупорядочивания его структуры наблюдается исчезновение полосы поглощения при 936 см^{-1} и максимумов при 3670 см^{-1} и 3650 см^{-1} , что свидетельствует разрыву связи Al-OH и нарушению связи Al-O-Si. Известно, что механоактивация каолинита вызывает структурные нарушения в первую очередь в октаэдрических слоях кристаллической решетки [64,123].

Таблица 14 – Максимумы поглощения на ИК-спектрах каолинита в зависимости от продолжительности механоактивации

| | Волновое число, см^{-1} | | | |
|------------------|----------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | исх. | м/акт. 1 мин | м/акт. 2 мин | м/акт. 3 мин |
| $\nu\text{O-H}$ | 3685 | 3694 | 3695 | 3697 |
| | 3670 | 3670 | - | - |
| | 3650 | - | - | - |
| | 3620 | 3621 | 3623 | 3625 |
| $\nu\text{Si-O}$ | 1115 | 1116 | 1117 | 1118 |
| | 1025 | 1028 | 1030 | 1030 |
| | 1003 | 1006 | 1008 | 1010 |
| | 936 | 938 | - | - |
| | 910 | 911 | 911 | 912 |
| | 788 | 795 | 797 | 797 |
| | 750 | 750 | 750 | 750 |

Из данных таблицы 14 видно, что во всех ИК-спектрах механоактивированного каолинита обнаружено смещение всех характеристических спектральных полос в сторону высоких частот. Данные результаты указывают на изменение силового взаимодействия в тетраэдрических позициях, связанное с нарушением целостности октаэдрических слоев алюмосиликата в результате механической обработки [62,63].

Сравнение инфракрасных спектров порошка галлуазита с разной продолжительностью механоактивации демонстрирует значительное снижение интенсивности с ростом времени обработки (рисунок 23).

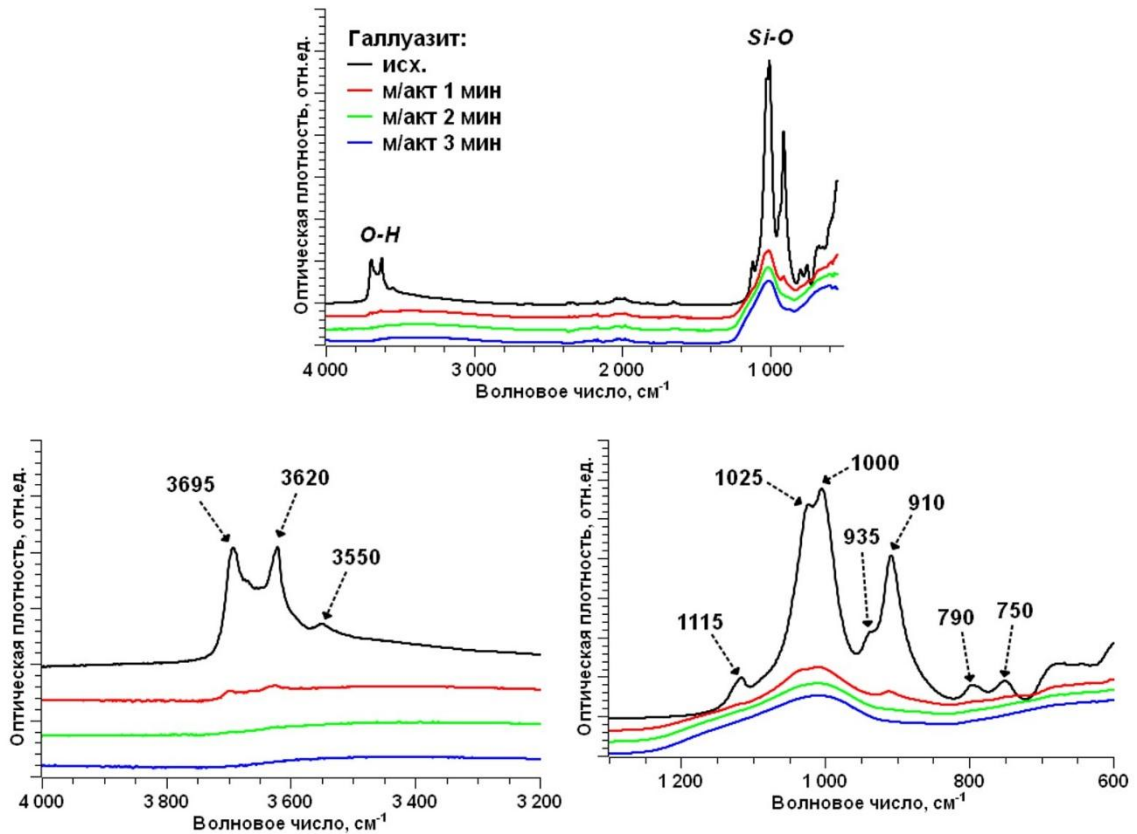


Рисунок 23 – ИК-спектры галлуазита в зависимости от времени механоактивации

Однако в отличие от каолинита у порошка галлуазита после 1 мин обработки наблюдается значительное снижение и исчезновение характеристических полос поглощения при 3550 см^{-1} , 1115 см^{-1} , 1025 см^{-1} , 935 см^{-1} , 790 см^{-1} и 750 см^{-1} (таблица 15), что свидетельствует о разрушении кристаллической структуры и переходе в аморфное состояние. При длительном воздействии в течение 2 и 3 мин характеристические колебания ОН-групп не зарегистрированы на ИК-спектрах, наблюдается лишь наличие полосы с меньшей интенсивностью кремнекислородного каркаса (1000 см^{-1}).

Таблица 15 – Максимумы поглощения на ИК-спектрах галлуазита в зависимости от продолжительности механоактивации

| | Волновое число, см ⁻¹ | | | |
|-------|----------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | исх. | м/акт. 1 мин | м/акт. 2 мин | м/акт. 3 мин |
| νO-H | 3695 | 3696 | - | - |
| | 3620 | 3622 | - | - |
| | 3550 | - | - | - |
| νSi-O | 1115 | - | - | - |
| | 1025 | - | - | - |
| | 1000 | 1009 | 1010 | 1010 |
| | 935 | - | - | - |
| | 910 | 911 | - | - |
| | 790 | - | - | - |
| | 750 | - | - | - |

Как и в случае механоактивации каолинита у галлуазита также зарегистрировано смещение полосы при 1000 см⁻¹ в сторону высоких волновых чисел как показано в таблице 15.

В ранее выполненных исследованиях по механохимии глинистых минералов показано, что механическая активация эффективна не только как способ диспергирования частиц силиката и увеличения его реакционной способности, но и как метод, обеспечивающий более равномерное распределение частиц в полимерной матрице [64,95,124]. Исследование текстурных и структурных характеристик алюмосиликатов подтверждает, что в результате механоактивации протекают глубокие физико-химические и структурные преобразования. При механоактивации каолинита, несмотря на разрушение кристаллической структуры в различных кристаллографических направлениях, наблюдается сохранение упорядоченности структуры. При этом методом ААС зафиксировано увеличение содержания катионов алюминия, что свидетельствует об их высвобождении в результате разрушения октаэдрического слоя под воздействием механических напряжений. На рисунке 24 представлена схема разрушения кристаллической структуры каолинита при механоактивации.

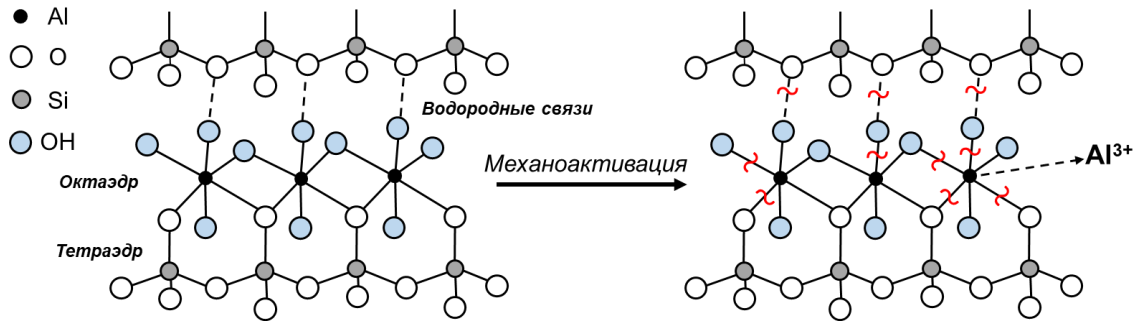


Рисунок 24 – Схема разрушения октаэдрической структуры каолинита при механической активации

В соответствии с имеющимися в научной литературе сведениями, высвобождающиеся ионы алюминия способны участвовать в процессах структурирования ПКМ, при этом взаимодействие с ПТФЭ реализуется посредством донорно-акцепторного механизма [125]. Катионы Al^{3+} , обладая вакантными орбиталями, образуют координационные связи с атомами фтора, содержащими неподеленные электронные пары, что интенсифицирует межфазное взаимодействие на границе раздела фаз «полимерная матрица-наполнитель». Данное предположение подкрепляется в выраженной комплексообразующей способности алюминия по отношению к фторид-анионам, которая проявляется в формировании термодинамически стабильных комплексных соединений [126].

В отличие от каолинита галлуазит при механоактивации претерпевает практически полную аморфизацию. Об этом свидетельствует резкое снижение интенсивности и исчезновение характерных кристаллических пиков на рентгенограммах при значительно меньшей продолжительности обработки. Ускоренная деструкция кристаллической структуры галлуазита обусловлена комплексом структурно-морфологических и физико-химических факторов. Во-первых, трубчатая структура обеспечивает высокое отношение поверхности к объему и, как следствие, более эффективную передачу механической энергии. Во-вторых, относительно низкая исходная степень кристалличности и высокая дефектность упаковки слоев облегчают нарушение дальнего порядка. Механизм деформации при измельчении

включает одновременное сплющивание и разрыв трубок, что приводит к быстрой потере трехмерной упорядоченности как по базальной, так и по призматическим плоскостям [127-128].

Таким образом, результаты комплексного исследования свойств и структуры каолинита и галлуазита с целью установления оптимального времени механоактивации позволили выявить, что для каолинита 2-минутная обработка является оптимальной продолжительностью активации, при которой достигается максимальное диспергирование частиц и повышение его реакционной способности. В случае галлуазита происходит разрушение структуры нанотрубок, приводящее к агломерации и аморфизации частиц. По этой причине далее в работе был использован галлуазит без механоактивации.

3.2. Исследование физико-механических свойств ПКМ

Результаты исследования физико-механических характеристик ПКМ на основе ПТФЭ в зависимости от содержания каолинита, галлуазита и шпинели магния приведены в таблицах 16 и 17.

Таблица 16 – Физико-механические характеристики ПКМ на основе ПТФЭ, каолинита и шпинели магния

| Содержание наполнителя, мас. % | | Прочность при растяжении $\Delta\sigma_p$, МПа | Относительное удлинение при разрыве $\Delta\varepsilon_p$, % | Модуль упругости E, МПа |
|--------------------------------|-----|---|---|--------------------------------|
| К | ШМ | | | |
| 0 | | 29 ± 2 | 400 ± 40 | 440 ± 44 |
| 1,0 | - | 26 ± 2 | 350 ± 35 | 390 ± 39 |
| 0,8 | 0,2 | 27 ± 2 | 335 ± 33 | 370 ± 37 |
| 0,9 | 0,1 | 27 ± 2 | 365 ± 36 | 390 ± 39 |
| 2,0 | - | 25 ± 2 | 300 ± 30 | 390 ± 39 |
| 1,5 | 0,5 | 27 ± 2 | 325 ± 32 | 370 ± 37 |
| 1,8 | 0,2 | 26 ± 2 | 350 ± 35 | 360 ± 36 |
| 5,0 | - | 21 ± 2 | 270 ± 27 | 400 ± 40 |
| 4,0 | 1,0 | 22 ± 2 | 290 ± 29 | 390 ± 39 |
| 4,5 | 0,5 | 24 ± 2 | 285 ± 28 | 390 ± 39 |
| 4,8 | 0,2 | 23 ± 2 | 270 ± 15 | 380 ± 38 |

Таблица 17 – Физико-механические характеристики ПКМ на основе ПТФЭ, галлуазита и шпинели магния

| Содержание наполнителя, мас. % | | Прочность при растяжении $\Delta\sigma_p$, МПа | Относительное удлинение при разрыве $\Delta\varepsilon_p$, % | Модуль упругости E , МПа |
|--------------------------------|-----|---|---|--------------------------------|
| Г | ШМ | | | |
| 0 | | 29 ± 2 | 400 ± 40 | 440 ± 44 |
| 1,0 | - | 22 ± 2 | 215 ± 21 | 410 ± 41 |
| 0,8 | 0,2 | 23 ± 2 | 195 ± 19 | 300 ± 30 |
| 0,9 | 0,1 | 22 ± 2 | 220 ± 22 | 380 ± 38 |
| 2,0 | - | 15 ± 1 | 115 ± 11 | 460 ± 46 |
| 1,5 | 0,5 | 16 ± 1 | 175 ± 17 | 410 ± 41 |
| 1,8 | 0,2 | 15 ± 1 | 160 ± 16 | 300 ± 30 |
| 5,0 | - | 9 ± 1 | 15 ± 1 | 570 ± 57 |
| 4,0 | 1,0 | 11 ± 1 | 25 ± 2 | 540 ± 54 |
| 4,5 | 0,5 | 11 ± 1 | 30 ± 3 | 330 ± 33 |
| 4,8 | 0,2 | 10 ± 1 | 15 ± 1 | 330 ± 33 |

Введение алюмосиликатов с различной морфологией частиц приводит к существенному изменению физико-механических свойств ПТФЭ. Так, при введении каолинита (1 и 2 мас. %) наблюдается сохранение показателей физико-механических параметров на уровне исходного полимера, а при введении галлуазита – снижение. Известно [129], что улучшение служебных свойств композитов может возникнуть, когда наполнители, концентрируясь в аморфных областях, упрочняют и увеличивают плотность его упаковки. А снижение прочности и, следовательно, хрупкости объясняется повышением жесткости макромолекул, взаимодействующих с модификатором в пределах аморфной фазы. На рисунке 25 представлены результаты исследования прочности при растяжении в зависимости от состава и содержания наполнителей.

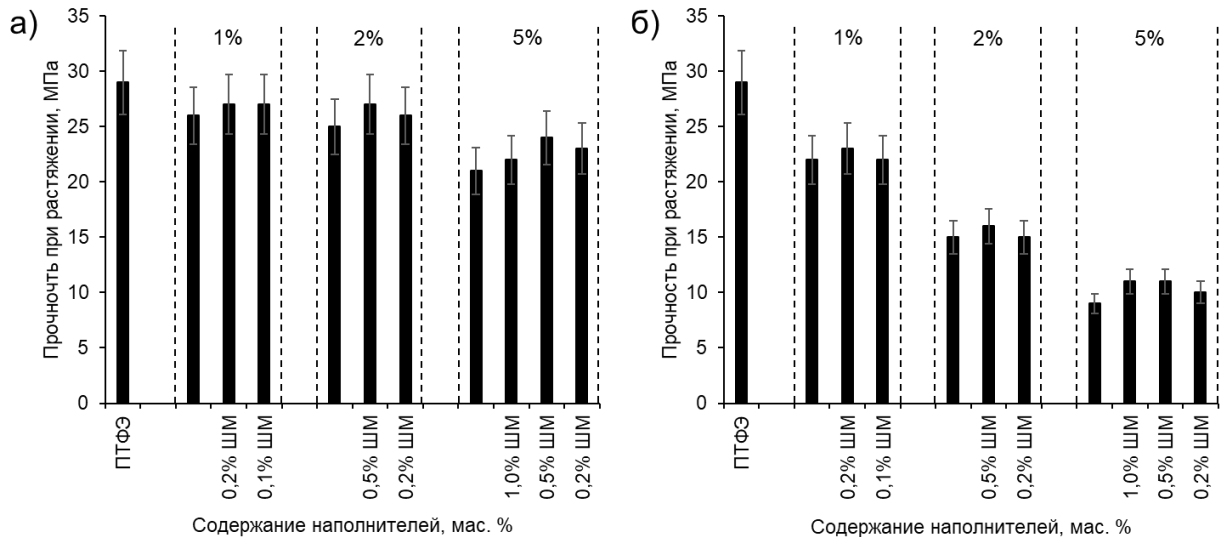


Рисунок 25 – Зависимость прочности при растяжении ПКМ от содержания и состава наполнителей: а) каолинит+ШМ; б) галлуазит+ШМ

При введении каолинита совместно со ШМ в концентрации, не превышающей 2 мас. %, прочность при растяжении сохраняется на уровне исходного ПТФЭ; при увеличении содержания наполнителей свыше 2 мас. % наблюдается некоторое снижение. В случае введения галлуазита, напротив, зарегистрировано снижение прочности при растяжении во всем исследованном диапазоне концентраций.

Идеей использования в качестве функциональной добавки шпинели магния является способность наночастиц к самоорганизации, т. е. за счет своей высокой структурной активности нанодисперсные частицы в объеме полимерной матрицы стремятся к кластерообразованию, что способствует армированию материала, приводящему к повышению прочностных характеристик [130]. Дополнительная модификация шпинелью магния способствовала некоторому повышению прочности при растяжении по сравнению с образцами, содержащими только алюмосиликаты, в пределах исследуемых концентраций.

Известно, что характер межфазного взаимодействия во многом определяет физико-механические свойства композита [36,131]. Сохранение прочностных характеристик на уровне исходного полимера достигается при

формировании интеркалированной и эксфолиированной структуры, когда полимерные цепи проникают в межслоевые пространства наполнителя и слои полностью разделяются и равномерно распределяются в матрице. Такая морфология обеспечивает большую площадь межфазного контакта, эффективную передачу напряжений и предотвращает образование агломератов – концентраторов напряжений. Напротив, формирование микрокомпозита приводит к снижению прочности из-за слабого межфазного взаимодействия и структурных дефектов.

На рисунке 26 и 27 представлены результаты исследования относительного удлинения при разрыве и модуля упругости исследуемых ПКМ.

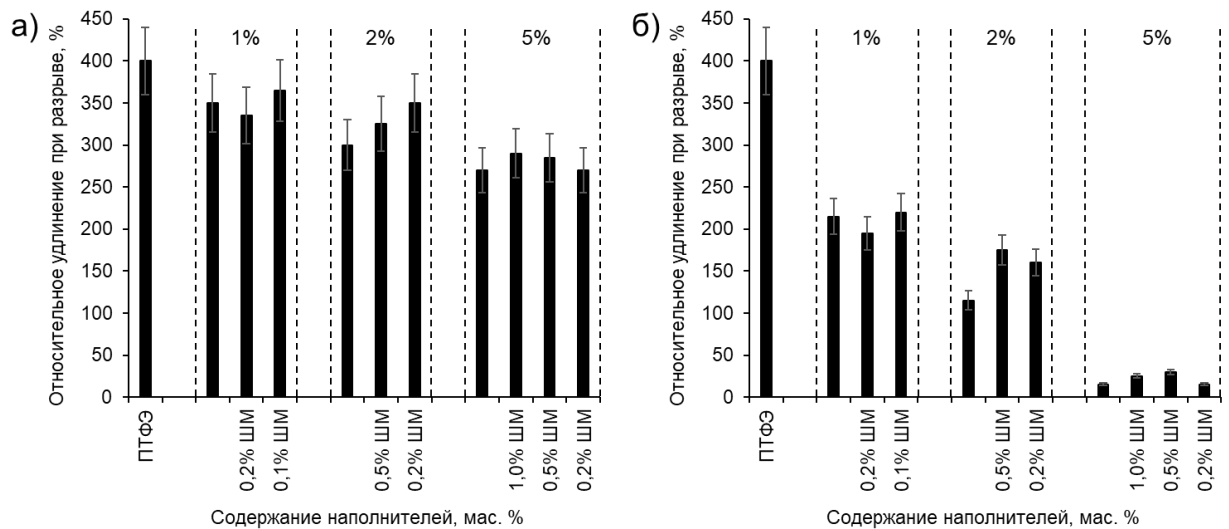


Рисунок 26 – Зависимость относительного удлинения при разрыве ПКМ от содержания и состава наполнителей: а) каолинит и ШМ; б) галлуазит и ШМ

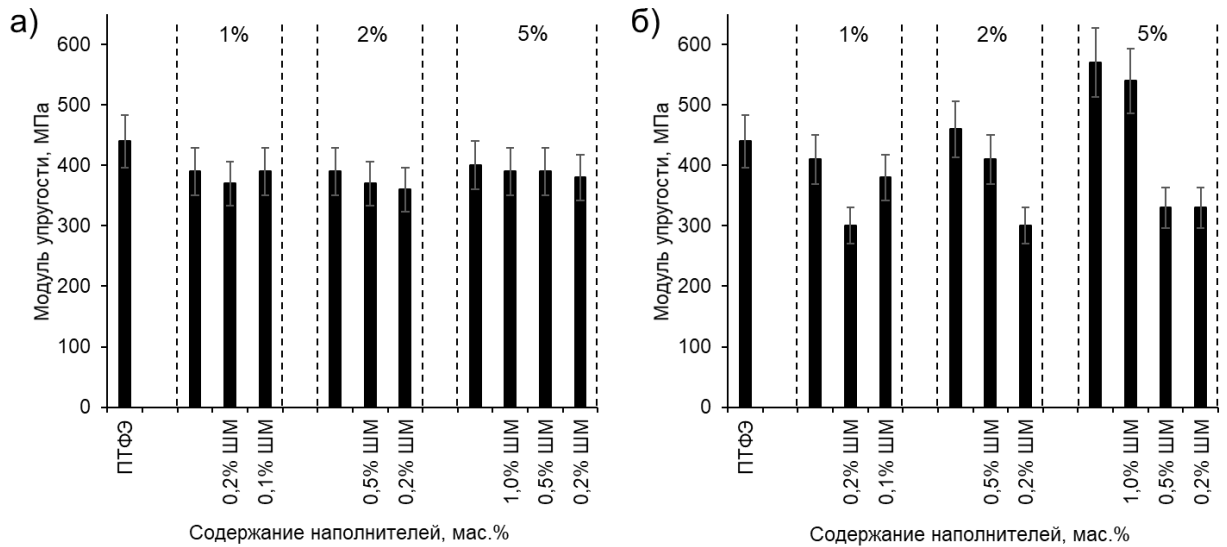


Рисунок 27 – Зависимость модуля упругости ПКМ от содержания и состава наполнителей: а) каолинит и ШМ; б) галлузит и ШМ

Известно, что модуль упругости характеризует степень усиления (упрочнения) материала. Однако, если материал обладает высокими значениями модуля упругости, но при этом имеет низкие прочностные и эластические свойства, то такой материал относят к хрупким. Такая тенденция прослеживается у ПКМ с галлузитом. С ростом содержания наполнителя наблюдается снижение прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве при этом повышается модуль упругости. Данное изменение свойств является результатом охрупчивания материала, вызванного снижением релаксационных процессов в системе за счет введения значительного количества наполнителя и образования дефектных областей. Также это поведение обусловлено структурным разрыхлением в композитной системе. Это явление обычно наблюдается, когда концентрация наполнителя превышает оптимальный порог в композитах на основе ПТФЭ. В таких случаях образующиеся микродефекты действуют как центры концентрации напряжений, способствуя преждевременному разрушению материала под растягивающей нагрузкой. Эти результаты согласуются с исследованиями [132], демонстрирующими снижение относительного удлинения в ПТФЭ с увеличением содержания галлузита. Наблюдаемое снижение удлинения

коррелирует с повышенной жесткостью композита, о чем свидетельствуют повышенные значения модуля упругости ПКМ. Гипотеза о том, что нанотрубчатая морфология галлуазита занимает больший эффективный объем внутри полимерной матрицы по сравнению с частицами каолинита при эквивалентных концентрациях, обуславливает более быстрое достижение критического концентрационного предела для галлуазита. Повышение жесткости ПКМ при введении наполнителей можно оценить по росту значений твердости, как показано на рисунке 28.

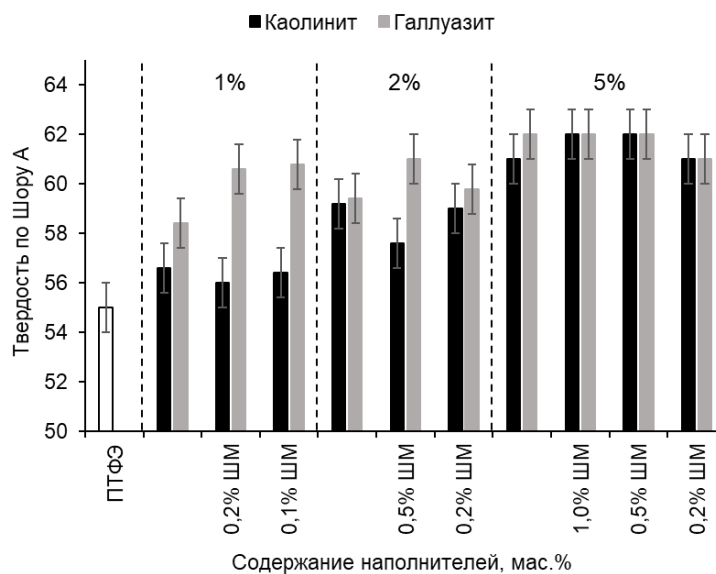


Рисунок 28 – Твердость по Шору D ПТФЭ и композитов

Как показано на рисунке 28, в композитах наблюдается умеренное увеличение твердости по Шору D по сравнению с исходным ПТФЭ. Наиболее значительное повышение твердости наблюдается в гибридной системе галлуазита со ШМ, превосходя эффект, наблюдаемый в композитах каолинит+ШМ. Сочетание нанотрубок галлуазита со ШМ демонстрирует эффективную армирующую способность модификаторов в полимерной матрице. Наблюдаемая тенденция к повышению твердости согласуется с результатами, полученными в [133], которые объясняются эффективным армированием матрицы ПТФЭ. Однако при содержании наполнителя 5 мас. % обе системы демонстрируют сопоставимое повышение твердости, что позволяет предположить, что наполнители преимущественно заполняют

аморфные области ПТФЭ благодаря взаимодополняющему действию обеих комбинаций наполнителей (каолинит+ШМ и галлуазит+ШМ). Введение каолинита со шпинелью магния сохраняет механические свойства, сопоставимые с ненаполненным ПТФЭ, тогда как добавление галлуазита со шпинелью магния снижает эластичность материала и увеличивает жесткость композита.

В таблице 18 представлены результаты исследования прочности при сжатии ПКМ от содержания и состава добавляемых наполнителей.

Таблица 18 – Результаты испытаний ПТФЭ и ПКМ на прочность при сжатии

| Содержание наполнителя, мас. % | | ПТФЭ+каолинит+ШМ | | ПТФЭ+галлуазит+ШМ | |
|-----------------------------------|-----|--|-------------|-------------------|-------------|
| | | Прочность при сжатии (МПа) при заданной установленной деформации: | | | |
| К / Г | ШМ | 10% | 25% | 10% | 25% |
| 0 | | 15±1 | 24±2 | 15±1 | 24±2 |
| 1,0 | - | 16±1 | 24±2 | 19±2 | 25±2 |
| 0,8 | 0,2 | 16±1 | 24±2 | 19±2 | 25±2 |
| 0,9 | 0,1 | 16±1 | 24±2 | 19±2 | 25±2 |
| 2,0 | - | 16±1 | 24±2 | 20±2 | 26±2 |
| 1,5 | 0,5 | 17±1 | 25±2 | 20±2 | 26±2 |
| 1,8 | 0,2 | 17±1 | 25±2 | 20±2 | 25±2 |
| 5,0 | - | 17±1 | 25±2 | 20±2 | 26±2 |
| 4,0 | 1,0 | 18±1 | 26±2 | 21±2 | 26±2 |
| 4,5 | 0,5 | 18±1 | 26±2 | 21±2 | 25±2 |
| 4,8 | 0,2 | 18±1 | 26±2 | 21±2 | 26±2 |

Испытания показали, что при введении в ПТФЭ алюмосиликатов совместно со ШМ прочность при сжатии незначительно повышается с 24 до 26 МПа (при установленной деформации 25%). Максимум значения прочности при сжатии (26 МПа) наблюдается у образцов композитов, содержащих 5 мас. % наполнения, что обусловлено прежде всего повышением плотности ПКМ (рисунок 29). Введение алюмосиликатов совместно с функциональной добавкой закономерно приводит к увеличению плотности, поскольку глинистые минералы плотнее полимеров. Большая плотность композитов с галлуазитом обусловлена его нанотрубчатой структурой,

которая обеспечивает более эффективное заполнение объема полимера плотным минеральным веществом по сравнению с каолинитом. Из данных, приведенных в таблице 18, видно, что образцы композитов с галлуазитом демонстрируют относительно высокие значения прочности при сжатии (при установленной деформации 10%) относительно ПКМ с каолинитом, что коррелирует с результатами измерения плотности (рисунок 29) [134-138]. Таким образом, более высокая прочность при сжатии композитов ПТФЭ+Г+ШМ, вероятно, обусловлена уплотнением материала за счет упрочняющего эффекта нанотрубок галлуазита в полимерной матрице, формирующих внутреннюю структурную сеть, которая может противостоять прилагаемой нагрузке.

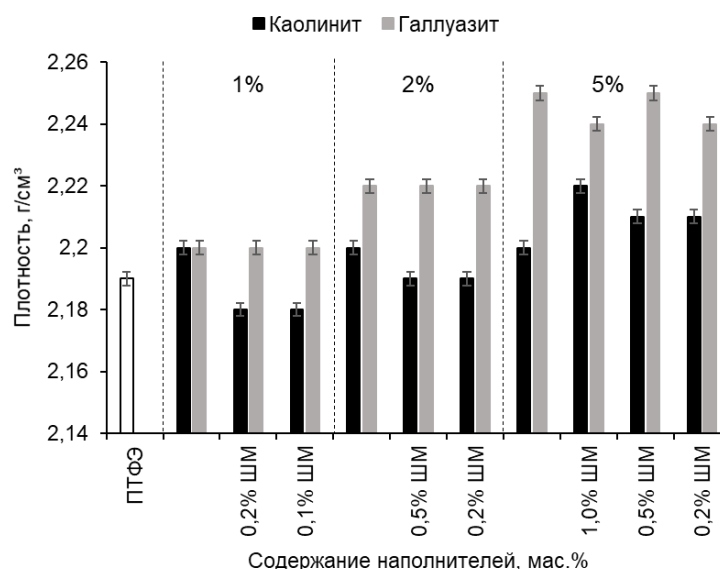


Рисунок 29 – Плотность ПТФЭ и композитов

Таким образом, исследование физико-механических свойств композитов на основе ПТФЭ и алюмосиликатов свидетельствует, что модификация каолинитом и шпинелью магния (≤ 2 мас. %) позволяет сохранить свойства на уровне исходного полимера. В то же время введение галлуазита и ШМ приводит к их снижению. Показано эффективное влияние шпинели магния на прочностные показатели композитов, демонстрируется повышение прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве в пределах эквивалентных концентраций наполнения.

3.3. Исследование термодинамических характеристик ПКМ

Известно, что энергия межфазного взаимодействия относится к числу важных факторов, которые определяют изменение свойств полимерных композиционных материалов и характер процессов, происходящих на границе раздела фаз [139]. Вместе с тем, экспериментальное определение энергии межфазного взаимодействия в полимерных композиционных системах связано со значительными методическими трудностями, особенно в случае ПТФЭ. Специфические структурные особенности ПТФЭ ограничивают использование большинства традиционных методов исследования. Наиболее информативным подходом к оценке межфазного взаимодействия считается термодинамический метод, базирующийся на измерении энтальпии плавления и энергии Гиббса смешения компонентов с помощью изотермической калориметрии. В связи с этим, для оценки энергетического состояния граничных слоев «наполнитель-полимерная матрица» и повышения адгезионного взаимодействия компонентов при создании ПКМ были исследованы термодинамические параметры (таблица 19) разработанных материалов в зависимости от типа и содержания наполнителей. На рисунке 30 приведены термограммы исследуемых композитов, которые характеризуется кривой, присущей ПТФЭ-композитам.

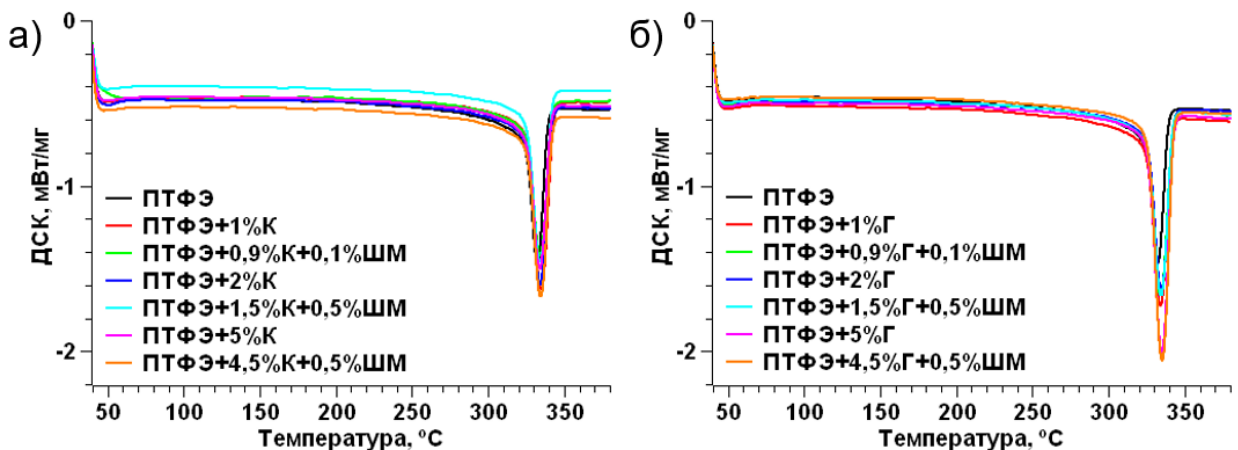


Рисунок 30 –Термограммы композитов, содержащих: а) каолинит и ШМ;
б) галлуазит и ШМ

Таблица 19 – Термодинамические параметры ПКМ на основе ПТФЭ, каолинита и шпинели магния

| Содержание наполнителя, мас. % | | ПТФЭ+каолинит+ШМ | | | ПТФЭ+галлуазит+ШМ | | |
|--------------------------------|-----|--------------------------|------------------------------|--------------|--------------------------|------------------------------|--------------|
| К / Г | ШМ | $T_{пл}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_{пл}, \text{Дж/Г}$ | $\alpha, \%$ | $T_{пл}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_{пл}, \text{Дж/Г}$ | $\alpha, \%$ |
| 0 | | 332 | 36 | 44 | | | |
| 1,0 | - | 335 | 52 | 64 | 334 | 48 | 59 |
| 0,8 | 0,2 | 334 | 48 | 58 | 334 | 43 | 52 |
| 0,9 | 0,1 | 334 | 46 | 56 | 334 | 37 | 45 |
| 2,0 | - | 334 | 47 | 57 | 335 | 45 | 55 |
| 1,5 | 0,5 | 334 | 50 | 61 | 334 | 45 | 54 |
| 1,8 | 0,2 | 334 | 42 | 51 | 335 | 40 | 48 |
| 5,0 | - | 334 | 42 | 51 | 335 | 54 | 66 |
| 4,0 | 1,0 | 335 | 53 | 65 | 335 | 47 | 58 |
| 4,5 | 0,5 | 335 | 48 | 59 | 335 | 54 | 66 |
| 4,8 | 0,2 | 334 | 47 | 57 | 335 | 62 | 75 |

Примечание: $T_{пл}$ – температура плавления, $^\circ\text{C}$; $\Delta H_{пл}$ – энтальпия плавления, Дж/Г; α – степень кристалличности, определенная методом ДСК, %

Анализ результатов (таблица 19) свидетельствует, что включение наполнителей в кристаллизирующийся полимер вызывает изменение термодинамического состояния материала. Наблюдаемый эффект обусловлен взаимодействием частиц наполнителя с полимерной матрицей в расплавленном состоянии, которое влияет на подвижность макромолекулярных цепей [131]. В работе [140] было предложено рассматривать величину энтальпии плавления как сумму двух термодинамических вкладов: первый обусловлен энергией межфазного взаимодействия на границе раздела фаз полимер-наполнитель, а второй – структурно-морфологическими изменениями полимера в приграничных слоях. Межфазное взаимодействие во многом определяет прочность связи полимерной матрицы с поверхностью наполнителя. Кроме того, наблюдаемые структурные изменения в приграничной зоне обусловлены релаксационными процессами и фазовым состоянием полимера. В частности, у кристаллизирующихся полимеров они проявляются в изменении степени

кристалличности, в то время как у стеклообразных полимеров – в формировании неравновесной структуры аморфной фазы [141].

Результаты обработки ДСК-термограмм свидетельствуют, что во всех исследуемых составах ПКМ зарегистрировано небольшое смещение на 2-3°C температуры плавления в область более высоких температур по сравнению с ненаполненным ПТФЭ. Наблюдаемое изменение, вероятно, связано с формированием более упорядоченной кристаллической структуры при введении наполнителей, поскольку температура плавления кристаллитов зависит от их толщины и степени упорядоченности: более упорядоченные ламели плавятся при более высоких температурах [142]. При этом введение наполнителей в ПТФЭ сопровождается повышением энтальпии плавления и степени кристалличности, характер и величина которых определяются типом алюмосиликатного наполнителя, содержанием наполнителей и соотношением со ШМ. Так, максимальное увеличение энтальпии плавления (на 72%) и степени кристалличности (на 70%) достигается при использовании бинарного наполнения: 4,8 мас. % галлуазита и 0,2 мас. % шпинели магния. Наблюдаемый эффект, вероятно, обусловлен морфологическими особенностями галлуазита, обеспечивающими большую площадь контакта. Кроме того, повышение содержания галлуазита в композите ограничивает подвижность макромолекул, что требует больше энергии для разрушения меж- и внутримолекулярных взаимодействий при переходе в расплавленное состояние. При этом шпинель магния оказывает усиливающее действие, повышая эффективность алюмосиликатных наполнителей даже при минимальных концентрациях, что отражается в росте термодинамических характеристик. Так, в каолинит содержащих композициях при 5 мас. % наполнения увеличение содержания ШМ приводит к росту значения энтальпии плавления и степени кристалличности на 12-26% и 12-27%, соответственно.

По результатам проведенного исследования установлено, что модификация ПТФЭ посредством введения в его состав алюмосиликатных

наполнителей в комбинации со шпинелью магния сопровождается изменением термодинамических характеристик системы. Отмечено увеличение значений энтальпии плавления и степени кристалличности, а также фиксируется незначительный рост температуры плавления. Наблюдаемые изменения термодинамических характеристик обусловлены выраженным межфазным взаимодействием между полимером и наполнителями на границе раздела фаз.

3.4. Исследование структуры ПКМ методом рентгеноструктурного анализа

С целью установления влияния наполнителей на процессы структурообразования полимерных композитов был проведен рентгеноструктурный анализ (РСА), результаты которого приведены на рисунках 31–34, а также в таблицах 20 и 21.

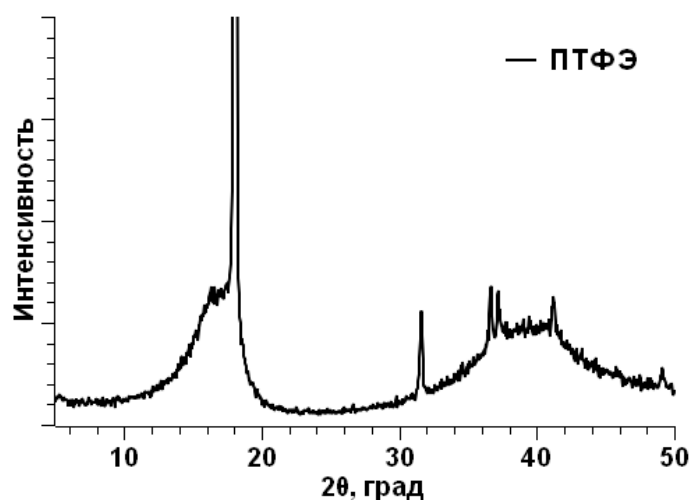


Рисунок 31 – Рентгенограмма исходного ПТФЭ

На рентгеновских картинах ПТФЭ (рисунок 31) и композитов на его основе (рисунки 32 и 33) отчетливо наблюдаются кристаллические пики при $2\theta \sim 18^\circ$, 31° , 37° и 41° и гало аморфной фазы в областях $2\theta \sim 10-20^\circ$, $30-50^\circ$, которые относятся к типичным для ПТФЭ рефлексам [10].

Пики 001 ($2\theta \sim 12^\circ$) и 002 ($2\theta \sim 25^\circ$), приведенные на рентгенограммах композитов (рисунки 32 и 33), относятся к базальным рефлексам

алюмосиликатов и характеризуют их слоевую периодичность. Исчезновение базальных отражений на рентгенограмме является критерием достижения эксфолиированного состояния, при котором отдельные силикатные слои распределены в полимерной матрице независимо друг от друга [143].

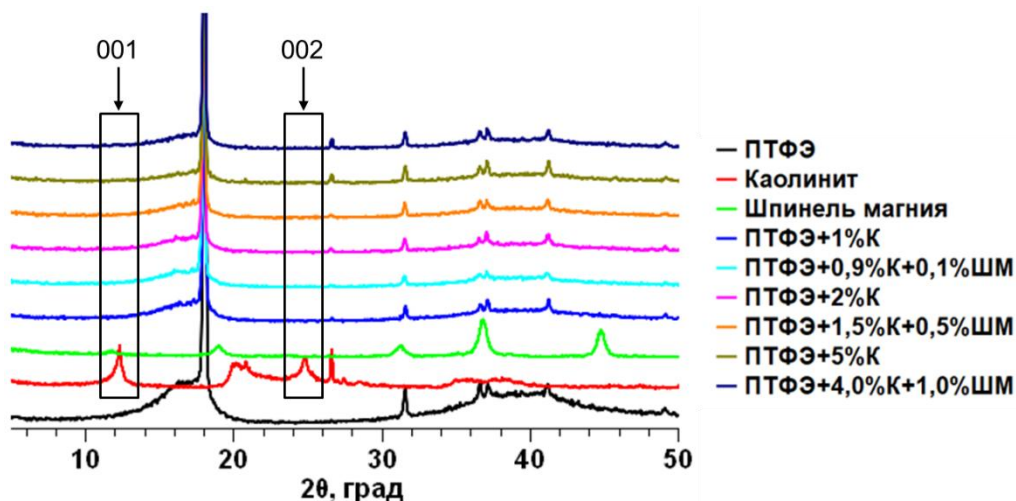


Рисунок 32 – Рентгенограмма ПКМ, содержащих каолинит и ШМ

При наполнении ПТФЭ механоактивированным каолинитом и ШМ на рентгенограммах базальный рефлекс исчезает во всех композитах, что свидетельствует о расслоении слоистого силиката на отдельные пластинки или о формировании эксфолиированной наноструктуры. Данный факт можно объяснить тем, что в структуре каолинита двухслойные элементарные пакеты не имеют между собой катионов, поскольку поверхности тетраэдрических и октаэдрических слоев не заряжены, т. к. заряд центральных атомов полностью скомпенсирован. Поэтому слои могут легко отдаляться друг от друга в результате сдвигового воздействия [116,137,144,145]. Таким образом, можно предположить, что каолинит в результате разрушения октаэдрического слоя после механической активации может оказаться в объеме полимера в процессе формирования в виде единичных пластинок. Наблюдаемое расслоение частиц каолинита в полимерной матрице указывает на усиление межфазного взаимодействия, что позволяет ПКМ сохранять механические свойства на уровне, сопоставимом с исходным ПТФЭ.

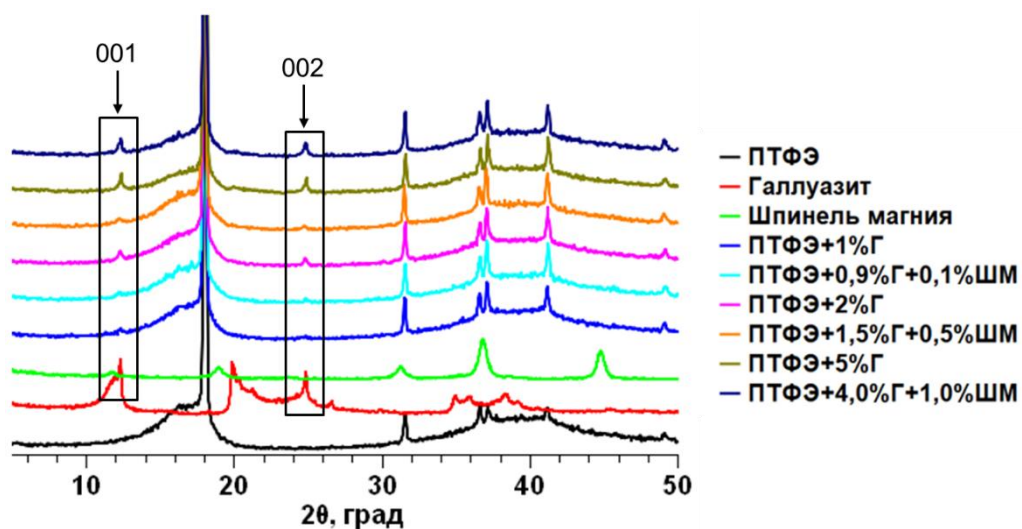


Рисунок 33 – Рентгенограмма ПКМ, содержащих галлуазит и ШМ

На рентгенограммах композитов (рисунок 33), содержащих галлуазит и ШМ, наблюдается сохранение базальных рефлексов (001 и 002), характеризующих слоистую периодичность нанотрубок алюмосиликата. Данное наблюдение является закономерным, учитывая отсутствие предварительной модификации поверхности галлуазита, которая могла бы привести к изменению его кристаллического порядка [137]. В таблице 20 представлены рассчитанные значения межплоскостного расстояния (d) микрокристаллитов силикатного наполнителя в ПКМ по формуле Брэгга-Вульфа.

Таблица 20 – Значения межплоскостного расстояния алюмосиликатов в ПКМ

| Содержание наполнителя, мас. % | | $d, \text{Å}$ | |
|--------------------------------|-----|---------------|-----------|
| | | ПТФЭ+К+ШМ | ПТФЭ+Г+ШМ |
| К / Г | ШМ | | |
| 1,0 | - | - | 7,15 |
| 0,8 | 0,2 | - | 7,15 |
| 0,9 | 0,1 | - | 7,15 |
| 2,0 | - | - | 7,15 |
| 1,5 | 0,5 | - | 7,16 |
| 1,8 | 0,2 | - | 7,16 |
| 5,0 | - | - | 7,15 |
| 4,0 | 1,0 | - | 7,17 |
| 4,5 | 0,5 | - | 7,15 |
| 4,8 | 0,2 | - | 7,16 |

Образование эксфолиированной структуры в ПКМ, содержащих каолинит и ШМ, также подтверждается отсутствием значений межплоскостного расстояния алюмосиликатов в ПКМ (таблица 20). В отличие от данных образцов композитов, для ПКМ с галлуазитом и ШМ характерно сохранение исходного значения межплоскостного расстояния ($\sim 7,2 \text{ \AA}$) алюмосиликата, что свидетельствует о неизменной периодической слоистой структуре наполнителя и образовании микрокомпозита. Таким образом, значительное улучшение свойств ПТФЭ-композита с каолинитом и ШМ является следствием эксфолиации частиц алюмосиликата, приводящей к формированию в объеме полимерной матрицы наноструктурированных областей.

Рентгенограммы ПКМ, представленные на рисунке 34, демонстрируют изменение содержания кристаллической и аморфной фаз в ПТФЭ, наполненного разным содержанием каолинита и галлуазита.

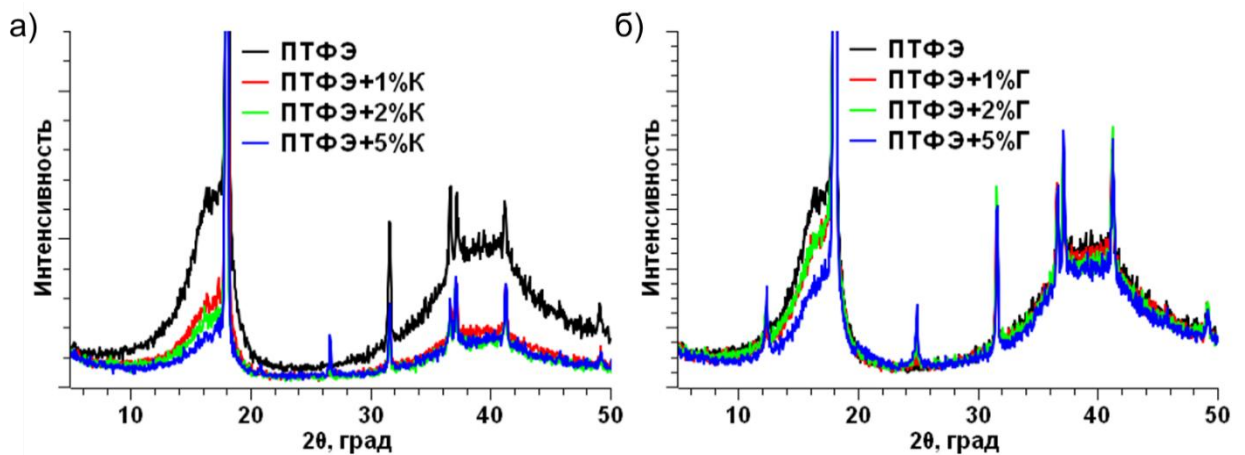


Рисунок 34 – Рентгенограммы ПКМ на основе ПТФЭ, содержащих каолинит (а) и галлуазит (б)

На рисунке 34 (а) наблюдается увеличение интенсивностей дифракционных пиков и существенное уменьшение фонового аморфного гало с ростом содержания каолинита в (1, 2 и 5 мас. %) при сопоставлении с исходным ПТФЭ. Данное изменение интенсивностей рефлексов свидетельствует об изменении соотношения кристаллической и аморфной фаз в полимере при введении каолинита, которое указывает о повышении

кристалличности материала [146]. Аналогичное поведение демонстрируется и при введении нанотрубчатого галлуазита (рисунок 34, б): наблюдается рост дифракционных пиков с ростом содержания наполнителя в ПКМ. Однако характер снижения интенсивности аморфного гало при введении каолинита выражена сильнее, чем при введении галлуазита, что связано с особенностями структуры алюмосиликатов и их взаимодействием с полимерной матрицей.

Механические характеристики ПТФЭ-композитов в значительной степени зависят от уровня кристалличности – доли кристаллической фазы в структуре материала [146]. При этом степень кристалличности, в свою очередь, во многом определяется скоростью охлаждения материала после спекания. Чем медленнее происходит охлаждение, тем выше содержание кристаллической фазы, поскольку низкая скорость создает оптимальные условия для роста и упорядочивания кристаллитов. При этом повышение кристалличности, как правило, приводит к снижению прочностных свойств материала, но одновременно заметно увеличивает модуль упругости [146]. Степень кристалличности ПКМ, определенных методом РСА, представлены в таблице 21.

Таблица 21 – Результаты обработки рентгенограмм

| Содержание наполнителя, мас. % | | Степень кристалличности α , % | |
|--------------------------------|-----|--------------------------------------|-----------|
| | | ПТФЭ+К+ШМ | ПТФЭ+Г+ШМ |
| К / Г | ШМ | | |
| 0 | | 64 | |
| 1,0 | - | 68 | 73 |
| 0,8 | 0,2 | 66 | 73 |
| 0,9 | 0,1 | 66 | 73 |
| 2,0 | - | 71 | 74 |
| 1,5 | 0,5 | 68 | 74 |
| 1,8 | 0,2 | 73 | 78 |
| 5,0 | - | 81 | 78 |
| 4,0 | 1,0 | 75 | 78 |
| 4,5 | 0,5 | 77 | 80 |
| 4,8 | 0,2 | 78 | 81 |

По результатам обработки рентгенограмм видно, что с ростом содержания наполнителей наблюдается повышение значений степени кристалличности, следовательно, доли регулярно упакованных структур. Дополнительное введение ШМ оказывает различное влияние на степень кристалличности в зависимости от типа алюмосиликатного наполнителя. В композиционной системе «ПТФЭ+галлуазит» введение ШМ в основном приводит к повышению степени кристалличности, что свидетельствует о высокой структурной активности шпинели магния в процессе структурообразования ПКМ. В композитах, содержащих каолинит, степень кристалличности при добавлении ШМ не превышает значений, характерных для соответствующих двухкомпонентных систем «ПТФЭ+каолинит». Наблюдаемое явление согласуется с результатами физико-механических испытаний: дополнительная модификация приводит к некоторому повышению прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве. Согласно представлениям, изложенным в работе [10], в многокомпонентных системах реализуется иной механизм структурной модификации по сравнению с двухкомпонентными композитами. Он основан на процессах структурной самоорганизации, протекающих за счет «кооперированного согласованного развития адсорбционно-ориентационных процессов» на поверхностях различных наполнителей [147]. Таким образом, характер изменения степени кристалличности в данных композитах таков, что предполагает оптимальное содержание ШМ, который влияет на достижение более эффективного взаимодействия между компонентами в процессе формирования ПКМ.

3.5. Исследование надмолекулярной структуры ПКМ методом сканирующей электронной микроскопии

С целью выявления непосредственного воздействия наполнителей на структурообразование в ПКМ были выполнены исследования надмолекулярной структуры с применением СЭМ. Учитывая, что

низкотемпературный скол материала разрушается по пути минимального энергозатрат, детальный анализ топографии поверхности скола может дать информацию, раскрывающую особенности формирования структуры в композитах. На рисунке 35 представлены микрофотографии надмолекулярной структуры исходного политетрафторэтилена при разных увеличениях.

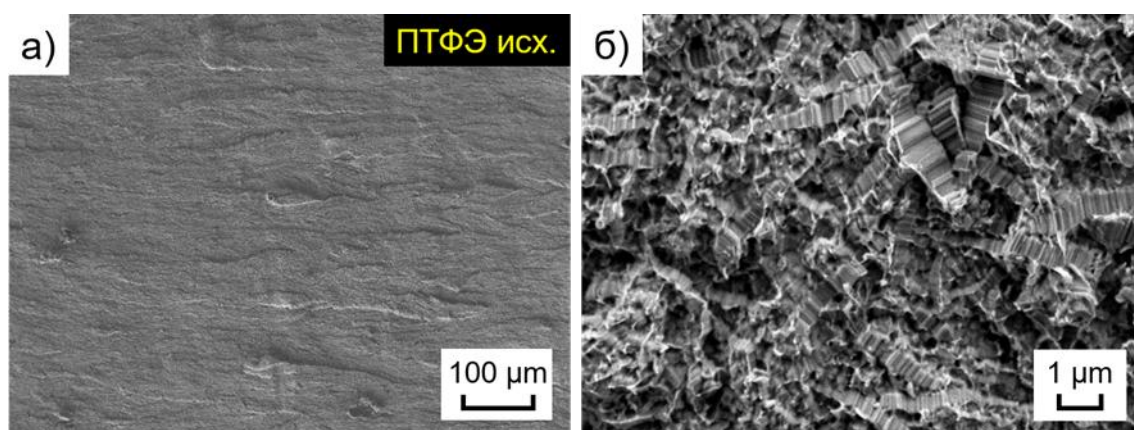


Рисунок 35 – Надмолекулярная структура исходного ПТФЭ при увеличениях: а) $\times 150$; б) $\times 10\,000$

Известно, что для ПТФЭ характерна ленточная надмолекулярная структура (рисунок 35, б) [7,148]. Известно, что при введении активных модификаторов надмолекулярная структура ПТФЭ претерпевает изменения, образуются структурные элементы, отличные от структуры исходного полимера [149]. Так, при введении алюмосиликатов подгруппы каолинита наблюдается трансформация надмолекулярной структуры ПТФЭ с формированием сферолитоподобных образований. На рисунках 36 и 37 представлены микрофотографии надмолекулярной структуры исследуемых композитов.

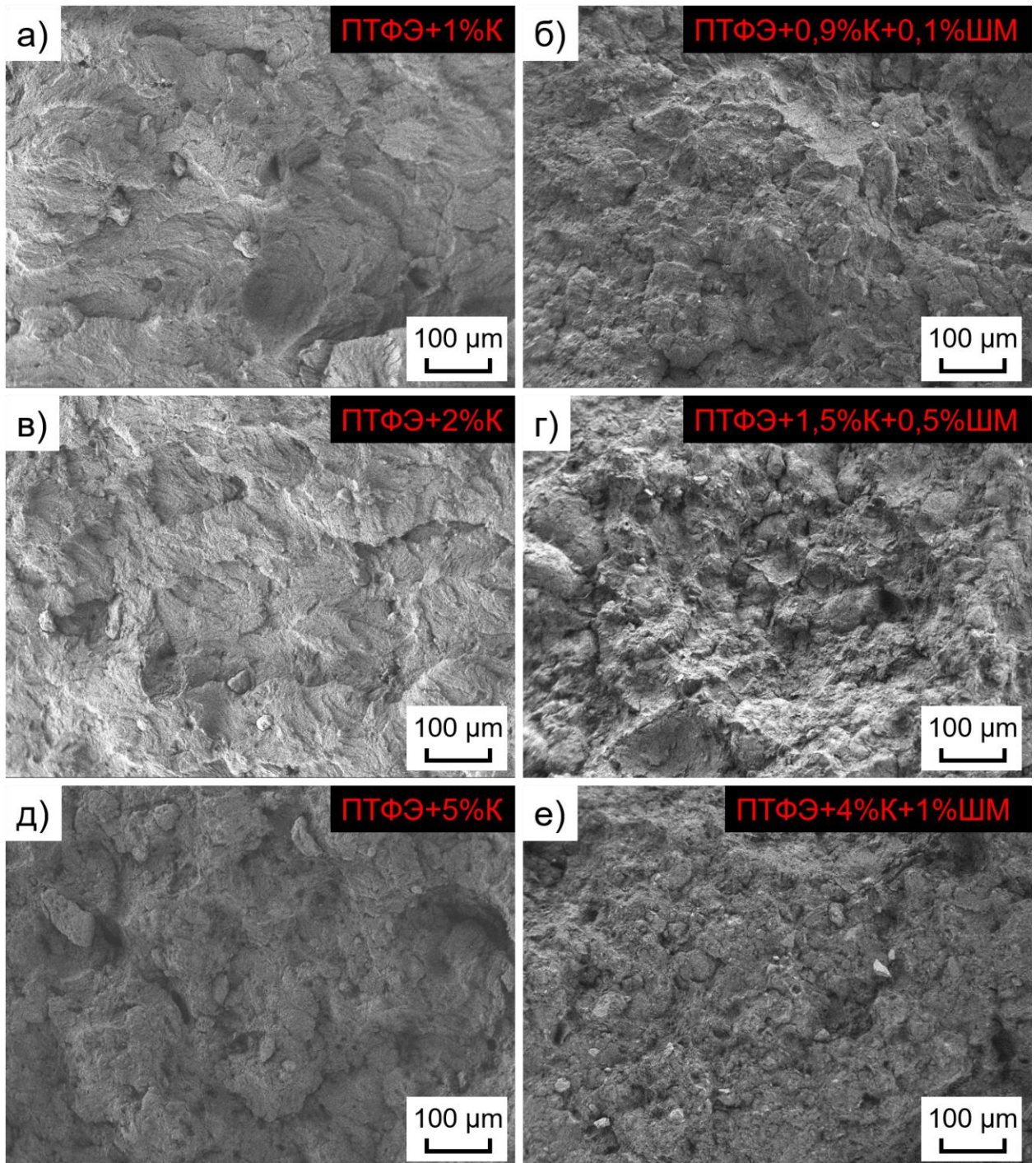


Рисунок 36 – Надмолекулярная структура ПКМ, содержащих:

а) 1%К; б) 0,9%К+0,1%ШМ; в) 2%К; г) 1,5%К+0,5%ШМ;

д) 5%К; е) 4%К+1%ШМ

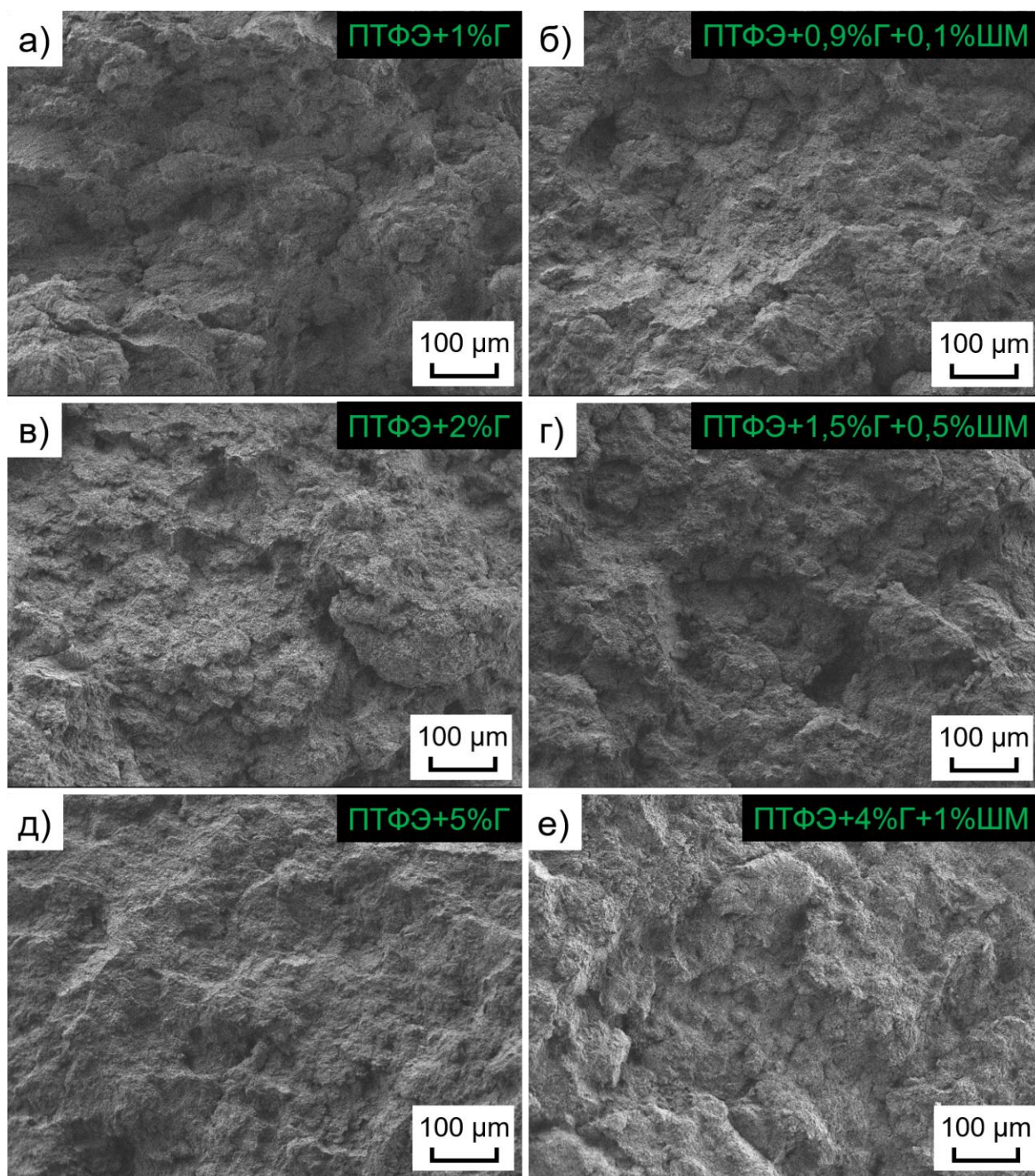


Рисунок 37 – Надмолекулярная структура ПКМ, содержащих:

а) 1%Г; б) 0,9%Г+0,1%ШМ; в) 2%Г; г) 1,5%Г+0,5%ШМ;

д) 5%Г; е) 4%Г+1%ШМ

Из полученных микрофотографий видно, что надмолекулярная структура композитов отличается от структуры исходного полимера вследствие участия частиц наполнителей в процессах кристаллизации. Одним из наиболее вероятных механизмов влияния модификаторов на

надмолекулярную структуру полимера является образование в полимерном композите переходных слоев на границе фаз. Как правило, эти слои оказывают значительное воздействие на процесс кристаллизации полимера в объеме композита [150]. В ходе смешения компонентов, прессования и последующей термообработки сегменты макромолекул активно адсорбируются на активной поверхности наполнителя, что приводит к упорядоченной ориентации цепей в аморфной фазе и, как следствие, к существенному изменению соотношения между кристаллической и аморфной составляющими полимерной матрицы [10]. Таким образом, частицы наполнителей служат центрами кристаллизации, от которых идет рост сферолитоподобных образований (рисунок 38).

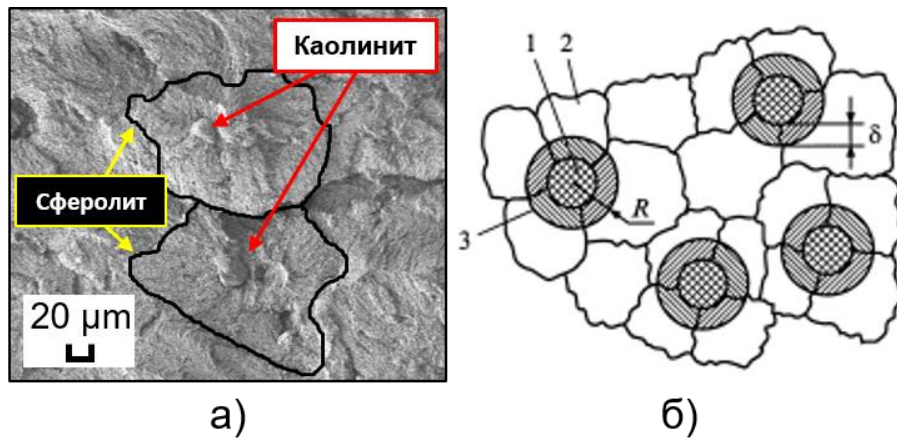


Рисунок 38 – Надмолекулярная структура ПКМ на основе ПТФЭ и каолинита (а) и схема формирования сферолитной структуры в композитах [151]

Таким образом, введение механоактивированного каолинита способствует формированию сферолитоподобных структур различных форм и размеров (рисунок 38, а). Поскольку в данной композиционной системе механоактивированные частицы каолинита выступают центрами зародышеобразования для роста кристаллов ПТФЭ, с ростом содержания наполнителя наблюдается уменьшение размеров сферолитоподобных образований в полимере. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителей приводит к разрыхлению надмолекулярной структуры. Сохранение физико-механических свойств композитов с каолинитом на

уровне исходного ПТФЭ объясняется формированием сферолитоподобных образований, представляющих собой более энергетически устойчивую организацию ПКМ [152,153].

Как показано на рисунке 39, введение малого количества (1 мас. %) галлуазита приводит к выраженным изменениям в структурной организации композиционного материала.

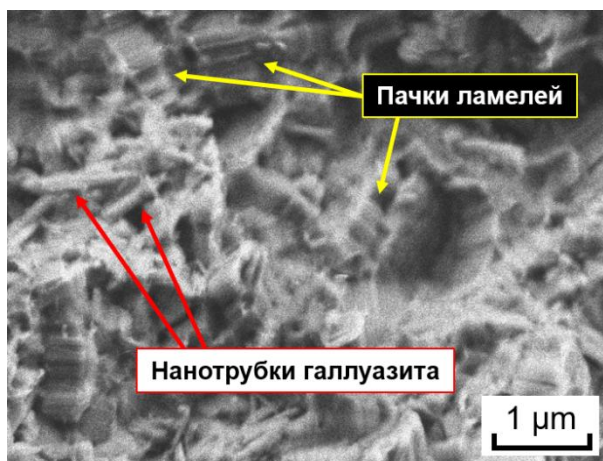


Рисунок 39 – Надмолекулярная структура ПКМ, содержащего 1 мас. % галлуазита (увеличение $\times 10\,000$)

Введение 1 мас. % нанотрубок галлуазита в ПТФЭ обуславливает формирование мелкосферолитных структур с неоднородными размерами. СЭМ-снимок при увеличении $\times 10\,000$ позволяет идентифицировать нанотрубки галлуазита, которые распределены в полимерной матрице хаотично и демонстрируют соразмерность с толщиной ламелей ПТФЭ. Полученные данные свидетельствуют о том, что даже при минимальных концентрациях нанотрубки галлуазита превышают оптимальный порог наполнения полимерной матрицы. Как следствие, повышение содержания галлуазита в композитах на основе ПТФЭ приводит к снижению их механических характеристик [154].

Следует отметить, что композиты с каолинитом, дополнительно содержащие магниевую шпинель, также характеризуются формированием мелкосферолитной надмолекулярной структуры (рисунок 36). Данный факт

свидетельствует о высокой скорости кристаллизации при введении в композиционную смесь «ПТФЭ+каолинит» структурно активную ШМ.

С целью оценки равномерности распределения частиц наполнителей в ПКМ проведены исследования методом энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа по Mg, Al, Si, результаты которого приведены на рисунках 40 и 41.

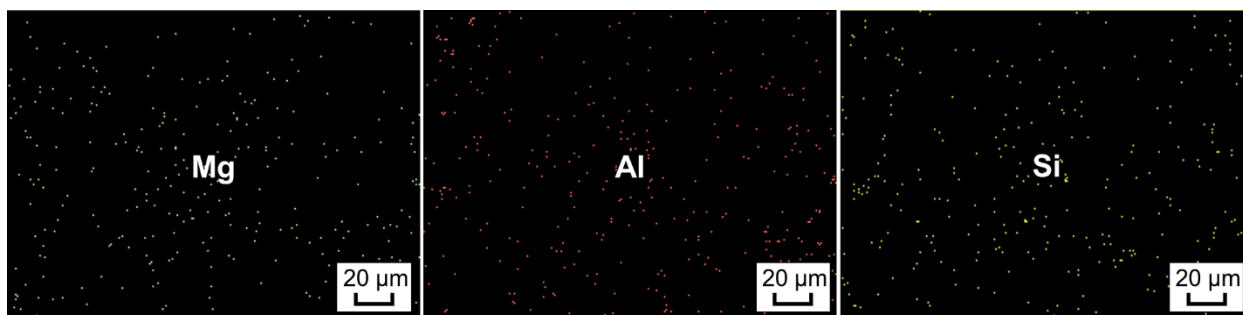


Рисунок 40 – Распределение элементов (Mg, Al, Si) на поверхности скола образца ПКМ на основе ПТФЭ, содержащего 4 мас. % каолинита и 1 мас. % ШМ

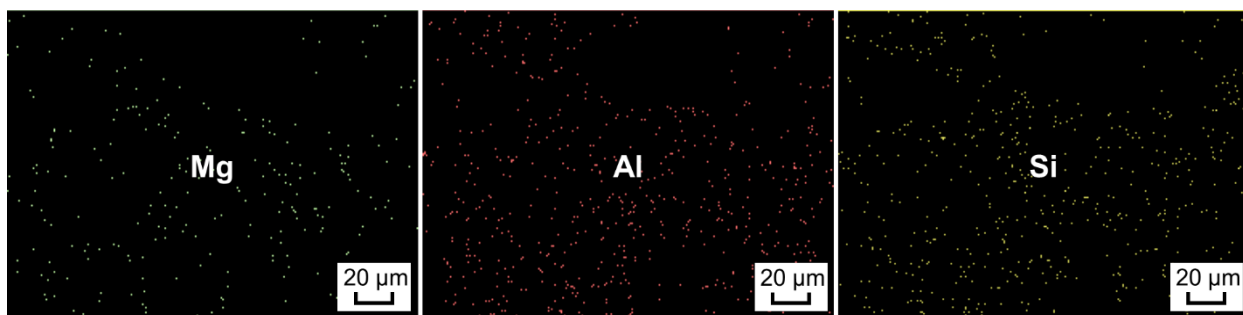


Рисунок 41 – Распределение элементов (Mg, Al, Si) на поверхности скола образца ПКМ на основе ПТФЭ, содержащего 4 мас. % галлуазита и 1 мас. % ШМ

Картирование по Al и Si позволяет получить данные о распределении частиц алюмосиликатов (каолинита и галлуазита) $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$, тогда как картирование по Al и Mg предоставляет информацию о распределении шпинели магния $MgAl_2O_4$ в объеме полимерной матрицы. Анализ распределения элементов таких, как Mg, Al и Si, показывает, что частицы

наполнителей распределены достаточно равномерно в объеме полимерной матрицы.

3.6. Исследование физико-механических свойств ПКМ при пониженной температуре

В данном разделе представлены результаты исследования физико-механических свойств ПТФЭ и композитов на его основе при пониженной температуре ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Проведенный анализ позволяет выявить особенности поведения материала в условиях низких температур, определить изменения в его структурной и механической характеристиках. Результаты определения деформационно-прочностных характеристик ПКМ при пониженной температуре, равной $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, представлены в таблицах 22 и 23.

Таблица 22 – Физико-механические характеристики ПТФЭ и ПКМ на его основе, содержащих каолинит и ШМ, при пониженной температуре ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$)

| Содержание наполнителя, мас. % | | Прочность при растяжении $\Delta\sigma_p$, МПа | Относительное удлинение при разрыве $\Delta\epsilon_p$, % | Модуль упругости E , МПа |
|--------------------------------|-----|---|--|---------------------------------|
| К | ШМ | | | |
| 0 | | 33 ± 3 | 32 ± 3 | 1710 ± 17 |
| 1,0 | - | 30 ± 3 | 27 ± 3 | 2025 ± 20 |
| 0,8 | 0,2 | 36 ± 4 | 31 ± 3 | 1150 ± 12 |
| 0,9 | 0,1 | 32 ± 3 | 27 ± 3 | 1480 ± 15 |
| 2,0 | - | 28 ± 3 | 22 ± 2 | 1670 ± 17 |
| 1,5 | 0,5 | 30 ± 3 | 22 ± 2 | 1785 ± 18 |
| 1,8 | 0,2 | 29 ± 3 | 23 ± 2 | 1965 ± 20 |
| 5,0 | - | 26 ± 3 | 11 ± 1 | 2085 ± 21 |
| 4,0 | 1,0 | 31 ± 3 | 22 ± 2 | 2015 ± 20 |
| 4,5 | 0,5 | 30 ± 3 | 21 ± 2 | 1785 ± 18 |
| 4,8 | 0,2 | 27 ± 3 | 10 ± 1 | 1425 ± 14 |

Таблица 23 – Физико-механические характеристики ПТФЭ и ПКМ на его основе, содержащих галлуазит и ШМ, при пониженной температуре ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$)

| Содержание наполнителя, мас. % | | Прочность при растяжении $\Delta\sigma_p$, МПа | Относительное удлинение при разрыве $\Delta\varepsilon_p$, % | Модуль упругости E , МПа |
|--------------------------------|-----|---|---|---------------------------------|
| Г | ШМ | | | |
| 0 | | 33 ± 3 | 32 ± 3 | 1710 ± 18 |
| 1,0 | - | 23 ± 2 | 19 ± 2 | 2810 ± 28 |
| 0,8 | 0,2 | 24 ± 2 | 22 ± 2 | 2575 ± 26 |
| 0,9 | 0,1 | 22 ± 2 | 19 ± 2 | 2560 ± 26 |
| 2,0 | - | 23 ± 2 | 5 ± 1 | 3315 ± 33 |
| 1,5 | 0,5 | 24 ± 2 | 28 ± 3 | 2710 ± 27 |
| 1,8 | 0,2 | 25 ± 3 | 17 ± 2 | 2855 ± 29 |
| 5,0 | - | 18 ± 2 | 2 ± 1 | 3040 ± 30 |
| 4,0 | 1,0 | 22 ± 2 | 5 ± 1 | 2875 ± 29 |
| 4,5 | 0,5 | 20 ± 2 | 5 ± 1 | 2890 ± 29 |
| 4,8 | 0,2 | 22 ± 2 | 3 ± 1 | 2995 ± 30 |

Сопоставление параметров физико-механических свойств ПТФЭ и композитов на его основе, полученных при комнатной (см. раздел 3.2) и пониженной температурах (таблицы 22 и 23), выявило существенное различие. Снижение температуры приводит к значительному повышению модуля упругости, а также к резкому снижению относительного удлинения при разрыве. Данные изменения прежде всего обусловлены снижением подвижности макромолекул и усилением межмолекулярных взаимодействий в полимере при понижении температуры, что уменьшает гибкость и пластичность материала. При снижении температуры межмолекулярное взаимодействие в полимерах усиливается за счет уменьшения кинетической энергии сегментов цепей, ослабления броуновского движения и термического сжатия. В результате преобладание межмолекулярных сил над тепловым разупорядочиванием приводит к снижению сегментальной подвижности [155].

Из работ Brown и Dattelbaum [156-161] известно, что ПТФЭ представляет собой поликристаллический полимер, существующий в четырех различных кристаллических фазовых состояниях (рисунок 42) в зависимости

от температуры и давления, причем три кристаллических состояния наблюдаются при атмосферном давлении. Кристаллическая область ПТФЭ претерпевает два фазовых перехода при 19 и 30°C [162].

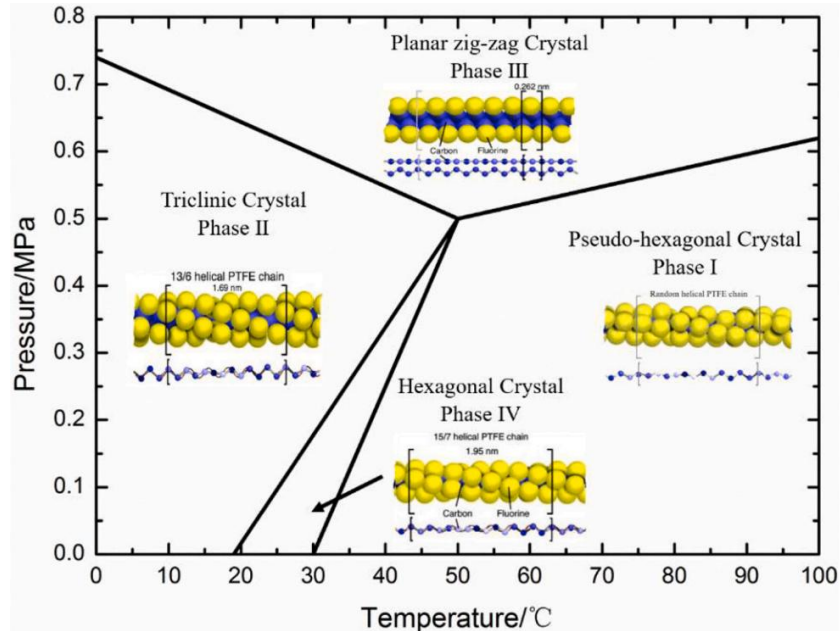


Рисунок 42 – Молекулярные структуры и диаграмма фазовых переходов кристаллических областей ПТФЭ при различных температурах и давлении [163]

При атмосферном давлении в зависимости от температуры ПТФЭ существует в трех фазовых состояниях: II – триклинная, IV – гексагональная, I – псевдогексагональная. Среди них псевдогексагональная фаза представляет собой динамически неупорядоченную, метастабильную форму кристаллической структуры, которая проявляется при температуре выше 30°C до точки плавления (327°C). В диапазоне температур от 19 до 30°C ПТФЭ образует частично упорядоченную гексагональную структуру, а ниже 19°C формируется упорядоченная триклинная фаза [164]. Таким образом, по мере повышения температуры, кристаллическая фаза ПТФЭ преобразуется из упорядоченного триклинного кристалла (<19°C) с 13 атомами/поворотом на 180° в частично упорядоченный гексагональный кристалл (19°C~30°C) с 15 атомами/поворотом на 180° [165]. Дальнейшее повышение температуры (>30°C) приводит к большему раскручиванию молекулярной цепи, образуя

псевдогексагональный кристалл. Под высоким давлением кристаллическая область ПТФЭ претерпевает изменения и демонстрирует плоский зигзагообразный кристалл [161].

Механизм разрушения ПТФЭ при испытании на растяжение зависит от температуры, кристаллической фазы и условий деформации. При комнатной температуре у ПТФЭ преобладает пластичное разрушение с высокой степенью удлинения (рисунок 43).

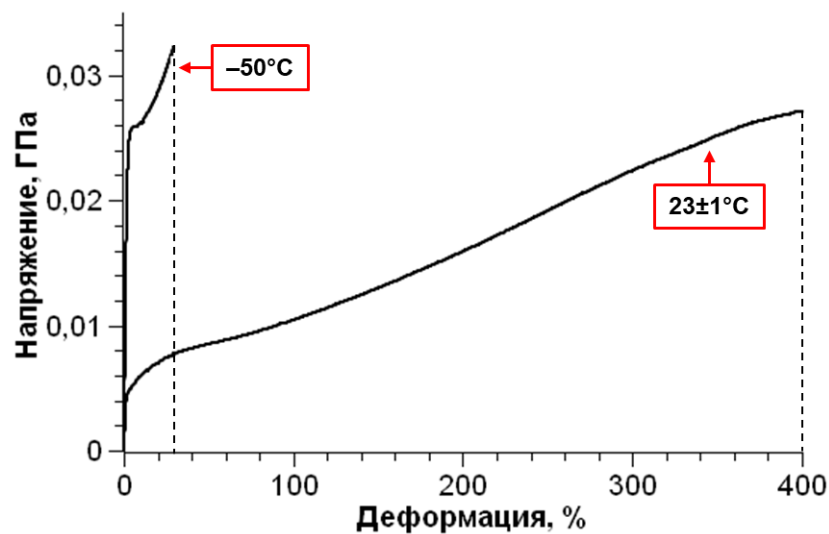


Рисунок 43 – Кривая напряжение-деформация исходного ПТФЭ при пониженной и комнатной температурах

Первый этап деформирования ПТФЭ – упругий, начальная линейная деформация, где материал сопротивляется растяжению. На макроскопическом уровне происходит скольжение ламелей друг относительно друга в кристаллической структуре. Далее наблюдается переход к пластической деформации, сопровождаемой интенсивной перестройкой микроструктуры. Кристаллические ламели разворачиваются, а полимерные цепи вытягиваются из кристаллитов, формируя стабильные фибриллы. Формирование фибрилл предотвращает преждевременное разрушение, позволяя материалу существенно удлиняться [166-168]. При отрицательных температурах ПТФЭ находится в триклинном фазовом состоянии, разрушение протекает по хрупкому механизму – кливаж (cleavage), при котором пластическое

деформирование материала практически отсутствует. Наблюдается упругое деформирование (рисунок 43), которое требует гораздо более высоких напряжений. Данный аспект объясняет повышение прочности (напряжение, которое материал может выдержать).

На рисунках 44-46 представлены результаты испытаний по определению механических свойств ПТФЭ и композитов на его основе при пониженной температуре (-50°C) в сопоставлении со значениями, полученными при комнатной температуре.

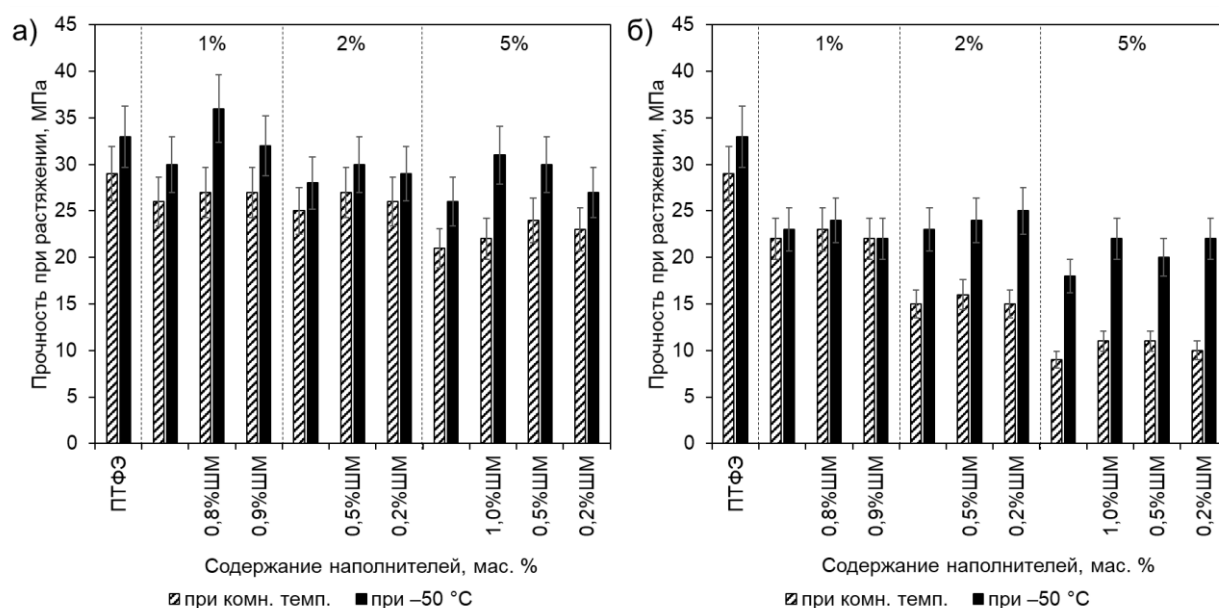


Рисунок 44 – Зависимость прочности при растяжении ПТФЭ и ПКМ от содержания и состава наполнителей, определенных при комнатной и пониженной (-50°C) температурах: а) каолинит+ШМ; б) галлуазит+ШМ

Во всех образцах наблюдается повышение значений прочности при растяжении, для ПКМ с каолинитом и ШМ увеличивается на 10-40%, а для составов композитов с галлуазитом и ШМ – на 5-120%. Стоит подчеркнуть, что дополнительное введение ШМ в состав композитов приводит к повышению прочности при растяжении на 4-22%, что свидетельствует об эффективности передачи напряжений в композиционной системе, при котором частицы наполнителей усиливают матрицу, перераспределяя нагрузку и тем самым подавляя процесс распространения трещин [169].

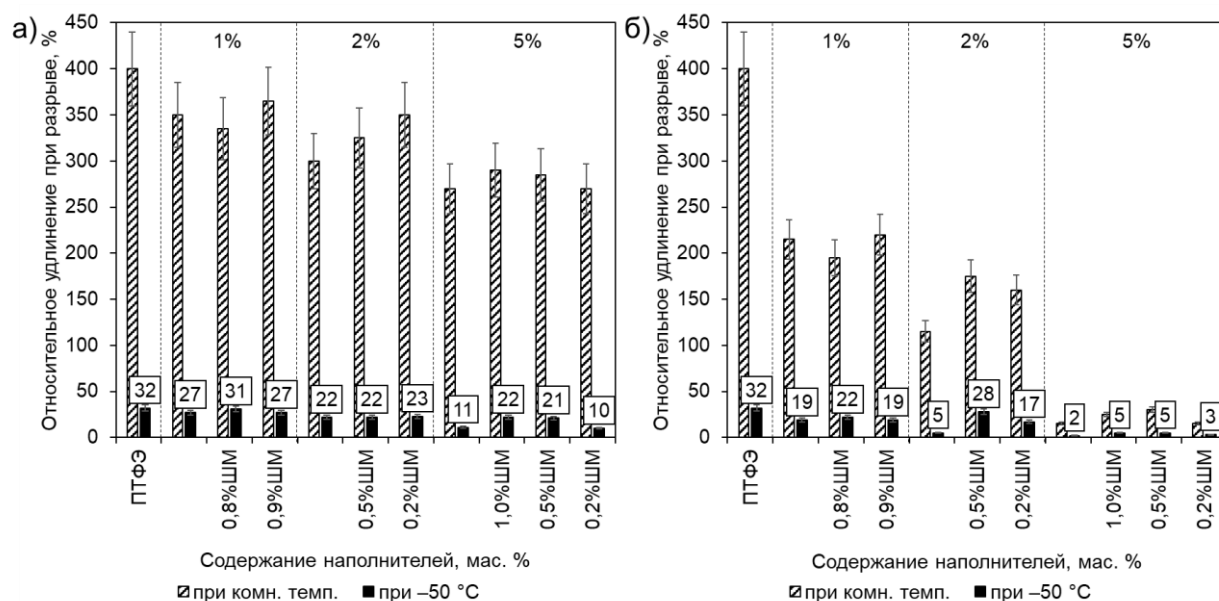


Рисунок 45 – Зависимость относительного удлинения при разрыве ПТФЭ и ПКМ от содержания и состава наполнителей, определенных при комнатной и пониженной ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) температурах: а) каолинит+ШМ; б) галлуазит+ШМ

Относительное удлинение при разрыве – основной показатель пластичности материала, который характеризует способность деформироваться до разрушения без хрупкого излома. Известно [10], что ПТФЭ при комнатной температуре демонстрирует высокую пластичность (относительное удлинение при разрыве – 400%). Однако при понижении температуры наблюдается резкое снижение (на $\sim 90\%$) данного параметра, что обусловлено переходом от вязкого к хрупкому разрушению [170]. Введение наполнителей ускоряет переход к хрупкому разрушению, создавая зоны концентрации напряжений, наблюдается снижение на 80-95%. Рекордное снижение относительного удлинения при разрыве демонстрируют композиты, наполненные галлуазитом и ШМ, с содержанием наполнения 5 мас. %.

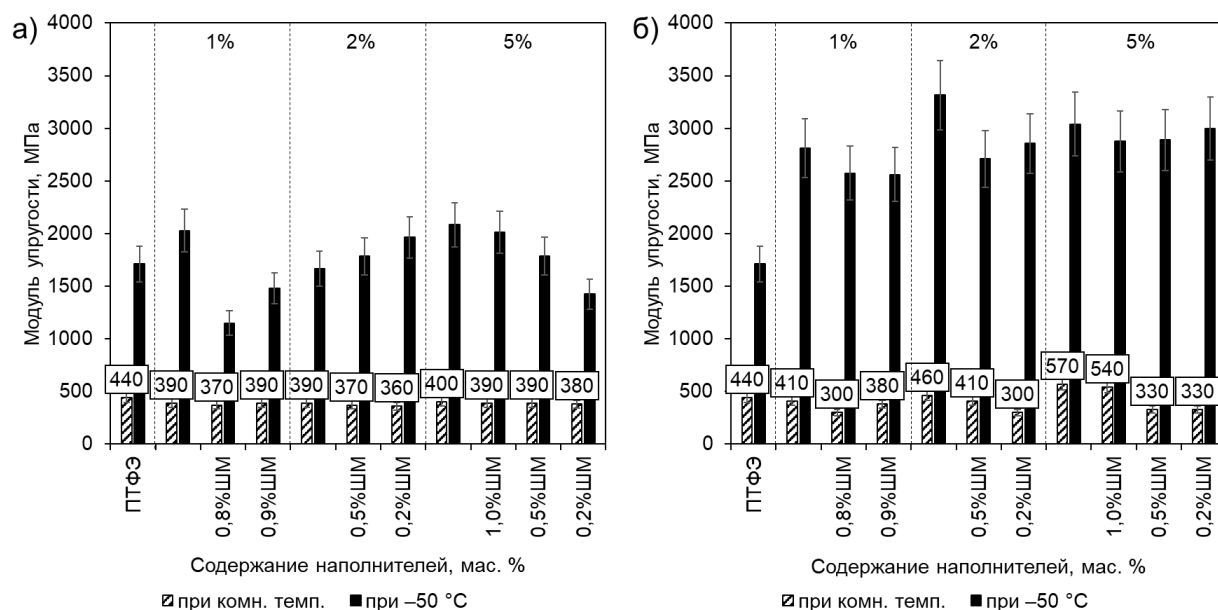


Рисунок 46 – Зависимость модуля упругости ПТФЭ и ПКМ от содержания и состава наполнителей, определенных при комнатной и пониженной ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) температурах: а) каолинит+ШМ; б) галлуазит+ШМ

В условиях низких температур модуль упругости ПТФЭ и его композитов резко возрастают. Наибольший рост (увеличение на 550-850%) зафиксирован для образцов ПКМ, содержащих нанотрубчатый наполнитель, при степенях наполнения 2 и 5 мас. %. Основная причина такого поведения материалов при понижении температуры обусловлена снижением релаксационных процессов в аморфной фазе и увеличением степени кристалличности. Известно, что при понижении температуры происходит дополнительная кристаллизация ПТФЭ, связанная с упорядочиванием и уплотнением аморфных областей. В композитах дополнительный вклад вносят жесткий каркас наполнителя, который эффективно воспринимает значительную часть нагрузки [170-172].

В таблице 24 представлены результаты испытаний по определению условного предела текучести для ПТФЭ и композиций на его основе при разных температурных режимах.

Таблица 24 – Значения условного предела текучести ПТФЭ и ПКМ в зависимости от содержания и состава наполнителей, определенных при комнатной и пониженной ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) температурах

| Содержание наполнителя, мас. % | | ПТФЭ + каолинит + ШМ | | ПТФЭ + галлуазит + ШМ | |
|--------------------------------|-----|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| | | Условный предел текучести, МПа | | | |
| К / Г | ШМ | $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ | -50°C | $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ | -50°C |
| 0 | | 12 ± 1 | 25 ± 2 | 12 ± 1 | 25 ± 2 |
| 1,0 | - | 11 ± 1 | 24 ± 2 | 8 ± 1 | 22 ± 2 |
| 0,8 | 0,2 | 9 ± 1 | 30 ± 3 | 11 ± 1 | 21 ± 2 |
| 0,9 | 0,1 | 10 ± 1 | 27 ± 2 | 11 ± 1 | 21 ± 2 |
| 2,0 | - | 12 ± 1 | 25 ± 2 | 9 ± 1 | 23 ± 2 |
| 1,5 | 0,5 | 9 ± 1 | 26 ± 2 | 10 ± 1 | 23 ± 2 |
| 1,8 | 0,2 | 9 ± 1 | 26 ± 2 | 10 ± 1 | 24 ± 2 |
| 5,0 | - | 10 ± 1 | 25 ± 2 | 8 ± 1 | 20 ± 2 |
| 4,0 | 1,0 | 10 ± 1 | 28 ± 2 | 11 ± 1 | 22 ± 2 |
| 4,5 | 0,5 | 10 ± 1 | 28 ± 2 | 11 ± 1 | 20 ± 2 |
| 4,8 | 0,2 | 10 ± 1 | 27 ± 2 | 10 ± 1 | 22 ± 2 |

У исходного ПТФЭ и ПКМ на его основе при комнатной температуре заметная пластическая деформация начинается при напряжениях 12 ± 1 МПа. При понижении температуры до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ условный предел текучести исходного ПТФЭ и его композитов демонстрирует повышенные в 2-3 раза значения. Это происходит из-за замедления релаксационных процессов в аморфной фазе, значительного роста модуля упругости и дополнительной кристаллизации материала. В результате почти полностью подавляются механизмы пластического течения, что позволяет повысить допустимые рабочие контактные давления при эксплуатации в арктических условиях. Такое поведение является характерным для ПТФЭ и композитов на его основе, которое обеспечивает стойкость к повышенным механическим нагрузкам при низких температурах [173-174].

На рисунке 47 представлены СЭМ-изображения зон разрушения образца ПКМ после испытания на одноосное растяжение при разных температурах.

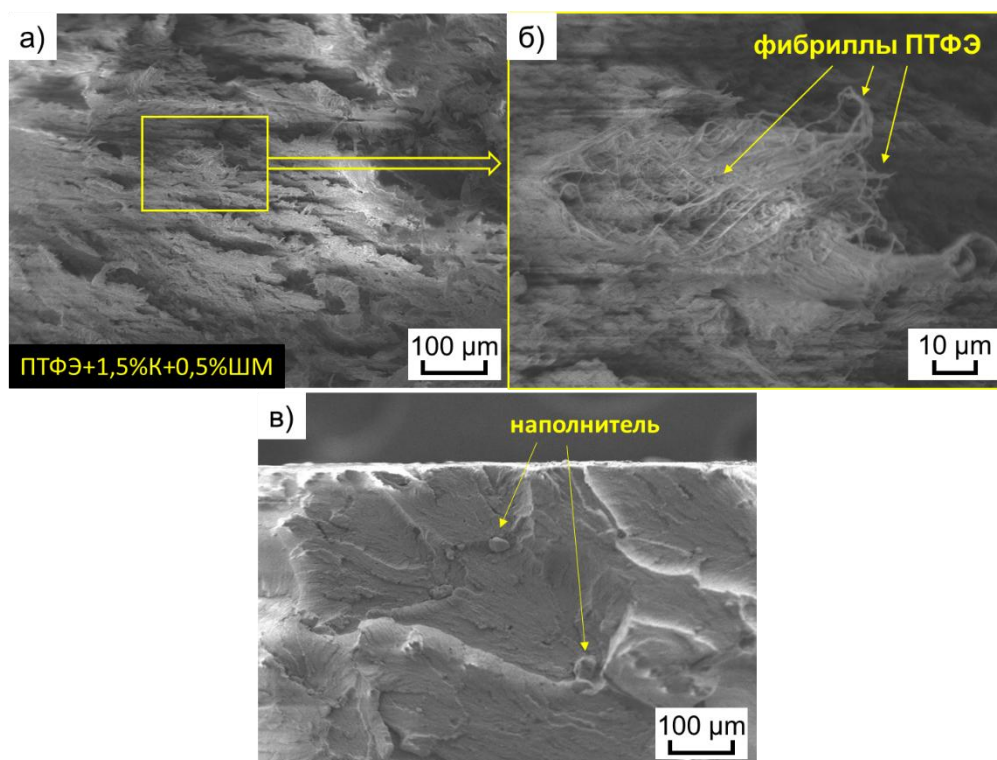


Рисунок 47 – СЭМ-изображения зон разрушения образца ПКМ, содержащего 1,5 мас. % каолинита и 0,5 мас. % ШМ при комнатной (а, б) и пониженной (в) температурах

Сравнительный анализ морфологии поверхности разрушения образца композита демонстрирует наглядное различие в механизме деформации в зависимости от температуры. При пониженной температуре ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) наблюдается хрупкое разрушение, на поверхности места разрыва наблюдаются частицы наполнителей. В то время как, разрушение того же образца при комнатной температуре ($23\pm 1^{\circ}\text{C}$) протекает по вязкому механизму с накоплением больших пластических деформаций. При растяжении происходит образование множества микропор, которые постепенно растут, полимер между соседними порами вытягивается в направлении нагрузки с образованием нитевидных структур – фибриллярных мостиков. Известно, что фибриллы ориентируются из точки концентрации напряжения и формируются в основном в направлении напряжения [166]. В работе [175] установлено, что формирование фибрилл представляет собой процесс распутывания кристаллических доменов с образованием лентовидной

кристаллической структуры в направлении нагрузки. Кроме того, образование фибрилл представляет собой процесс ориентации и обеспечивает значительное увеличение упругой прочности ПТФЭ. Способность фибрилл перекрывать плоскость перелома обеспечивает значительное притупление, предотвращая быстрое распространение трещины. Стоит подчеркнуть, что стабильность вытягивания фибрилл в первую очередь определяется температурой и кристаллической фазой с дополнительной зависимостью от скорости нагружения и анизотропии микроструктуры [156].

Исследование деформационно-прочностных характеристик материалов при сжатии, особенно в условиях отрицательных температур, имеет ключевое значение для оценки их надежности в роли уплотнительных и конструктивных элементов при эксплуатации в широком диапазоне рабочих температур. Так, в таблице 25 представлены результаты испытания исследуемых материалов на сжатие, определенных при разных температурах и заданных установленных деформациях: 5 и 10%.

Таблица 25 – Значения прочности при сжатии ПТФЭ и ПКМ в зависимости от содержания и состава наполнителей, определенных при комнатной и пониженной ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) температурах

| Содержание наполнителя, мас. % | | ПТФЭ + каолинит + ШМ | | | | ПТФЭ + галлузит + ШМ | | | |
|--------------------------------|-----|--|-------|--------|-------|----------------------|-------|--------|-------|
| | | Прочность при сжатии (МПа) при заданной установленной деформации: | | | | | | | |
| | | 5% | | 10% | | 5% | | 10% | |
| К / Г | ШМ | 23±1°C | -50°C | 23±1°C | -50°C | 23±1°C | -50°C | 23±1°C | -50°C |
| 0 | | 10±1 | 30±3 | 15±1 | 36±3 | 10±1 | 30±3 | 15±1 | 36±3 |
| 1,0 | - | 15±1 | 35±3 | 16±1 | 41±4 | 16±1 | 37±3 | 19±1 | 44±4 |
| 0,8 | 0,2 | 14±1 | 34±3 | 16±1 | 41±4 | 16±1 | 40±4 | 19±1 | 46±4 |
| 0,9 | 0,1 | 15±1 | 35±3 | 16±1 | 42±4 | 16±1 | 39±3 | 19±1 | 45±4 |
| 2,0 | - | 10±1 | 35±3 | 16±1 | 42±4 | 16±1 | 39±3 | 20±2 | 46±4 |
| 1,5 | 0,5 | 15±1 | 37±3 | 17±1 | 45±4 | 16±1 | 40±4 | 20±2 | 47±4 |
| 1,8 | 0,2 | 13±1 | 35±3 | 17±1 | 42±4 | 17±1 | 40±4 | 20±2 | 47±4 |
| 5,0 | - | 11±1 | 37±3 | 17±1 | 44±4 | 16±1 | 41±4 | 20±2 | 48±4 |
| 4,0 | 1,0 | 12±1 | 36±3 | 18±1 | 44±4 | 17±1 | 42±4 | 21±2 | 48±4 |
| 4,5 | 0,5 | 13±1 | 37±3 | 18±1 | 46±4 | 18±1 | 41±4 | 21±2 | 47±4 |
| 4,8 | 0,2 | 13±1 | 35±3 | 18±1 | 44±4 | 17±1 | 39±3 | 21±2 | 46±4 |

Результаты испытаний на сжатие свидетельствуют, что при снижении температуры прочность ПТФЭ и его композитов при сжатии возрастает в 2-3 раза. Эта температурная зависимость в первую очередь связана с изменениями в аморфной и кристаллической фазах: охлаждение подавляет релаксационные процессы, способствуя увеличению степени кристалличности и, как следствие, повышению жесткости материала. Так, рисунок 48 демонстрирует кривую напряжение-деформация образца исходного ПТФЭ, четко отображающую влияние температуры на прочность при сжатии.

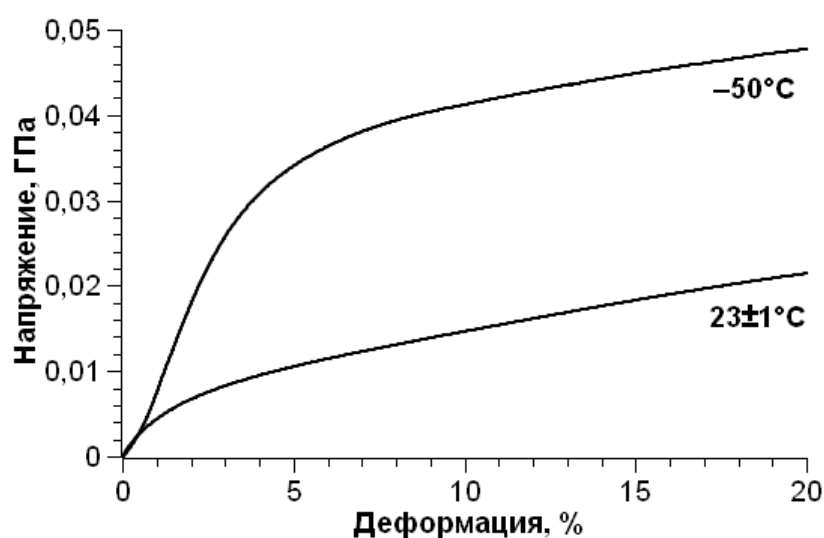


Рисунок 48 – Кривая напряжение-деформация исходного ПТФЭ, испытанного на сжатие при разных температурах

Поведение ПТФЭ при сжатии при разных температурах подробно описано в работе P.J. Rae и D.M. Dattelbaum [171], где резкое повышение прочности ПТФЭ при понижении температуры объясняется переходом в триклинную фазу II – высокоупорядоченную структуру с минимальной подвижностью цепей, которая приводит к снижению релаксационных процессов и повышению жесткости. Ключевой механизм заключается в блокировке скольжения ламелей и фибрилл, что подавляет пластическое течение и приводит к росту сопротивления деформации. В исследуемых композитах наблюдается аналогичный механизм (рисунок 49), при этом наполнители усиливают данный эффект.

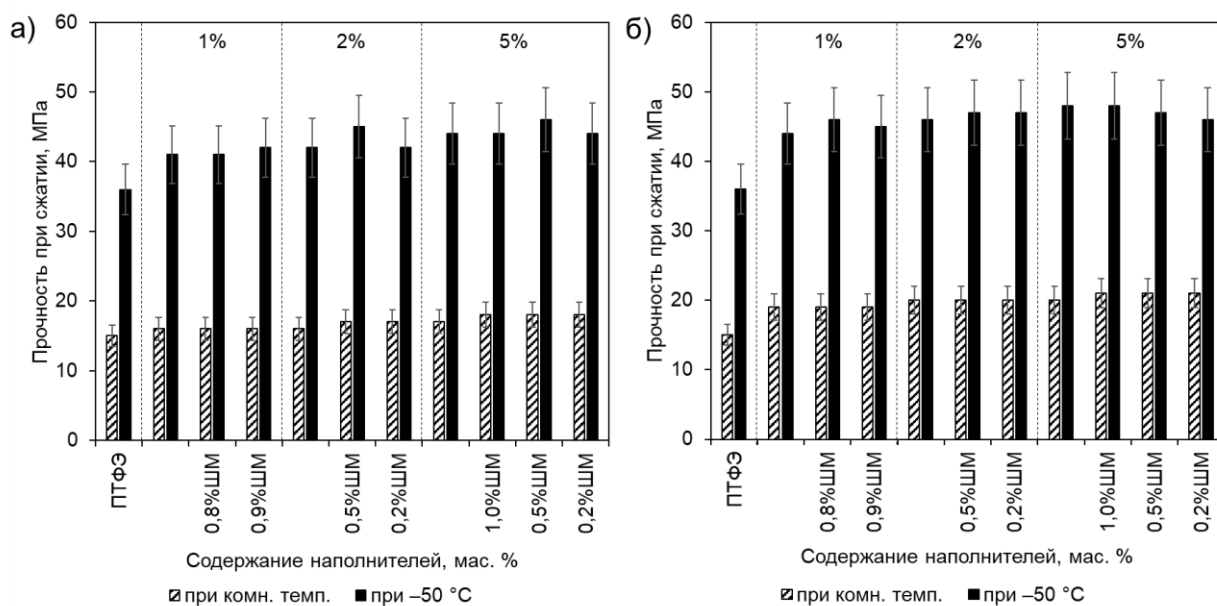


Рисунок 49 – Зависимость прочности при сжатии (при заданной установленной деформации 10%) ПТФЭ и ПКМ от содержания и состава наполнителей, определенных при комнатной и пониженной ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) температурах: а) каолинит+ШМ; б) галлуазит+ШМ

Введение алюмосиликатных наполнителей в сочетании со ШМ в ПТФЭ усиливает эффект повышения прочности при сжатии при отрицательной температуре за счет развития нескольких взаимодополняющих механизмов, связанных с механическим армированием, распределением нагрузки и взаимодействием с температурными изменениями в полимерной матрице. Аналогичное поведение наблюдается в работе Н.Х. Wang и соавторов [168], где авторы исследовали механическое поведение композита ПТФЭ-алюминий при разных температурах. Авторы отмечают, что наполнитель, являясь более жестким материалом чем ПТФЭ, действует как армирующий элемент, предотвращая локальные деформации и распределяя нагрузку по объему композита. Среди исследуемых материалов наиболее высокие значения прочности при сжатии демонстрируют композиты, содержащие галлуазит (48 ± 3 МПа при заданной установленной деформации 10%). Усиливающий эффект повышения прочности ПКМ с галлуазитом обусловлен, прежде всего, армирующим действием алюмосиликатных нанотрубок в полимерной

матрице, которые формируют внутренний каркас и эффективно воспринимают демпфирующую нагрузку.

Таким образом, исследование механических свойств ПТФЭ и его композитов при сжатии при отрицательной температуре, равной $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, продемонстрировало, что исследуемые составы композитов, содержащие каолинит и галлуазит в сочетании со ШМ, превосходят исходный полимер по прочности, что подтверждает их потенциал применения в широком температурном интервале.

Еще одним из ключевых методов изучения поведения материалов под действием температуры является термомеханический анализ (ТМА), позволяющий регистрировать деформацию образца под действием контролируемой нагрузки в процессе изменения температуры. Так, на рисунках 50 и 51 представлены ТМА-кривые ПТФЭ и исследуемых образцов композитов.

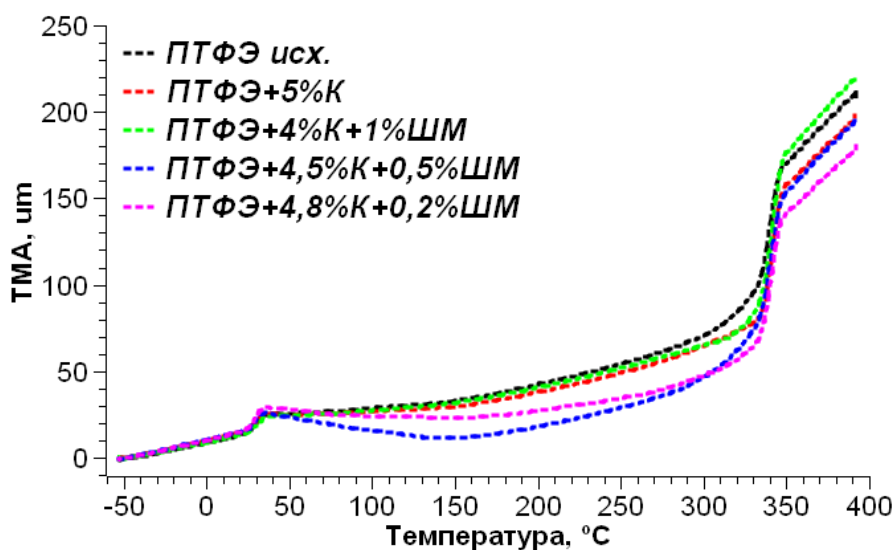


Рисунок 50 – ТМА-кривые ПТФЭ и ПКМ в зависимости от содержания каолинита и ШМ

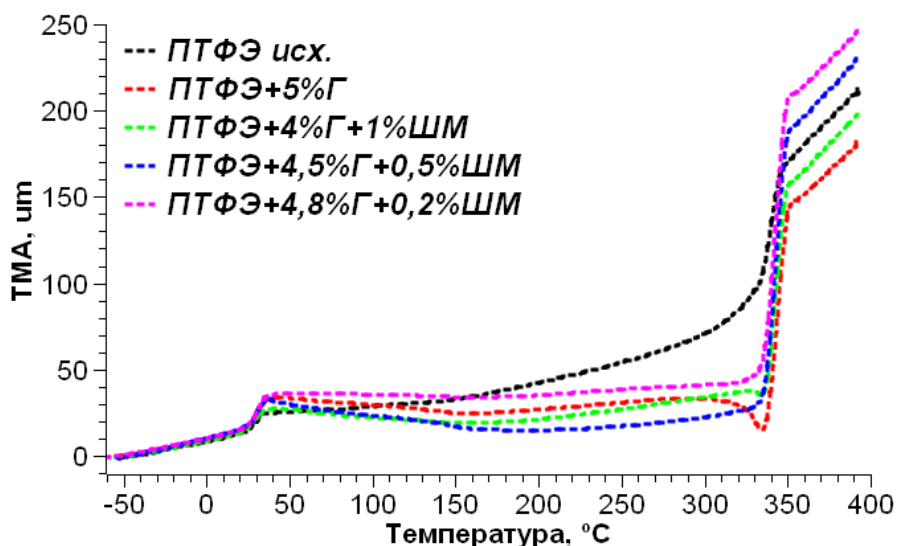


Рисунок 51 – ТМА-кривые ПТФЭ и ПКМ в зависимости от содержания галлуазита и ШМ

Все кривые ТМА демонстрируют типичное для ПТФЭ поведение: фазовый переход (из триклинной в гексагональную) при диапазоне температур 19–30 °С, постепенное расширение в промежуточном диапазоне и резкий рост деформации после достижения точки плавления (327 °С). При этом в отличие от исходного ПТФЭ композиты показывают термическую стабильность в диапазоне температур от 30 до 300 °С, которая отражается снижением наклона кривой ТМА. Снижение коэффициента линейного температурного расширения (КЛТР) композитов, вероятно, связано формированием кристаллических структур, которые препятствуют смещению макромолекул относительно друг друга [176]. Так, введение наполнителей ограничивает подвижность цепей ПТФЭ, снижая КЛТР и общую деформацию [177]. В таблице 26 представлены значения КЛТР, рассчитанные в разных диапазонах температур: от –50 до 0 °С (низкотемпературный режим); от 0 до 30 °С (зона фазового перехода II→IV→I); от 30 до 320 °С (промежуточный диапазон); от 320 до 370 °С (зона плавления).

Таблица 26 – Коэффициент линейного температурного расширения (КЛТР) ПТФЭ и ПКМ на его основе

| Содержание наполнителя, мас. % | | | КЛТР, $\alpha \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ | | | |
|--------------------------------|-----|-----|---|--------|----------|-----------|
| Алюмосиликат | ШМ | | -50–0°C | 0–30°C | 30–320°C | 320–370°C |
| ПТФЭ исх. | | | 9,7 | 20,0 | 11,7 | 112,4 |
| каолинит | 5,0 | - | 10,3 | 18,8 | 9,5 | 108,9 |
| | 4,0 | 1,0 | 9,6 | 17,3 | 9,6 | 128,7 |
| | 4,5 | 0,5 | 10,9 | 19,7 | 7,2 | 116,0 |
| | 4,8 | 0,2 | 11,6 | 19,8 | 6,1 | 112,2 |
| галлуазит | 5,0 | - | 9,8 | 25,7 | 0,9 | 134,1 |
| | 4,0 | 1,0 | 9,2 | 22,1 | 2,6 | 138,1 |
| | 4,5 | 0,5 | 10,7 | 22,9 | 0,3 | 177,8 |
| | 4,8 | 0,2 | 9,3 | 23,5 | 2,9 | 175,0 |

Преимущественно, введение алюмосиликатных наполнителей совместно со ШМ приводит к снижению КЛТР в большинстве диапазонов по сравнению с исходным ПТФЭ. Наполнение галлуазитом сильнее подавляет расширение в диапазоне от 30 до ~300 °С (снижение на 97%), но повышает на 58% выше температуры плавления. Кроме того, добавление ШМ в состав ПКМ значительно отражается на значениях КЛТР, в температурном диапазоне от 0 до ~300 °С снижает, но при этом увеличивает в 320-370°C. Изменения КЛТР композитов в низкотемпературном режиме (от –50 до 0°C) незначительные по сравнению с более высокими температурами, которые связаны с ограниченной подвижностью полимерных цепей при пониженной температуре. В высокотемпературном диапазоне 320–370°C наблюдается резкий рост деформации, которое обусловлено переходом в вязкотекучее состояние и отражает высокую термическую нестабильность [10,25]. Среди исследуемых ПКМ сопоставимые с исходным ПТФЭ значения демонстрируют композиты, содержащие каолинит. При этом трубчатая морфология галлуазита обеспечивает существенный прирост на 20-58%, что указывает на повышенную подвижность в полимерном расплаве.

На основании данных ТМА можно заключить следующее: композиты, содержащие галлуазит, демонстрируют наибольшее снижение КЛТР и

предпочтительны для работы в области промежуточных температур (от 0 до ~300 °С), когда как ПКМ с каолинитом обеспечивают более стабильные характеристики во всем исследованном температурном диапазоне.

Выводы по главе 3

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сформулировать следующие выводы:

1. Установлено, что оптимальной продолжительностью механоактивации каолинита является 2 мин, при которой достигается максимальное диспергирование частиц. Процесс механохимического диспергирования каолинита сопровождается частичным разрушением кристаллической структуры, обусловленным деструкцией октаэдрических слоев, высвобождением центральных катионов Al^{3+} октаэдров, уширением расстояния между пластинами алюмосиликатов. Методом ИКС зарегистрирован разрыв связи Al-OH и связи Al-O-Si. В случае галлуазита механоактивация приводит к практически полной аморфизации и разрушению его трубчатой структуры, сопровождающемуся агломерацией частиц.

2. Установлено, что введение алюмосиликатов совместно со шпинелью магния приводит к изменению физико-механических свойств ПТФЭ. Введение каолинита со шпинелью магния сохраняет механические свойства, сопоставимые с ненаполненным ПТФЭ, тогда как добавление галлуазита со шпинелью магния снижает эластичность материала и увеличивает жесткость композита. Показано, что наблюдаемое различие в физико-механических характеристиках обусловлены морфологическими особенностями алюмосиликатов.

3. Методом ДСК установлено, что совместное введение алюмосиликатов и шпинели магния в ПТФЭ вызывает изменение термодинамического состояния системы, проявляющее в повышении энтальпии плавления и степени кристалличности. Данные изменения связаны с формированием более упорядоченной кристаллической структуры, что является следствием

выраженного межфазного взаимодействия на границе раздела фаз «полимер-наполнитель».

4. Методом РСА выявлено формирование эксфолиированной структуры в композитах, содержащих каолинит и шпинель магния. Об этом свидетельствует исчезновение базальных рефлексов каолинита на рентгенограммах ПКМ. В композитах, содержащих галлуазит, базальный рефлекс сохраняется. Кроме того, во всех композитах зафиксировано повышение степени кристалличности с увеличением содержания наполнителей. Данный факт свидетельствует об активном участии частиц наполнителей в процессах структурообразования ПКМ.

5. Установлено, что введение алюмосиликатов приводит к трансформации надмолекулярной структуры ПТФЭ с формированием сферолитоподобных образований, в которых частицы наполнителей выступают в качестве зародышей кристаллизации. Дополнительное введение ШМ способствует образованию мелкосферолитной надмолекулярной структуры, что обусловлено высокой скоростью кристаллизации при введении в композиционную смесь структурно активной ШМ. Введение галлуазита также приводит к формированию мелкосферолитной надмолекулярной структуры с неоднородными размерами.

6. По результатам низкотемпературных испытаний установлено, что при снижении температуры наблюдается повышение прочности при растяжении и модуля упругости, а также резкое снижение относительного удлинения при разрыве для ПТФЭ и всех составов композитов. Данные изменения прежде всего обусловлены снижением подвижности макромолекул и усилением межмолекулярных взаимодействий в полимере при понижении температуры, что уменьшает гибкость и пластичность материала. Результаты испытаний на сжатие свидетельствуют, что при снижении температуры прочность ПТФЭ и ПКМ при сжатии возрастает в 2-3 раза. Наибольшее увеличение прочности при сжатии показали композиты, содержащие галлуазит и ШМ.

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПОДГРУППЫ КАОЛИНИТА НА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПКМ И СТРУКТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕНИЯ

Процесс трения и износа полимерных материалов представляет собой сложный комплекс явлений, связанных с взаимодействием поверхностных слоев и сопровождающихся изменением их структуры, морфологии и физико-химических характеристик под воздействием совокупности внешних факторов. Несмотря на значительный объем исследований, в настоящее время отсутствует общепринятая теория, позволяющая полноценно объяснить природу трения полимеров и механизмов их изнашивания.

Среди полимерных материалов, обладающих свойствами твердых смазок, политетрафторэтилен выделяется как самосмазывающийся материал с высокой химической стойкостью [178]. Однако его повышенная скорость износа препятствует применению в чистом виде для практических целей, что требует модификации полимера путем введения различных наполнителей. Такака и др. [179] исследовали износостойкость композиций на основе ПТФЭ, армированных стекловолокном, бронзой, оксидами циркония, титана и молибдена, что привело к существенному повышению износостойкости. С позиции механики твердого тела, улучшение износостойкости полимерных композитов за счет введения наполнителей в первую очередь обусловлено оптимизацией их механических свойств [180]. Blanchet и др. [181,182] на основе механического моделирования предложили теорию распределения нагрузки и предположили, что наполнители, уменьшающие износ, реализуют основной механизм повышения износостойкости за счет препятствия распространению поверхностных трещин. Хотя нанонаполнители уступают микронаполнителям по эффективности подавления поверхностных трещин, недавние исследования свидетельствуют, что наночастицы (оксид алюминия, оксид кремния, графен и др.) способны снижать скорость износа ПТФЭ на 3-4 порядка. Krick и др. [183] и Bhargava и др. [184] установили, что

нанонаполнители не только повышают механические свойства ПТФЭ, но и инициируют трибохимические реакции. Эти реакции способствуют формированию карбоксилированных трибослоев на поверхности трения. Кроме того, образование вторичных структур минимизирует прямой контакт между полимерным материалом и контртелом, что приводит к снижению адгезионного износа более мягких материалов [185,186].

В данной главе изложены результаты исследования влияния алюмосиликатов подгруппы каолинита (каолинита и галлуазита) и комбинированных систем «алюмосиликат+ШМ» (шпинель магния) на триботехнические характеристики ПТФЭ в зависимости от содержания и состава наполнителей. Установлены закономерности формирования структур в поверхностных слоях ПКМ при фрикционном взаимодействии с металлическим контртелом.

4.1. Исследование триботехнических характеристик ПКМ

Результаты испытаний исследования триботехнических свойств (скорость массового изнашивания / скорость износа, коэффициент трения) показали существенное влияние алюмосиликатов – каолинита и галлуазита, в сочетании со шпинелью магния на износостойкость ПТФЭ. Основные результаты изложены в таблицах 27 и 28 и на рисунках 52-56.

Таблица 27 – Триботехнические характеристики ПКМ на основе ПТФЭ, каолинита и ШМ

| Содержание наполнителя, мас. % | | I , мг/ч | $K \cdot 10^{-6}$, мм ³ /(Н·м) | f |
|-----------------------------------|----------|----------------------|--|--------------------|
| Каолинит | ШМ | | | |
| 0 | | 125,00 ± 6,25 | 495,47 ± 32,10 | 0,20 ± 0,01 |
| 1,0 | 0 | 1,70 ± 0,09 | 6,71 ± 0,50 | 0,29 ± 0,01 |
| 0,8 | 0,2 | 0,15 ± 0,01 | 0,60 ± 0,05 | 0,25 ± 0,01 |
| 0,9 | 0,1 | 0,31 ± 0,02 | 1,23 ± 0,06 | 0,25 ± 0,01 |
| 2,0 | 0 | 1,28 ± 0,06 | 5,05 ± 0,30 | 0,29 ± 0,01 |
| 1,5 | 0,5 | 0,13 ± 0,01 | 0,52 ± 0,02 | 0,27 ± 0,01 |
| 1,8 | 0,2 | 0,18 ± 0,01 | 0,71 ± 0,03 | 0,26 ± 0,01 |
| 5,0 | 0 | 0,57 ± 0,03 | 2,25 ± 0,40 | 0,30 ± 0,01 |
| 4,0 | 1,0 | 0,15 ± 0,01 | 0,59 ± 0,01 | 0,29 ± 0,01 |
| 4,5 | 0,5 | 0,13 ± 0,01 | 0,51 ± 0,02 | 0,29 ± 0,01 |
| 4,8 | 0,2 | 0,09 ± 0,01 | 0,35 ± 0,01 | 0,29 ± 0,01 |

Таблица 28 – Триботехнические характеристики ПКМ на основе ПТФЭ, галлуазита и ШМ

| Содержание наполнителя, мас. % | | I , мг/ч | $K \cdot 10^{-6}$, мм ³ /(Н·м) | f |
|-----------------------------------|----------|----------------------|--|--------------------|
| Галлуазит | ШМ | | | |
| 0 | | 125,00 ± 6,25 | 495,47 ± 32,10 | 0,20 ± 0,01 |
| 1,0 | 0 | 3,69 ± 0,18 | 14,56 ± 1,40 | 0,20 ± 0,01 |
| 0,8 | 0,2 | 2,93 ± 0,15 | 11,56 ± 2,00 | 0,20 ± 0,01 |
| 0,9 | 0,1 | 3,60 ± 0,18 | 14,20 ± 1,20 | 0,20 ± 0,01 |
| 2,0 | 0 | 2,93 ± 0,15 | 11,46 ± 1,00 | 0,21 ± 0,01 |
| 1,5 | 0,5 | 2,04 ± 0,10 | 7,98 ± 1,00 | 0,21 ± 0,01 |
| 1,8 | 0,2 | 2,46 ± 0,12 | 9,62 ± 1,60 | 0,21 ± 0,01 |
| 5,0 | 0 | 2,12 ± 0,11 | 8,18 ± 0,90 | 0,21 ± 0,01 |
| 4,0 | 1,0 | 1,07 ± 0,05 | 4,15 ± 0,80 | 0,22 ± 0,01 |
| 4,5 | 0,5 | 0,49 ± 0,02 | 1,89 ± 0,06 | 0,22 ± 0,01 |
| 4,8 | 0,2 | 0,61 ± 0,03 | 2,36 ± 0,90 | 0,22 ± 0,01 |

Примечание: I – скорость массового изнашивания; K – скорость износа; f – коэффициент трения

Анализ триботехнических свойств полимерных композитов свидетельствует о существенном влиянии алюмосиликатных наполнителей на износостойкость ПТФЭ. В частности, введение каолинита обеспечивает

повышение износостойкости ПТФЭ в **220** раз, в то время как трубчатый галлуазит – в **60** раз. Модификация шпинелью магния повышает износостойкость ПКМ на 3-6 порядков. Комбинированное наполнение «каолинит+ШМ» увеличивает данный показатель в 1380 раз относительно ненаполненного ПТФЭ, тогда как система «галлуазит+ШМ» – в 205 раз [137].

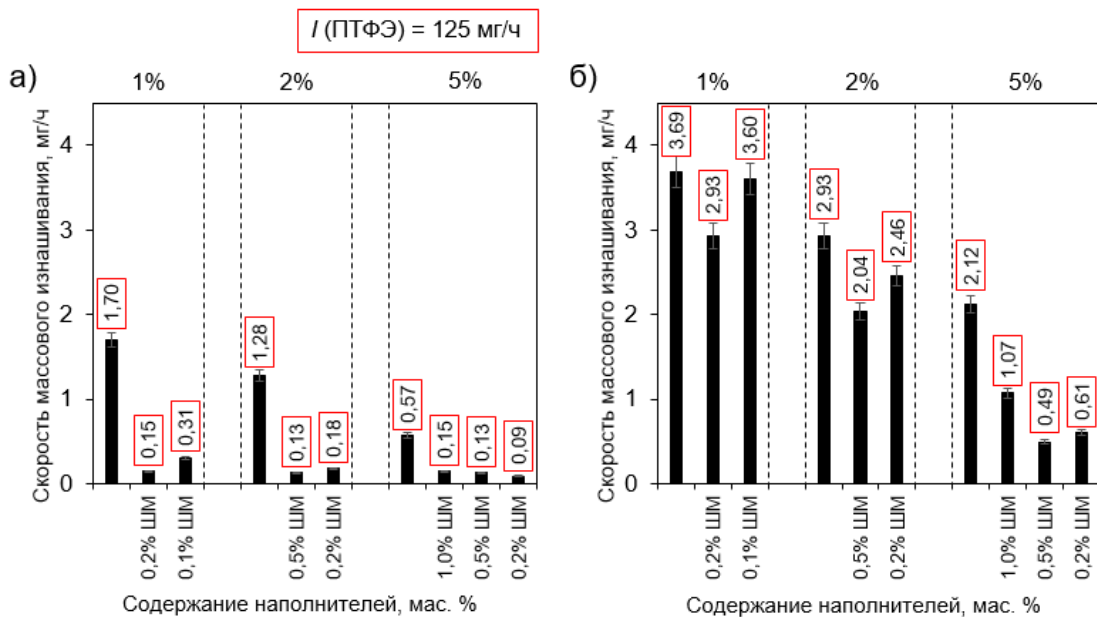


Рисунок 52 – Зависимость скорости массового изнашивания ПКМ от состава наполнителей: а) каолинит и ШМ; б) галлуазит и ШМ

Анализ данных трибологических свойств (рисунок 52) свидетельствует о том, что дополнительная модификация алюмосиликатных наполнителей шпинелью магния обеспечивает более высокую износостойкость по сравнению с композитами, содержащими исключительно алюмосиликаты. Важно отметить выраженную зависимость от соотношения компонентов в системе наполнителей «алюмосиликат+ШМ». При низких концентрациях наполнителей (1-2 мас. %) наблюдается рост износостойкости с увеличением содержания ШМ. Из работ Охлопковой А.А., Слепцовой С.А. и др. [13,187-189] известно, что магниевая шпинель, являясь структурно-активным наполнителем, способствует усилению упорядоченности и ориентации при трении, участвует в трибохимических процессах трибодеструкции полимера и последующего его структурирования.

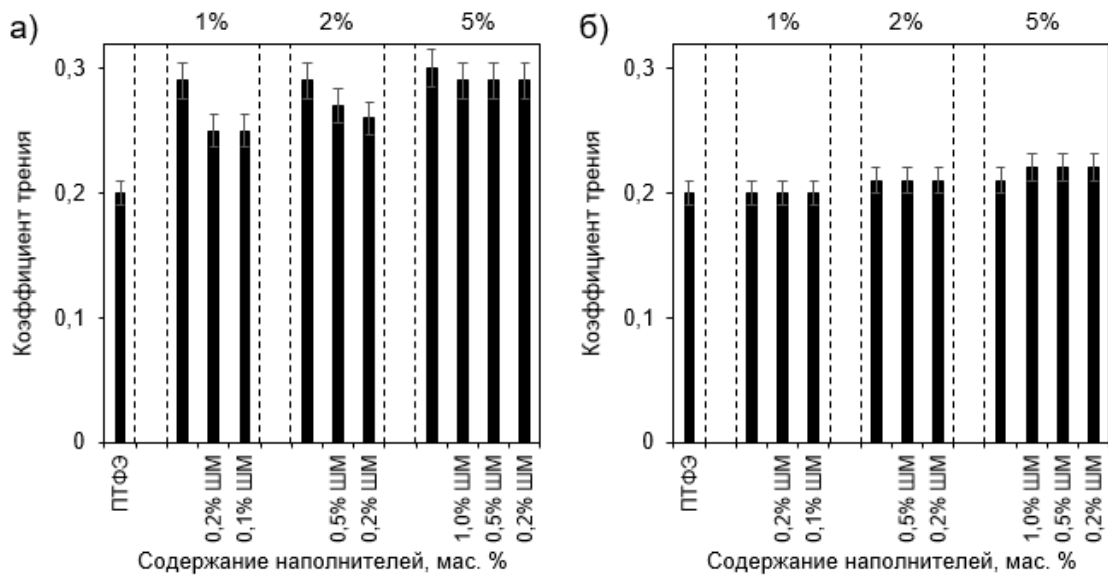


Рисунок 53 – Зависимость коэффициента трения ПКМ от состава наполнителей: а) каолинит и ШМ; б) галлуазит и ШМ

Введение каолинита обуславливает рост коэффициента трения на 50 % (от 0,20 до 0,30), тогда как последующая модификация состава шпинелью магния при суммарной концентрации наполнителей 1 и 2 мас. % позволяет уменьшить данный показатель на 7-14 %. В то время как композиции на основе галлуазита и ШМ характеризуются коэффициентом трения, сопоставимым с исходным ПТФЭ, с незначительными вариациями значений по всем составам (0,20-0,22). Закономерный характер носит наблюдаемое возрастание коэффициента трения для композиционных составов, содержащих каолинит. Согласно литературным данным [190], введение наполнителей, твердость которых превышает твердость полимерной матрицы, как правило, сопровождается повышением данного показателя. Кроме того, благодаря наполнителям в условиях трения возможно формирование более развитой вторичной структуры на поверхности трения, так как образование устойчивого трибослоя обеспечивает существенное улучшение износостойкости ПКМ, защищая от прогрессирующего истирания [147,191]. В композитах, содержащих галлуазит, нанотрубки, аналогично любым волокнистым наполнителям в процессе трения обеспечивают ориентационные эффекты, поддерживая коэффициент трения на значениях, сопоставимых с

исходным ПТФЭ [192]. Так, в обзорной статье С. Ни и соавторов [193] обсуждается механизм ориентации углеродных нанотрубок (УНТ) в полимерных композитах под действием трения, где улучшение износостойкости при одновременном сохранении низкого коэффициента трения объясняется ориентацией нанотрубок вдоль пути скольжения с последующим формированием защитных слоев. Таким образом, нанотрубки галлуазита подобно УНТ могут подвергаться эффектам ориентации при трении, снижая сопротивление и сохраняя коэффициент трения на уровне исходного ПТФЭ. На рисунке 54 представлен график изменения коэффициента трения во времени образца исходного ПТФЭ.

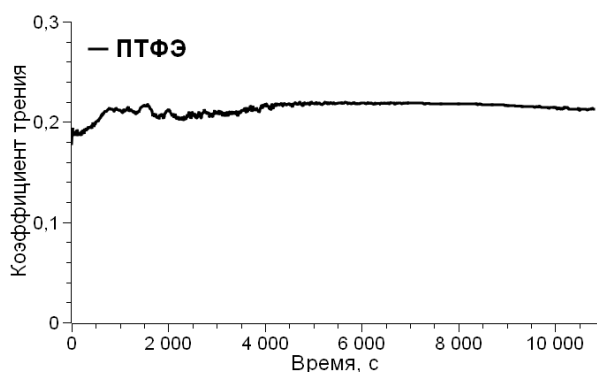


Рисунок 54 – Временная зависимость коэффициента трения исходного ПТФЭ

Характер изменения кривой зависимости коэффициента трения от времени испытания для исходного полимера отражает этапы эволюции фрикционного процесса. В начальный период приработки наблюдаются трансформация морфологии и изменение физико-химических свойств поверхностных слоев материала. Для ПТФЭ типично интенсивное изнашивание на ранних стадиях трения, обусловленное микронеровностями поверхности контртела (малой площадью контакта) и отсутствием стабильной пленки переноса. Микронеровности провоцируют локальные контакты и механическое взаимодействие с поверхностью ПТФЭ, что усиливает силу трения и скорость изнашивания. При трении также возможна фрагментация материала, т. е. частицы износа ПТФЭ могут отделяться в зоне фрикционного

контакта, что приводит к интенсивному изнашиванию в начальный период истирания. Далее формируется пленка переноса, по которой осуществляется последующее трение (полимер по полимеру), что стабилизирует коэффициент трения и приводит к выходу кривой на плато [194-197]. На рисунках 55 и 56 представлены графики временной зависимости коэффициента трения исследуемых ПКМ.

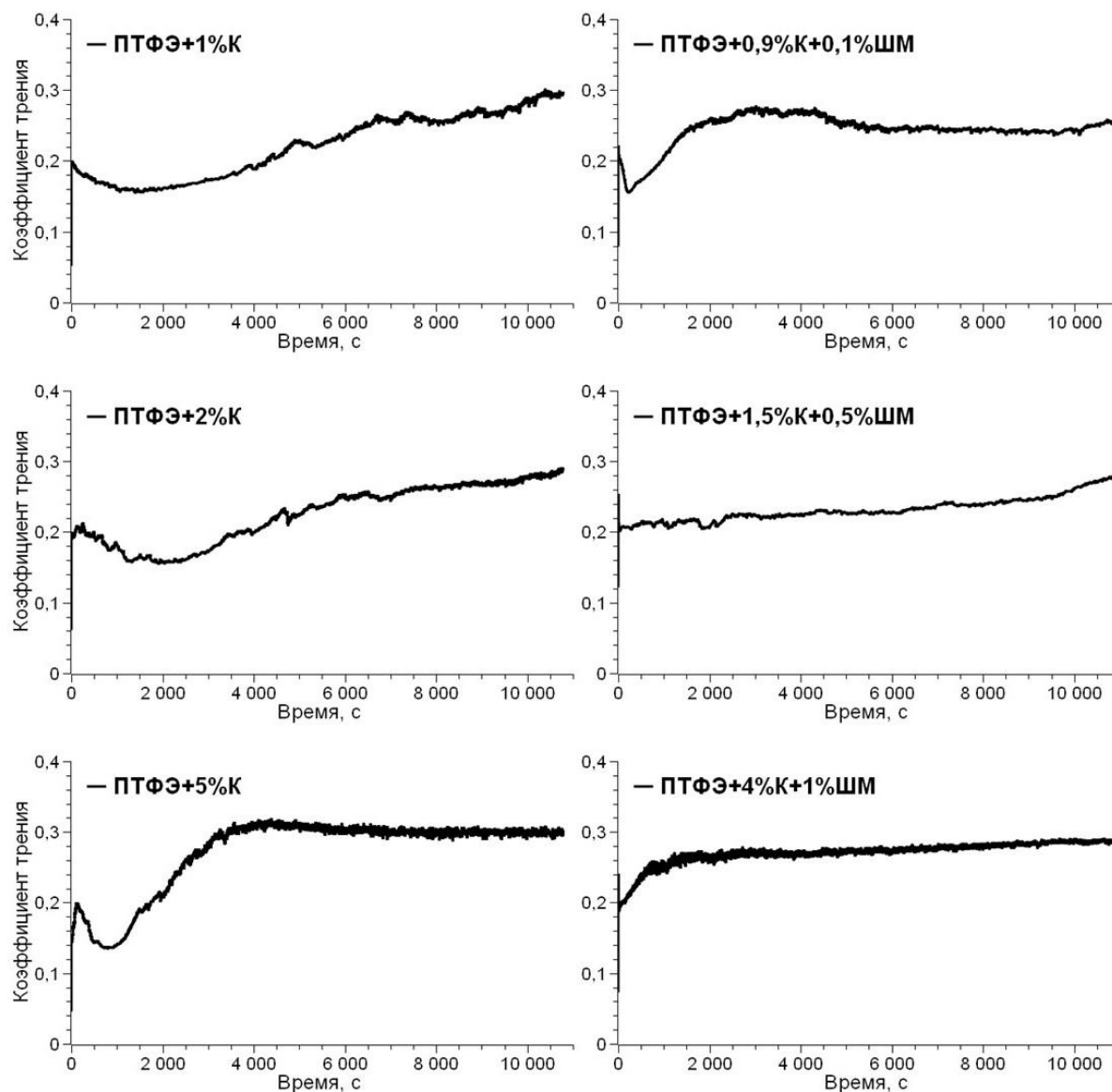


Рисунок 55 – Временная зависимость коэффициента трения композитов, содержащих каолинит и ШМ

Представленные кривые (рисунок 55) отражают типичное для ПТФЭ-композитов поведение при трении: начальный этап приработки с

последующим переходом к стационарному режиму трения. При этом продолжительность стадии приработки варьируется в зависимости от количественного состава наполнителей и их химической природы. На начальном этапе трения отмечается снижение коэффициента трения до значения порядка 0,15, которое, по всей вероятности, обусловлено переносом ПТФЭ на контртело, который действует как самосмазывающийся барьер, снижая прямой контакт между шероховатостями поверхностей. Затем наблюдается постепенный рост коэффициента трения, что напрямую связано с формированием вторичной структуры во время трения. В отличие от систем, включающих только каолинит, композиты, дополнительно содержащие ШМ, характеризуются сокращенной длительностью периода приработки, более быстрым достижением стабилизации на ранней стадии трения и отсутствием выраженного значительного роста коэффициента трения. Рост содержания наполнения также сопровождается ускорением перехода системы в стабильный период истирания. Таким образом, немонотонный характер изменения коэффициента трения композитов обусловлен преимущественно формированием на поверхности трения трибослоя вторичной структуры.

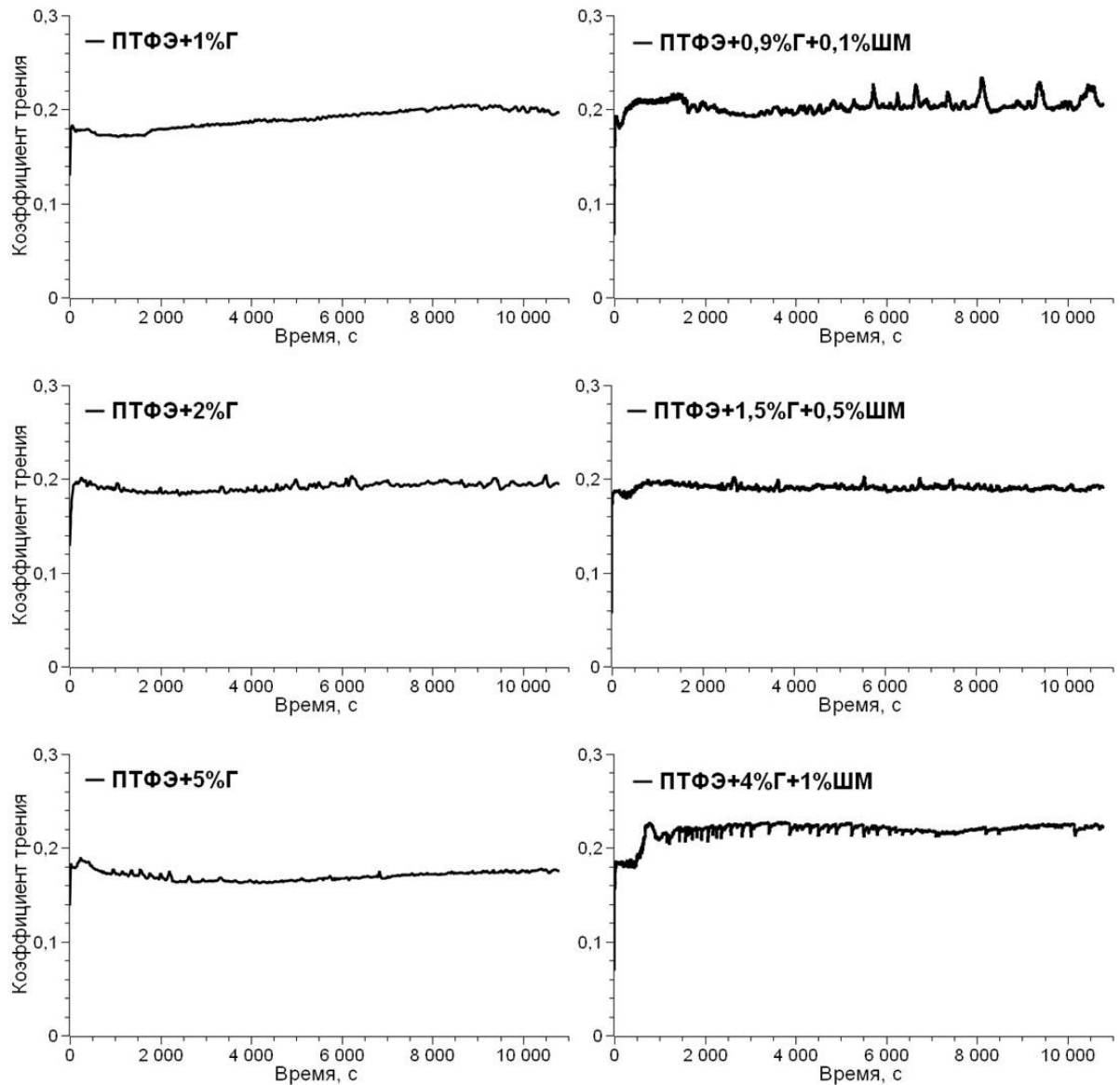


Рисунок 56 – Временная зависимость коэффициента трения композитов, содержащих галлуазит и ШМ

Анализ кривых трения (рисунок 56) для галлуазит наполненных ПКМ позволяет заключить, что характер трения является устойчивым, а величина коэффициента трения остается сопоставимой с ненаполненным ПТФЭ. Галлуазит, выполняя функцию твердой смазки и проявления ориентационных эффектов, сокращает продолжительность периода приработки и способствует более быстрому выходу системы на стационарный режим [154]. Дополнительная модификация шпинелью магния изменяет динамику изменения коэффициента трения: в процессе испытаний зафиксированы скачкообразные колебания его значений с различной амплитудой. Подобное

поведение, вероятно, связано с активным участием частиц ШМ в трибохимических процессах, интенсифицирующих формирование вторичной структуры, что подтверждается существенным снижением скорости изнашивания для композитов, содержащих ШМ (см. таблицу 28).

Таким образом, предложенная гибридная система наполнения «каолинит+ШМ» обеспечивает оптимальное сочетание износостойкости и механической целостности материала за счет синергетического распределения функций между компонентами и целенаправленного регулирования межфазных взаимодействий [198]. Механоактивированный алюмосиликатный компонент (каолинит), обладающий развитой удельной поверхностью и способностью формировать устойчивые координационные связи с атомами фтора в цепях ПТФЭ, создает упрочненную межфазную область, способствующую перераспределению напряжений и предотвращению расслоения на границе раздела. Шпинель магния, выполняя роль жесткого армирующего наполнителя, формирует структурный каркас, эффективно ограничивающий пластическую деформацию и сдвиговые перемещения матрицы под действием трибологической нагрузки, что приводит к существенному росту износостойкости [199-200].

Гибридная система наполнения на основе галлуазита и шпинели магния, хотя и уступая по износостойкости аналогичным композициям с каолинитом, обеспечивает сохранение коэффициента трения на уровне исходного ПТФЭ (во всем исследованном интервале времени), что возможно реализуется благодаря ориентационным эффектам нанотрубок. Наблюдаемое различие в трибологических характеристиках позволяет предположить, что, несмотря на общий химический состав алюмосиликатов (галлуазита и каолинита), морфологические особенности их частиц определяющим образом влияют на процессы формирования защитного слоя вторичной структуры, поскольку формирование вторичного слоя играет ключевую роль в обеспечении повышенной износостойкости полимерных композитов на основе ПТФЭ. В частности, для ПКМ, содержащих механоактивированный каолинит и ШМ,

характерно образование более прочной и износостойкой структуры по сравнению с композитами, модифицированных галлуазитом и ШМ. Для экспериментального подтверждения гипотез, вытекающих из анализа трибологических свойств, были проведены исследования структуры поверхности трения методами инфракрасной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также сканирующей электронной микроскопии.

4.2. Исследование структуры поверхности трения ПКМ методом сканирующей электронной микроскопии

Данный раздел посвящен изложению результатов СЭМ-исследования поверхностей трения ПТФЭ и композитов на его основе. Анализ поверхности после трибологических испытаний и продуктов износа исходного ПТФЭ представлены на рисунках 57 и 58.

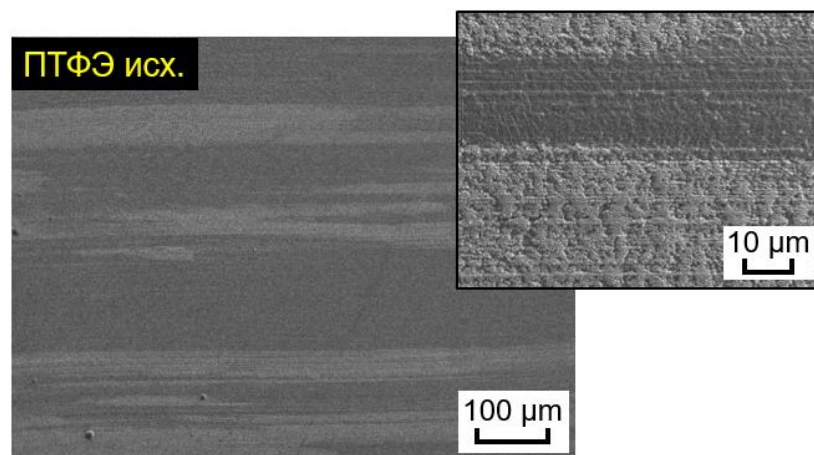


Рисунок 57 – Микрофотографии поверхности трения исходного ПТФЭ при разных увеличениях

Морфология изношенной поверхности исходного полимера демонстрирует наличие царапин и неглубоких канавок, ориентированных вдоль направления скольжения [143]. Известно, что формирование указанных структурных особенностей обусловлено развитием пластической деформации, возникающей вследствие микронеровностей стального контртела. Изношенная поверхность характеризуется выраженной системой борозд с

субмикронным расстоянием между ними, что свидетельствует о локализованном абразивном механизме износа [201]. Наблюдения при большем увеличении показывают, что эти бороздки имеют дискретные, фрагментированные характеристики. Следовательно, трение вызывает пластинчатую фрагментацию в ненаполненном ПТФЭ без наблюдаемого образования трибопленки/вторичной структуры [186,202]. Данное обстоятельство обусловлено циклическим сдвигом и термомеханической усталостью полимера, что приводит к послойному расслоению материала с образованием продуктов износа (рисунок 58). Такая морфология изношенной поверхности непосредственно отражает низкую износостойкость ПТФЭ в трибоконтактах «полимер-сталь» [203].

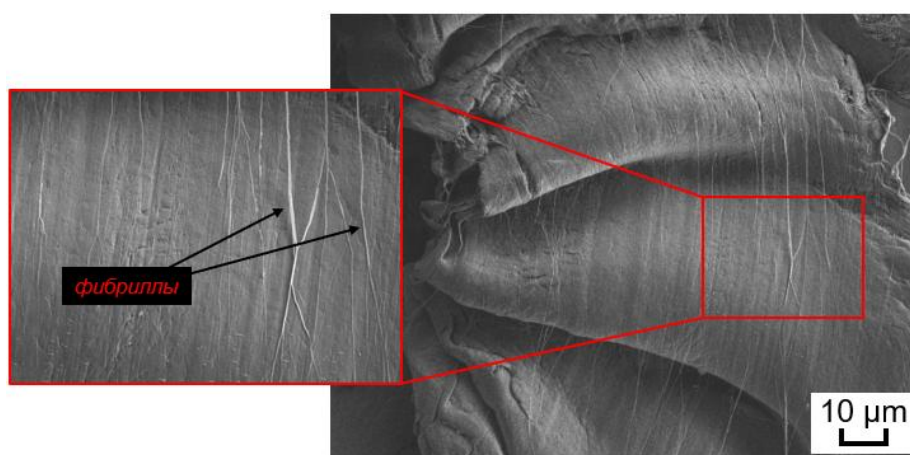


Рисунок 58 – СЭМ-изображения продуктов износа, образующихся при трении исходного ПТФЭ

На рисунке 58 представлены СЭМ-изображения продуктов износа исходного ПТФЭ, сформированных в процессе трения. На изображении наблюдаются параллельные борозды с характерной ориентированной текстурой, типичной для пластической деформации ПТФЭ под сдвиговыми нагрузками. Стрелками обозначены длинные, ориентированные фибриллы ПТФЭ, свидетельствующие о растяжении и разрыве полимерных цепей под действием фрикционной нагрузки. Таким образом, трение вызывает фибрилляцию ПТФЭ и отслоение пластинчатых фрагментов, обусловленных высокой скоростью износа полимера [204,205].

Дополняя результаты, полученные с помощью СЭМ, были проведены исследования с использованием приставки для ЭДС-анализа; результаты представлены на рисунке 59.

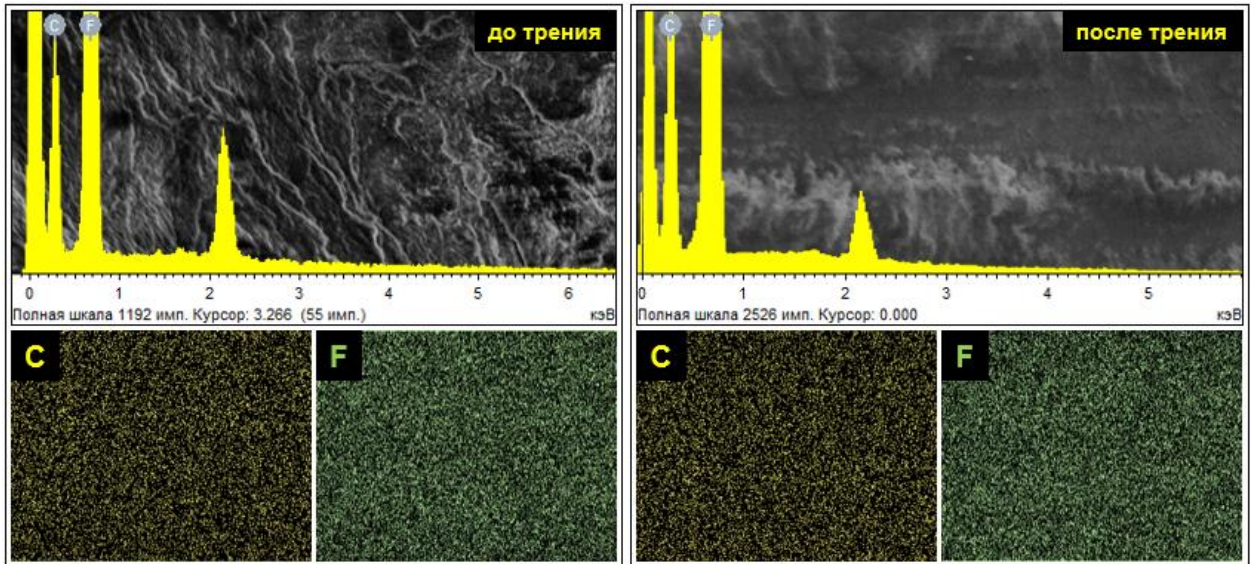


Рисунок 59 – ЭДС и распределение частиц поверхности ПТФЭ до и после трения

Результаты ЭДС указывают на сохранение исходного элементного состава поверхности ПТФЭ после трибологических испытаний. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии протекания трибоокислительных процессов во время трения, поскольку на изношенной поверхности появление новых элементов не обнаруживается.

Поверхности трения композитов (рисунки 60-62) по сравнению с исходным ПТФЭ (рисунок 57) отличаются формированием фрагментированных структурных элементов в виде «чешуек» (вторичная структура). При этом известно [108], что вторичные структуры образуются в результате протекания трибоокислительных процессов при участии полимерной матрицы, частиц наполнителей и контртела. Механизм формирования вторичной структуры можно описать следующим образом: под воздействием тепловой и механической энергии в условиях фрикционного действия увеличивается сегментальная подвижность макромолекул, разрываются межмолекулярные и химические связи, в результате образуются

активные центры – реакционноспособные микрорадикалы. В свою очередь, сформировавшиеся микрорадикалы, взаимодействуя с частицами наполнителей, образуют так называемый вторичный защитный слой [10,137]. На рисунке 60 представлены микрофотографии поверхностей трения композитов, содержащих каолинит и ШМ.

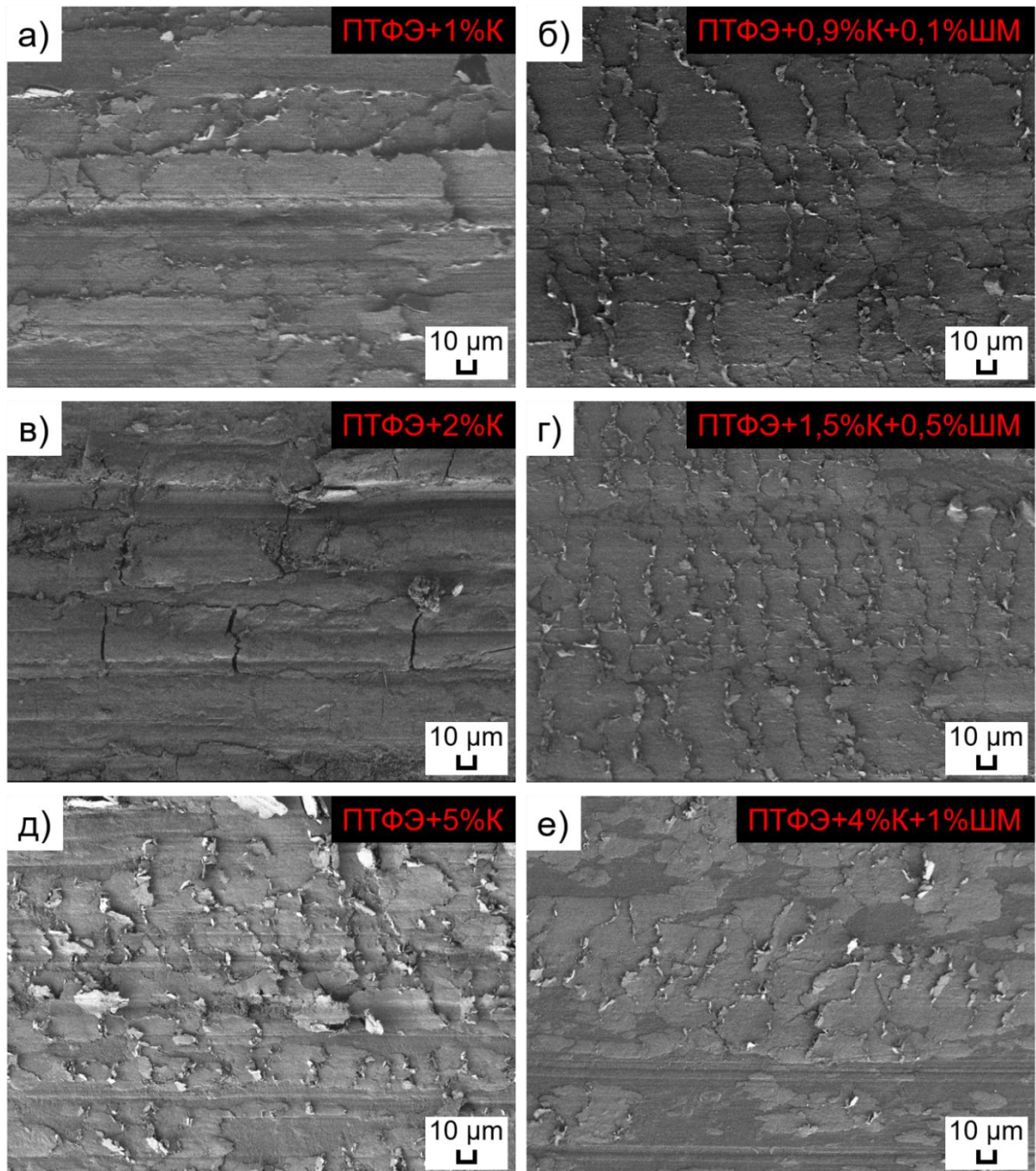


Рисунок 60 – Микрофотографии поверхности трения ПКМ, содержащих:

а) 1%К; б) 0,9%К+0,1%ШМ; в) 2%К; г) 1,5%К+0,5%ШМ; д) 5%К;

е) 4%К+1%ШМ

Из представленных микрофотографий (рисунок 60) следует отметить, что ПКМ, содержащие только каолинит, отличаются наличием микротрещин и бороздок вдоль пути трения. Предполагается, что бороздки формируются за счет повышения деформируемости материала, т. к. твердые выступы стального контртела абразивно изнашивают композит. В то же время трещины характерны для усталостного разрушения материала под воздействием сил трения [206]. Также стоит отметить, что с увеличением концентрации каолинита наблюдается уменьшение размера «чешуйчатых» образований, при котором морфология вторичной структуры становится более шероховатой и выраженной. Доминирующий механизм износа при этом сочетает в себе абразивный и адгезионный характер. В гибридных системах наполнения «каолинит+ШМ» вторичная структура развивается гетерогенно и структурировано за счет способности частиц ШМ к кластерообразованию [143,207]. При повышении концентрации гибридного наполнения появляются зоны открытых поверхностей (рисунок 60, е), что указывает на изменение механизма повышения износостойкости ПКМ. В этом случае износостойкость материала достигается за счет упрочнения композитной системы. Согласно результатам, полученным методом РСА (см. раздел 3.3, таблица 21), ПКМ с повышенной степенью кристалличности демонстрируют повышенную устойчивость к сдвиговым деформациям. При этом активные частицы ШМ способствуют уплотнению и структурной организации трибослоя благодаря присущей им тенденции к образованию кластерному скоплению частиц. Данное обстоятельство приводит к формированию прочной и долговечной адгезии трибопленки, предотвращая расслоение, что способствует значительному повышению износостойкости ПКМ, содержащих шпинель магния. Ниже представленные СЭМ-изображения (рисунок 61) поперечного скола композитов позволяют оценить толщину вторичного защитного слоя, образовавшегося при трении композитов.

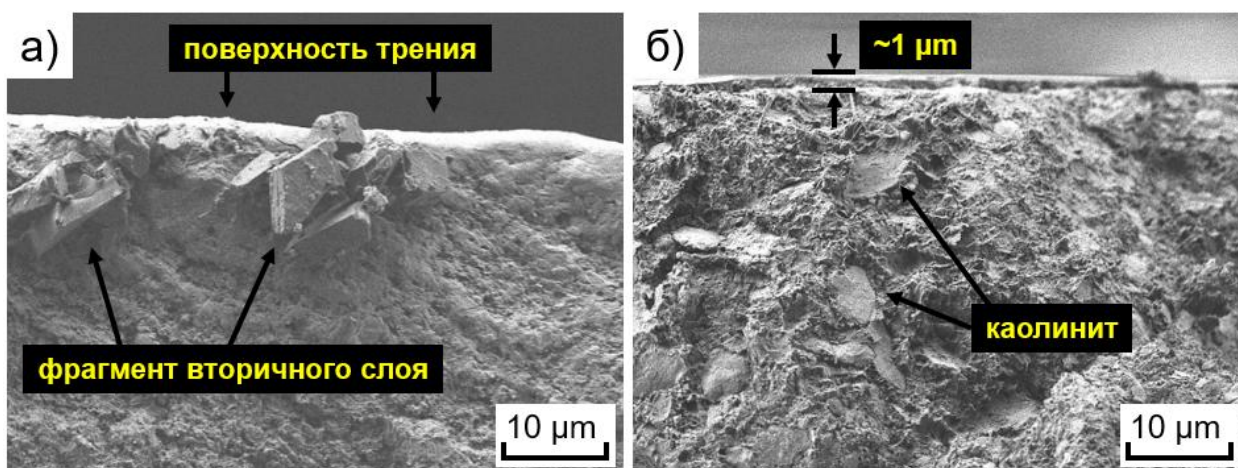


Рисунок 61 – Микрофотографии поперечного скола композитов после трения, содержащих: а) 0,9%К+0,1%ШМ; б) 4%К+1%ШМ

На первом изображении (рисунок 61, а) видно, что на месте поперечного скола образца композита, содержащего 0,9 мас. % каолинита и 0,1 мас. % ШМ, предположительно обнаруживаются фрагменты вторичного слоя. Ровная, не свойственная дисперсным частицам наполнителя морфология краев наблюдаемых фрагментов дает основание относить их к продуктам деструкции защитного поверхностного слоя, образующегося при трении композита. Как отмечается в исследовании Б.И. Костецкого [208], поверхностный слой обладает ограниченной прочностью сцепления и склонен к отслоению. Гладкий контур фрагментов, в свою очередь, свидетельствует об уплотненной структуре трибослоя. На втором СЭМ-снимке (рисунок 61, б) отчетливо видна граница между основным материалом и трибослоем. Несмотря на разницу в содержании наполнителей в ПКМ, толщина слоя на обоих изображениях практически одинаковая и составляет около 1 мкм. Это наблюдение позволяет выдвинуть предположение о том, что в условиях установившегося трения равновесная толщина вторичных структур достигает некоторого постоянного значения, не зависящего от концентрации наполнителя.

На рисунке 62 представлены микрофотографии поверхностей трения композитов, наполненных галлузитом и ШМ.

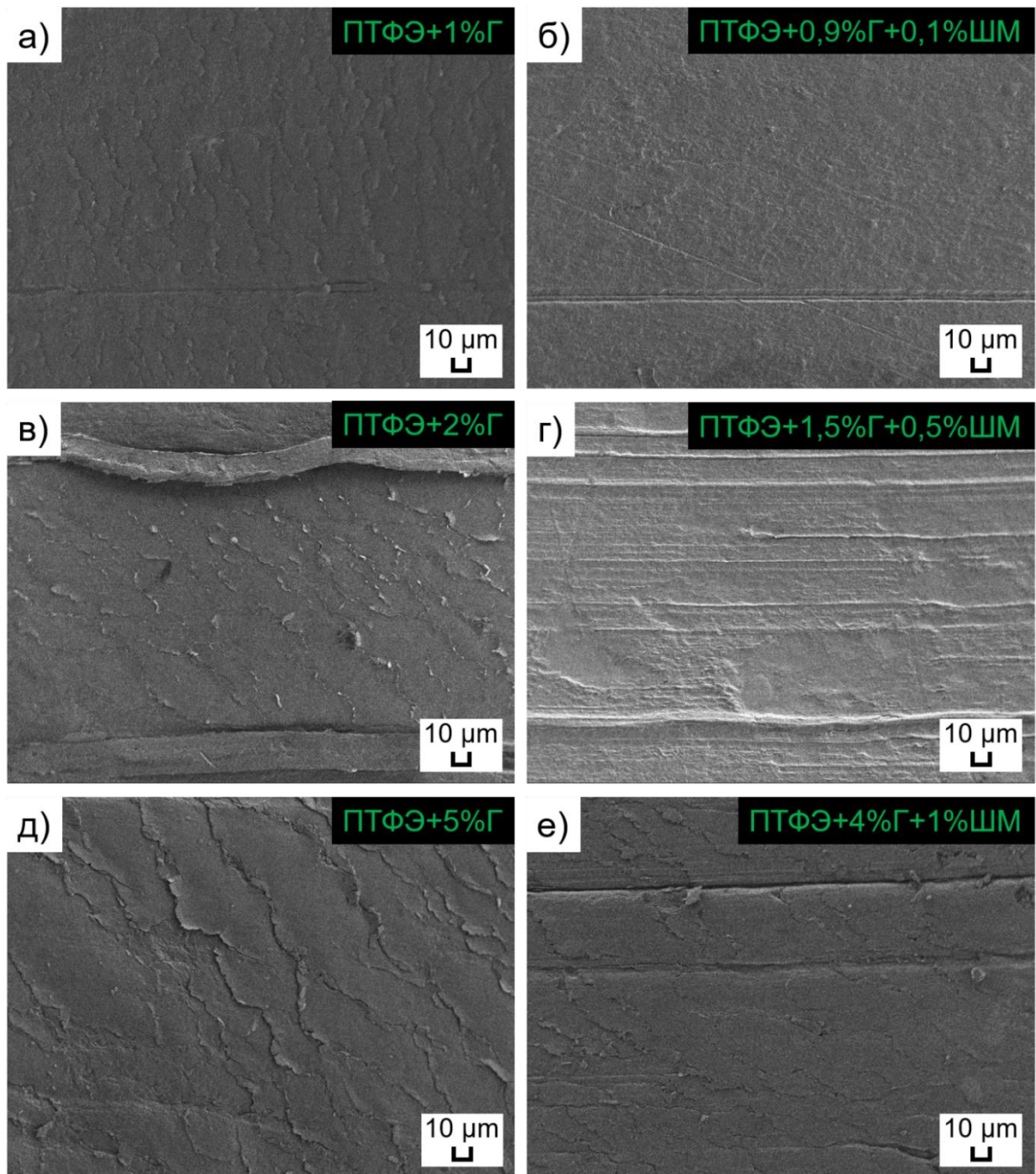


Рисунок 62 – Микрофотографии поверхности трения ПКМ, содержащих:

- а) 1%Г; б) 0,9%Г+0,1%ШМ; в) 2%Г; г) 1,5%Г+0,5%ШМ; д) 5%Г;
 е) 4%Г+1%ШМ

Морфология фрикционных поверхностей в композитах, наполненных галлуазитом, значительно отличается от морфологии ПКМ, наполненных каолинитом. Фрикционная поверхность композитов, содержащих галлуазит, демонстрирует невыраженное образование вторичной структуры, а также заметные параллельные борозды, выровненные по направлению скольжения

[154]. Известно, что нанотрубчатые частицы любого наполнителя, в том числе, галлуазита подвержены ориентационным эффектам, которые помогают поддерживать антифрикционные свойства ПТФЭ [134]. Однако, за пределами оптимального порога концентрации, эти частицы могут накапливаться и агломерироваться на границе трения, где отделившиеся агломераты функционируют как дополнительные абразивные частицы. Эти продукты трения разрушают вторичную структуру, одновременно создавая локализованные напряжения, превышающие прочность материала. Примечательно, что образование борозд происходит независимо от того, используется ли галлуазит отдельно или в сочетании с ШМ. Полученные результаты морфологии поверхностей трения ПКМ согласуются с трибологическими данными: образцы с галлуазитом менее износостойки, чем композиты с каолинитом.

На рисунке 63 представлены результаты оценки профиля и шероховатости поверхностей трения ПТФЭ и ПКМ на его основе, измеренные с помощью профилометра перпендикулярно направлению скольжения.

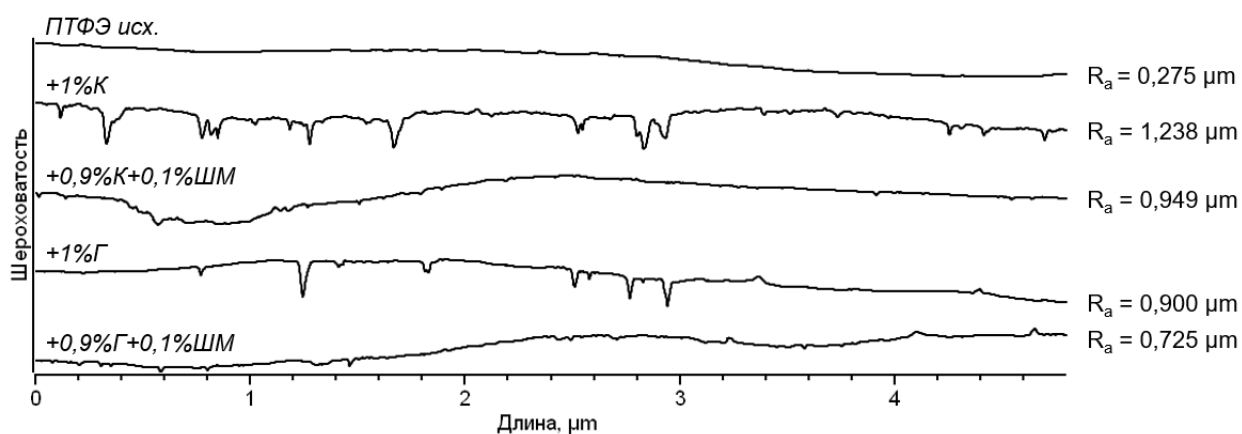


Рисунок 63 – Профилограммы поверхности трения ПТФЭ и композитов

Профилограмма поверхности трения исходного ПТФЭ показывает, что полимер имеет гладкую изношенную поверхность с низким значением шероховатости ($R_a = 0,275 \mu\text{m}$). Такая морфология свидетельствует об адгезионном износе материала без формирования вторичных структур. Как и предполагалось, введение наполнителей увеличивает шероховатость

поверхности, величина которого зависит от типа добавляемого алюмосиликата. Галлуазит, представляющий собой нанотрубки, обеспечивает меньшую шероховатость ($R_a = 0,900 \mu\text{m}$) по сравнению с каолинитом ($R_a = 1,238 \mu\text{m}$). Профилограммы композитов, содержащие исключительно алюмосиликаты, демонстрируют нерегулярную шероховатость, возникающую в результате образования «чешуйчатых» вторичных структур на поверхности трения. В то же время ПКМ с гибридным наполнением «алюмосиликат+ШМ» демонстрируют более гладкие поверхности. Данное обстоятельство также подтверждает о роли нанодисперсной шпинели магния в уплотнении и структуризации поверхностного слоя вторичной структуры ПКМ [147].

Для оценки элементного состава поверхности трения исследуемых ПКМ проведено ЭДС-исследование, а также анализ распределения элементов на изучаемой поверхности трения. На рисунке 64 представлен элементный анализ ПКМ с содержанием каолинита 4 мас. % и шпинели магния 1 мас. % до и после трения.

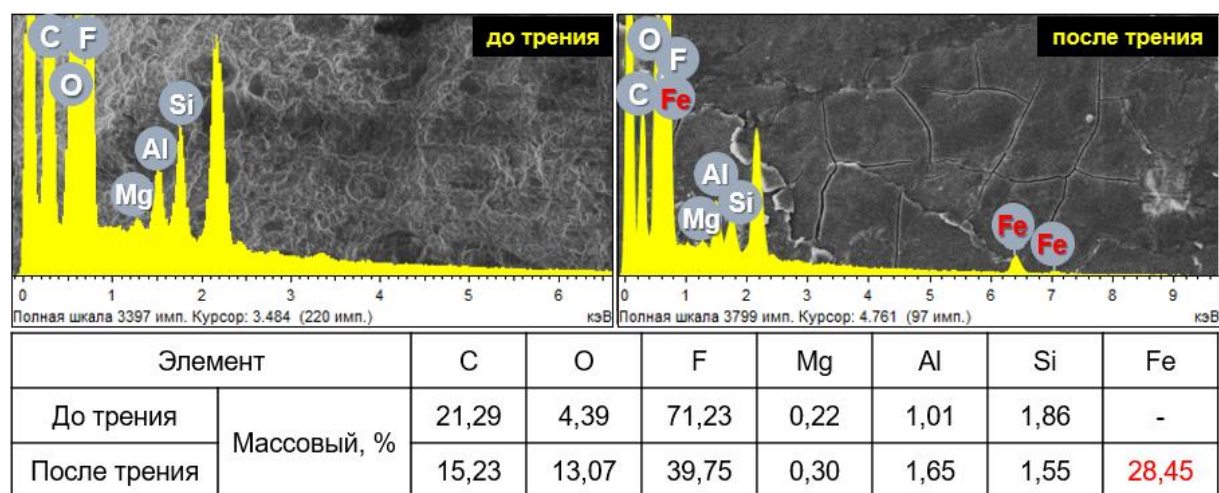


Рисунок 64 – Элементный анализ до и после трения композита с содержанием каолинита 4 мас. % и шпинели магния 1 мас. %

Элементный анализ поверхности образца до после трения обнаружил появление нового пика, относящегося к железу. Обнаружение железа на фрикционной поверхности обусловлено абразивным действием наполнителя

при трении. В дополнение к этому после трения отмечается повышение содержания кислорода, что указывает на протекание окислительных процессов в условиях фрикционного нагружения. Остальные пики (C, O, F, Mg, Al, Si) относятся к политетрафторэтилену, каолиниту и шпинели магния [209]. На рисунке 65 представлены результаты элементного анализа аналогичного композита, содержащего галлузит.

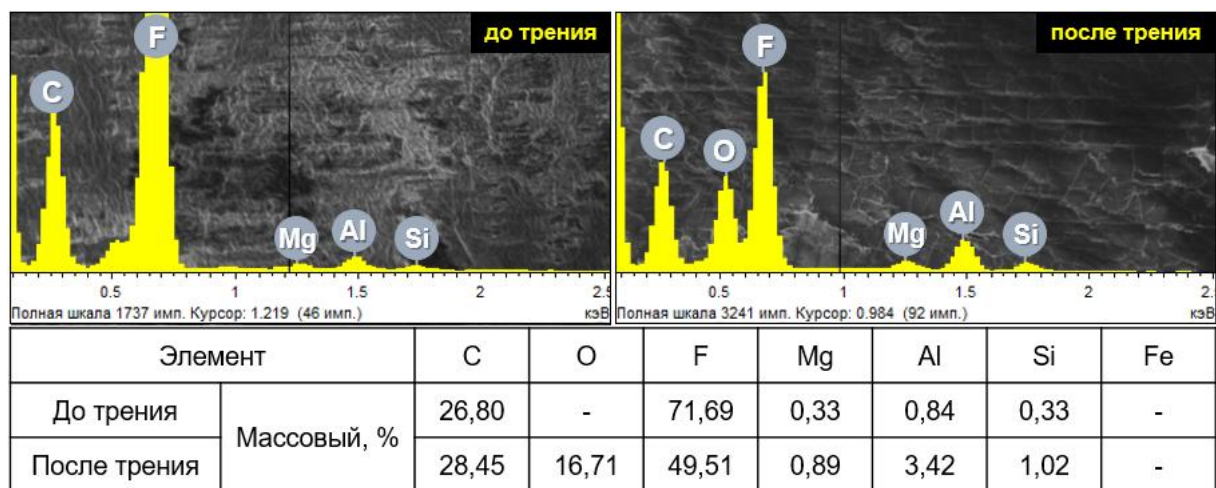


Рисунок 65 – Элементный анализ до (а) и после (б) трения композита с содержанием галлузита 4 мас. % и шпинели магния 1 мас. %

В отличие от образца с каолинитом, на поверхности трения ПКМ с галлузитом пик, относящийся к Fe, не выявлен. О протекании трибоокислительных процессов свидетельствует идентифицированный пик кислорода, отсутствовавший в спектре исходного образца композита. Кроме того, повышение содержания Mg, Al и Si может свидетельствовать о миграции частиц наполнителей на поверхность трения или об удалении поверхностного слоя полимера с локализацией частиц наполнителей на контактной поверхности [137].

Распределение элементов (C, F, O, Si, Al, Mg, Fe) на поверхности трения ПКМ продемонстрировано на рисунках 66 и 67.

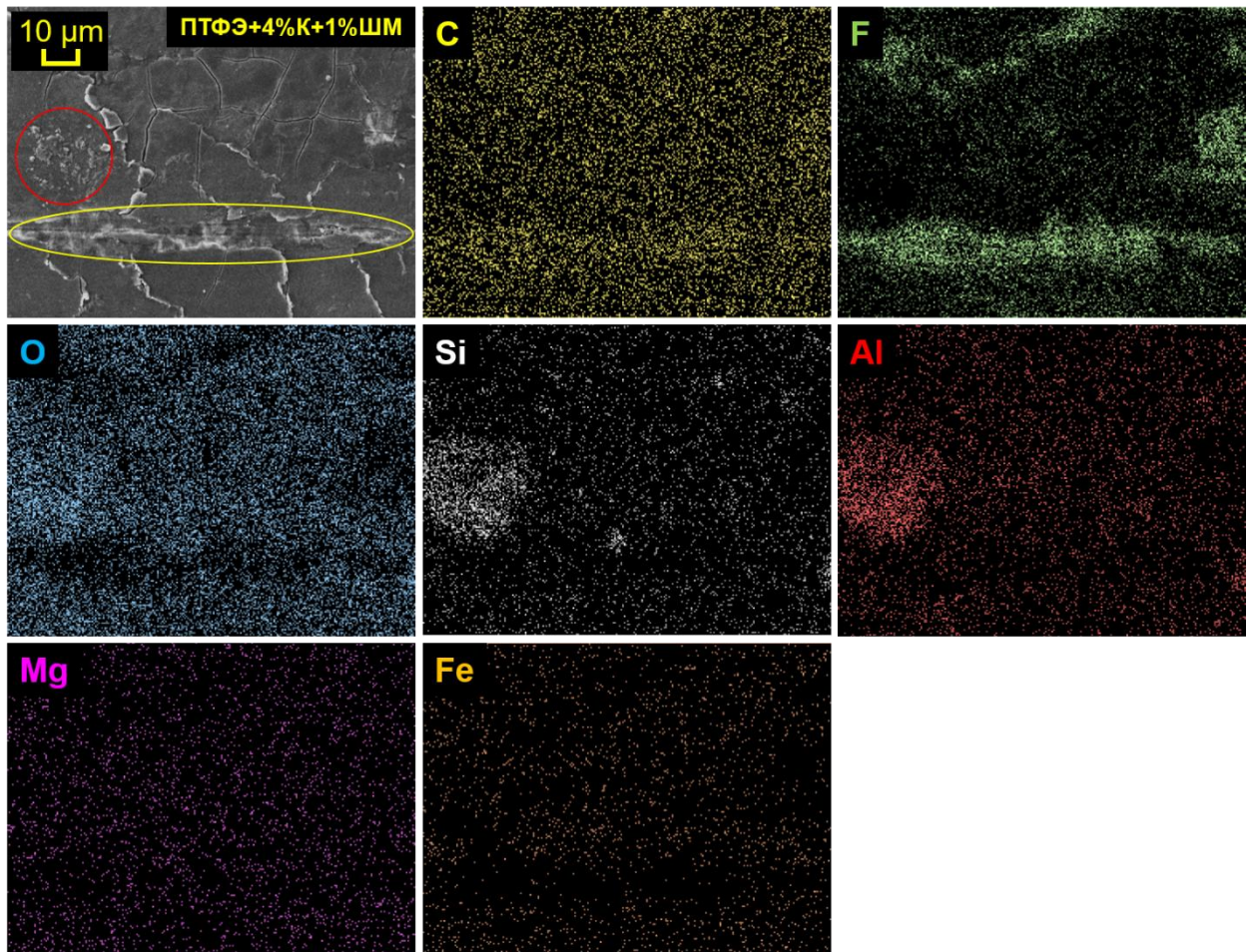


Рисунок 66 – Распределение элементов на поверхности трения ПКМ, содержащего 4 мас. % каолинита и 1 мас. % ШМ

На поверхности трения ПКМ, содержащего каолинит и ШМ, по пути абразивного износа наблюдается наличие большого количества фтора, что указывает на удаление вторичного слоя. Также на поверхности трения образца обнаруживается накопление элементов Al и Si, которые относятся к агломерированному участку алюмосиликата. Равномерное распределение Fe на поверхности трения при незначительном износе композита свидетельствует об обогащении трибослоя частицами наполнителей, оказывающими абразивное воздействие на стальное контртело. Согласно работе А.А. Охлопковой [95] сконцентрированные на поверхности трения частицы наполнителей выступают в роли защитного экрана, локализирующего деформации сдвига в своем объеме и предотвращающего разрушение поверхностного слоя ПКМ.

На рисунке 67 отображена элементная карта фрикционной поверхности ПКМ с галлуазитом и ШМ.

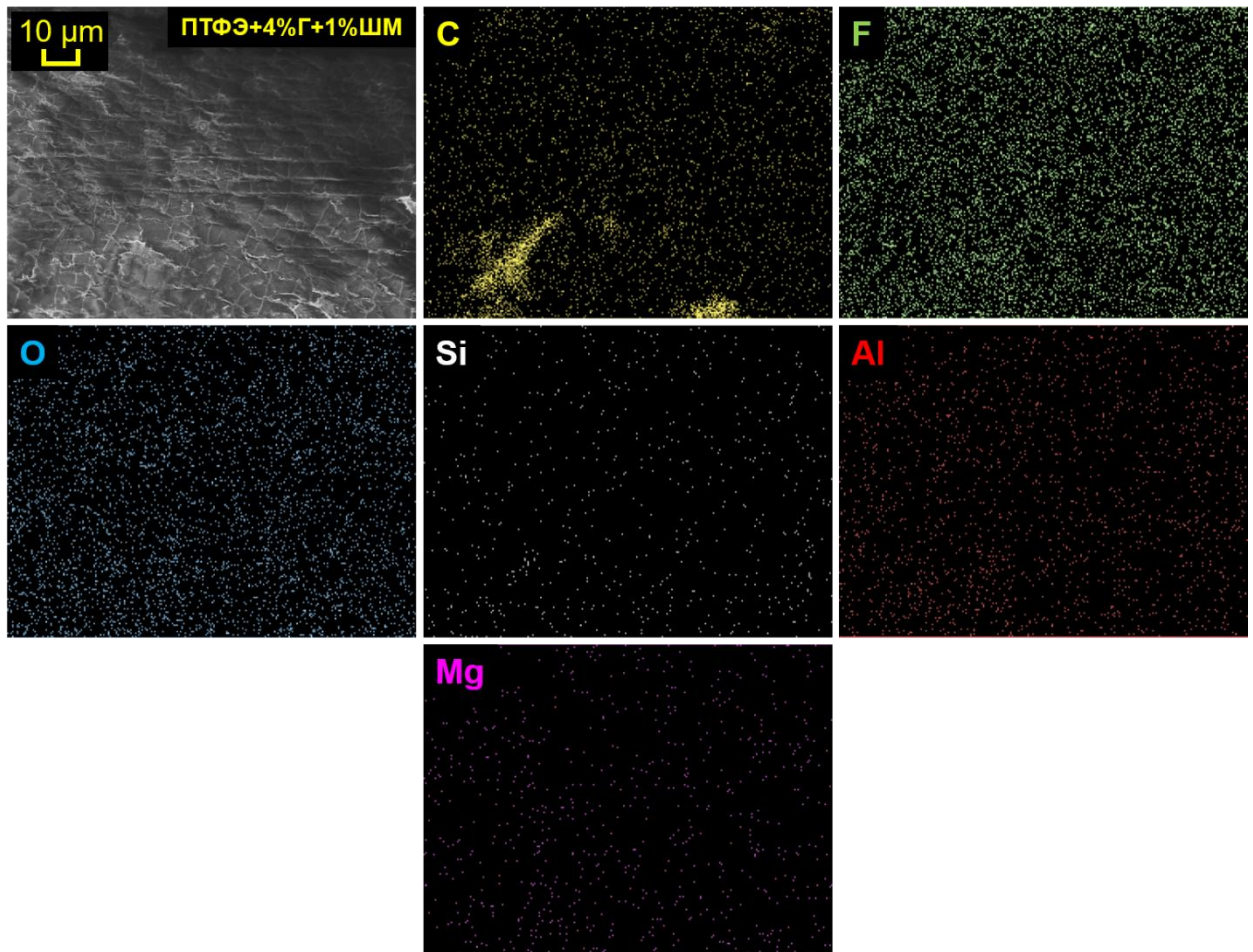


Рисунок 67– Распределение элементов на поверхности трения ПКМ, содержащего 4 мас. % галлуазита и 1 мас. % ШМ

ЭДС-карты поверхности трения композита «ПТФЭ+галлуазит+ШМ» демонстрируют равномерное распределение элементов – Si, Al и Mg. Это указывает на то, что поверхностный слой преимущественно формируется за счет включения частиц наполнителей, распределенных достаточно равномерно по всей поверхности трибослоя.

Определяющим фактором, обеспечивающим повышенную износостойкость ПКМ на основе ПТФЭ, является формирование на фрикционной поверхности защитного слоя вторичной структуры, который выступает в качестве твердой смазки и снижает сдвиговые напряжения. С целью глубокого понимания трибохимических превращений, происходящих в

приповерхностных слоях материала при трении, проведены исследования с использованием ИКС. Полученные данные представлены в следующем разделе главы.

4.3. Исследование структуры ПКМ методом ИК-спектроскопии

ИК-спектроскопические исследования были проведены для оценки протекания трибохимических процессов в поверхностных слоях при трении и изнашивании исследуемых образцов композитов.

На рисунке 68 приведены ИК-спектры исходного ПТФЭ до и после проведения трибологических испытаний.

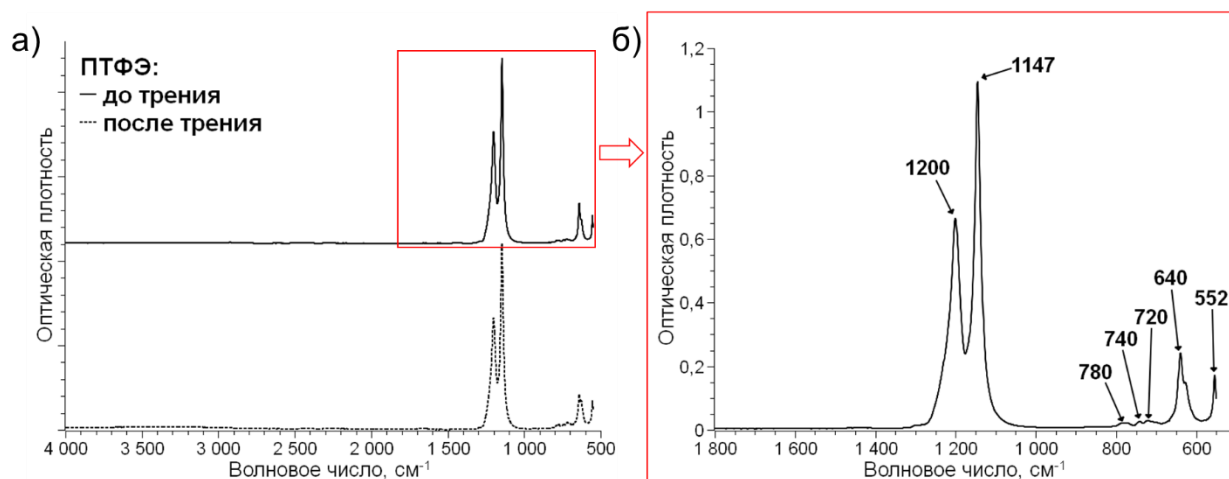


Рисунок 68 – ИК-спектры исходного ПТФЭ до и после трения

Сопоставление инфракрасных спектров (рисунок 68, а) свидетельствует об отсутствии изменений в поверхностном слое ПТФЭ в результате изнашивания; зарегистрированы полосы поглощения, соответствующие колебаниям CF_2 -связей (рисунок 68, б). Наиболее интенсивные максимумы при 1200 и 1147 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям CF_2 -групп (антисимметричному и симметричному соответственно). В низкочастотной области спектра проявляются веерные колебания при 640 cm^{-1} и деформационные колебания при 552 cm^{-1} фторуглеродных связей. Полосы в интервале 800-700 cm^{-1} (780, 740 и 720 cm^{-1}) обусловлены колебаниями молекулярных цепей в аморфной фазе ПТФЭ [210–212].

ИК-спектры композитов до и после фрикционного воздействия представлены на рисунках 69 и 70 в зависимости от состава и содержания наполнителей в полимере.

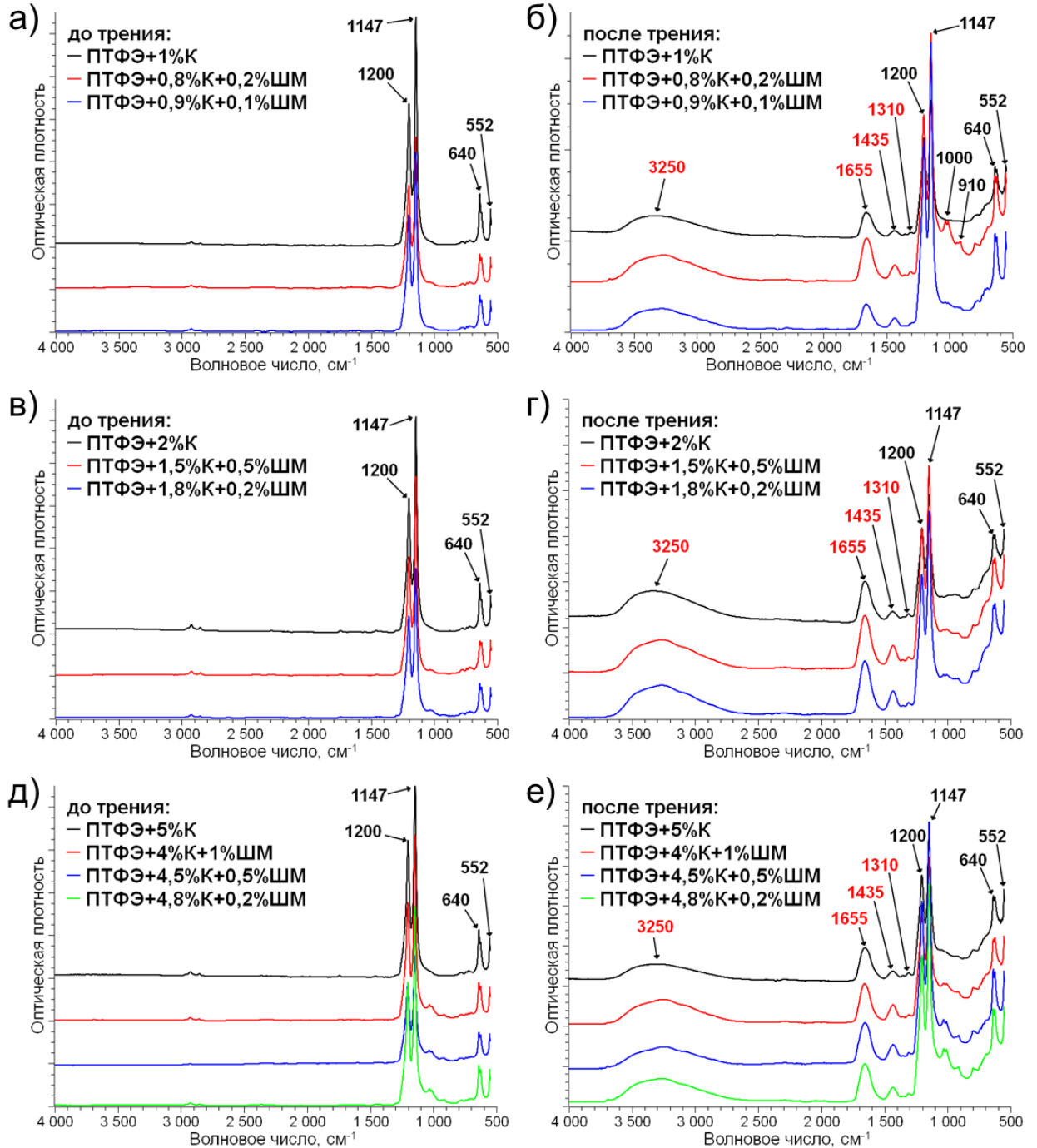


Рисунок 69 – ИК-спектры ПКМ с каолинитом и ШМ до (а, в, д) и после (б, г, д) трения

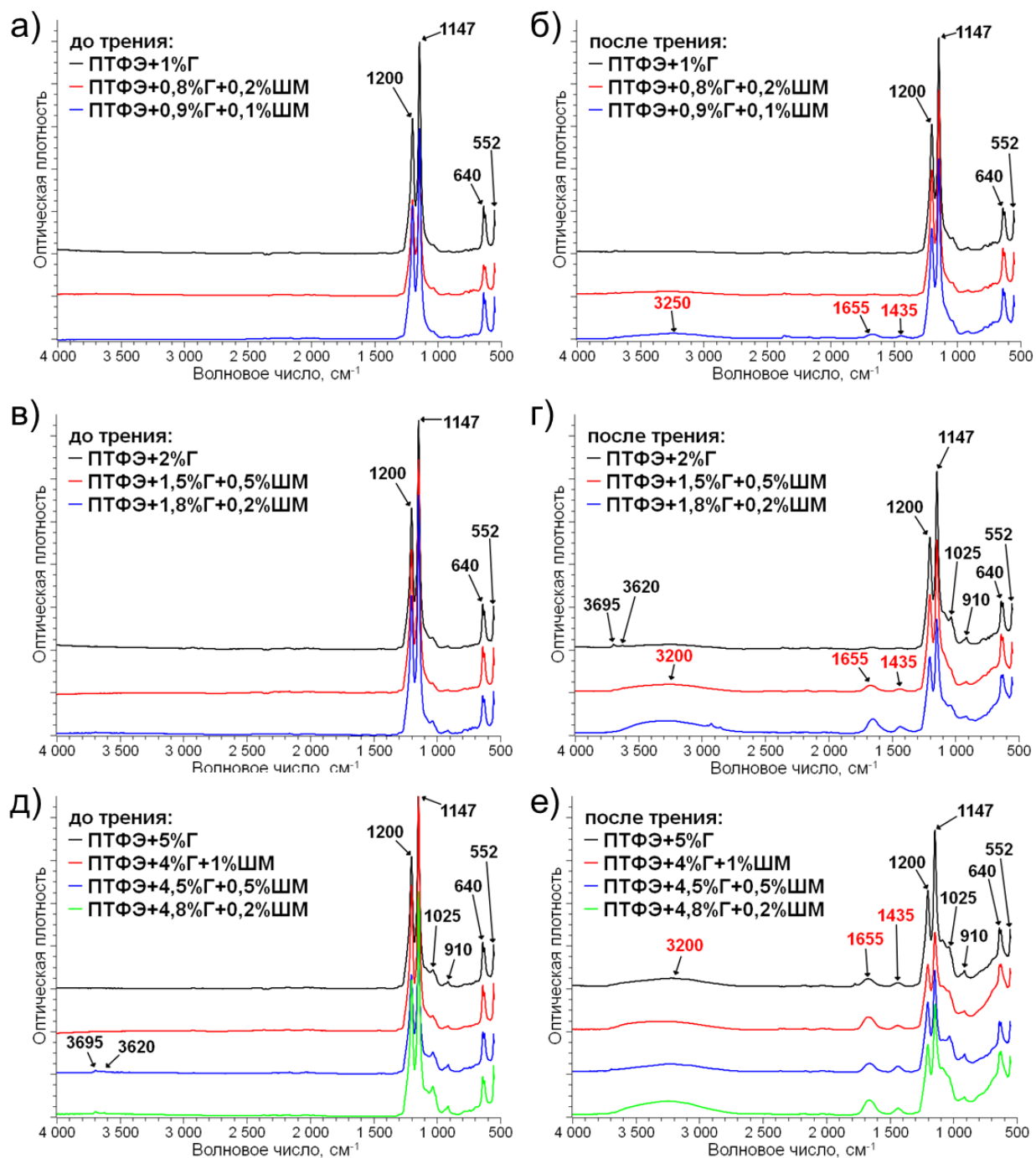


Рисунок 70 – ИК-спектры ПКМ с галлуазитом и ШМ до (а, в, д) и после (б, г, д) трения

На ИК-спектрах композитов полностью сохраняются все характерные полосы поглощения ПТФЭ. При содержании наполнителя 5 мас.% дополнительно появляются выраженные пики при 1025 и 910 см⁻¹, соответствующие колебаниям кремнекислородных связей алюмосиликатов. Также фиксируются менее интенсивные максимумы при 3695 и 3620 см⁻¹,

обусловленные валентными колебаниями ОН-групп в межслоевом пространстве галлуазита [119, 120].

Во всех ИК-спектрах композитов после трения наблюдается появление новых полос поглощения: широкая полоса в области $3600-2500\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания ОН-группы; максимумы при 1655 , 1435 , 1310 см^{-1} – антисимметричные и симметричные колебания карбоксилатных анионов [213]. Обнаружение пиков данных групп свидетельствует об окислении фрагментов трибораспада ПТФЭ под действием фрикционного напряжения с участием кислорода воздуха [214-215]. При этом согласно [216-219], пики при 1655 и 1435 см^{-1} соответствуют солям перфторкарбоновых кислот. Помимо этого, обнаруженные полосы поглощения окисленных групп подтверждают состав вторичной структуры и свидетельствуют о том, что образовавшийся защитный слой представляет собой многокомпонентную систему, включающую частицы наполнителей, фрагменты ПТФЭ и продукты износа. Согласно [58], в ходе трения эти частицы износа, непрерывно перемещаясь по контактной поверхности, подвергаются интенсивным механохимическим изменениям – диспергированию, дефрагментации, активации и окислению. Образовавшийся защитный слой служит барьером, который снижает износ и защищает структуру материала от дальнейшего истирания [147,207].

На рисунке 71 приведено сопоставление спектров ПКМ до и после фрикционного воздействия для разных типов алюмосиликатных наполнителей.

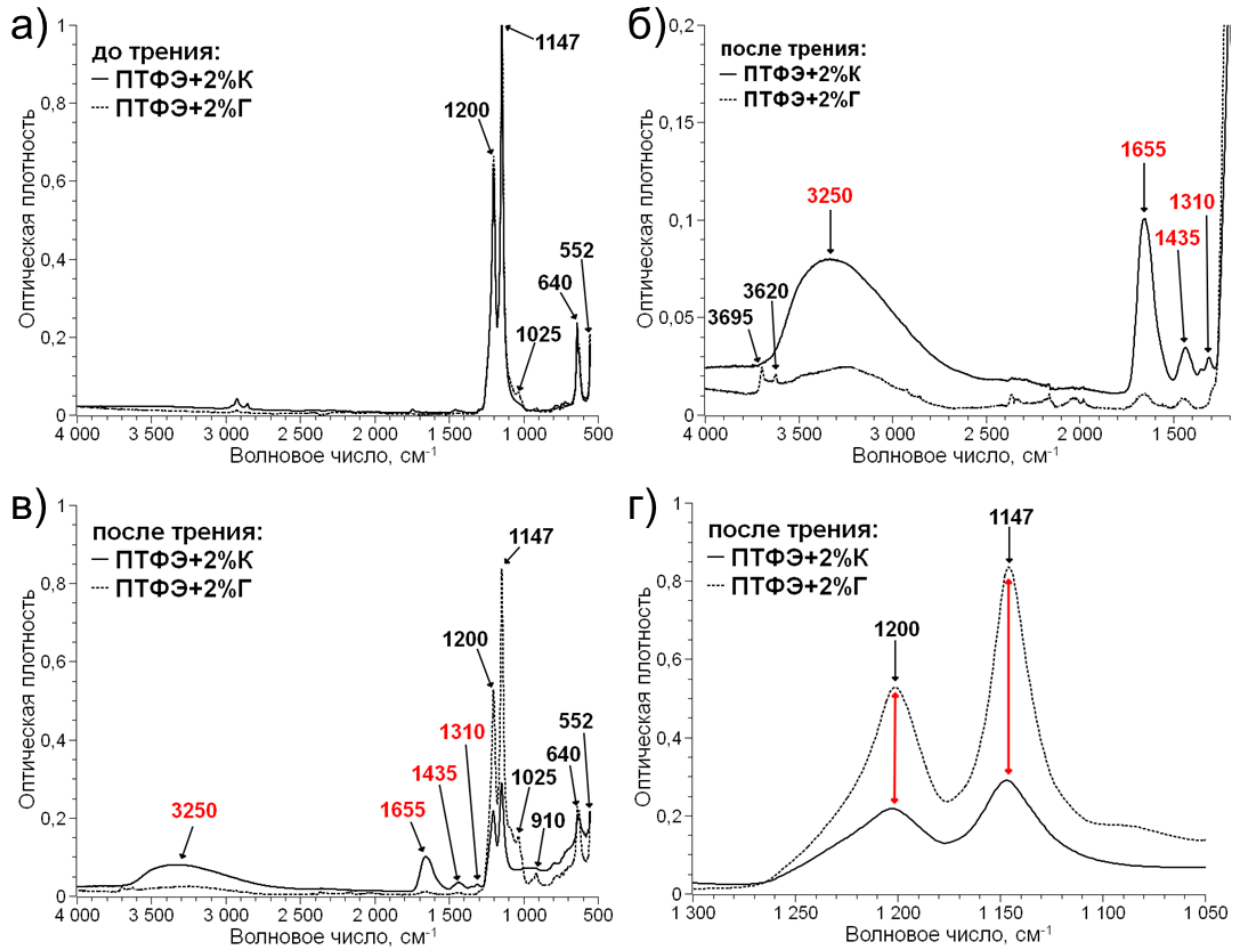


Рисунок 71 – ИК-спектры ПКМ, содержащих 2 мас. % каолинита/галлуазита, до (а) и после (б, в, г) трения

Сравнение инфракрасных спектров после трения композитов на основе ПТФЭ, наполненных каолинитом и галлуазитом, выявило существенные различия в интенсивностях полос поглощения, соответствующих окисленным фрагментам (рисунок 71, б). Так, в образцах с галлуазитом интенсивность полос поглощения данных групп существенно ниже, чем в аналогичных композитах с каолинитом (рисунок 71, в). Полученные данные позволяют предположить, что нанотрубчатая морфология галлуазита, обуславливающая ориентационные эффекты, способствует более эффективному скольжению по поверхности стального контртела. На поверхности трения зарегистрированы пики галлуазита при 3695 и 3620 cm^{-1} , которые не были выявлены на поверхности ПКМ до проведения трибологических испытаний. Появление данных полос поглощения свидетельствует об удалении поверхностного слоя

полимера под действием фрикционной нагрузки с последующим обнажением нанотрубок алюмосиликата, по которым в дальнейшем осуществляется контакт при трении. В результате композиционная система «ПТФЭ+галлуазит» обеспечивает низкое сопротивление трению без значительного локального нагрева (рисунок 73) в зоне трения по сравнению с ПКМ, содержащих каолинит. Совокупность этих эффектов препятствует механотермически инициированной трибоокислительной деструкции полимерной матрицы. Следует отметить, что у ПКМ, содержащего каолинит, после трения наблюдается снижение интенсивности полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям фторуглеродных связей: 1200 и 1147 см^{-1} (рисунок 71, г). В работе А.А. Охлопковой [95] методом масс-спектрометрии установлено протекание процессов трибоокислительной деструкции ПКМ и структурирования, где наполнители выступают в качестве катализаторов и агентов сшивки фрагментов трибораспада ПТФЭ. Трибодеструкция ПТФЭ-композиата протекает по основной полимерной цепи с разрывом связей $C-C$ и $C-F$. При этом наряду с деструктивными процессами, наблюдаются и структурирующие процессы, в которых наполнитель активно участвует в формировании поверхностного слоя вторичной структуры и выступает агентом сшивки фрагментов трибораспада макромолекул ПТФЭ. Также в исследованиях К.L. Harris и соавторов [191], установлено протекание трибохимической деградации композиата на основе ПТФЭ, приводящей к разрыву связей с образованием свободных радикалов, которые претерпевают ряд реакций (рисунок 72). В дополнение к вышеизложенному, в работе подтверждено, что трибохимические реакции способствуют образованию устойчивой трибопленки, выполняющей защитную функцию по отношению к контрповерхности. В результате ПКМ на основе ПТФЭ и оксида алюминия после завершения начальной стадии приработки способен выдерживать сотни тысяч циклов скольжения с минимальным износом.

Таким образом, уменьшение интенсивности полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям фторуглеродных связей (рисунок

71, б), свидетельствует о протекании трибохимических процессов деструкции макромолекулярной цепи ПТФЭ, что приводит к снижению содержания фторуглеродных связей на поверхности трения полимерного композита.

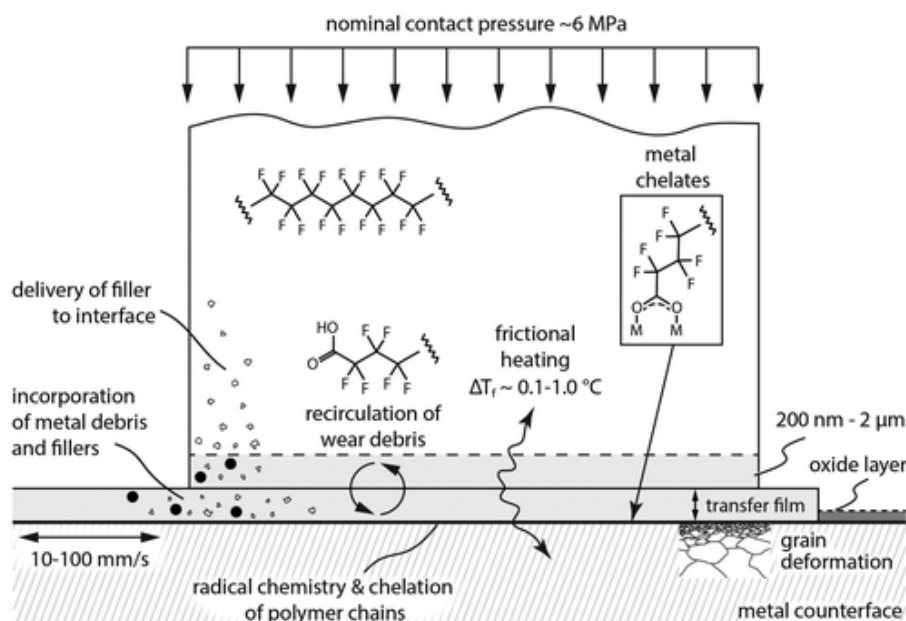


Рисунок 72 – Схема трибохимической деструкции ПТФЭ при трении и формирование защитного слоя вторичной структуры [191]

Известно, что фрикционный нагрев является одним из ключевых факторов, инициирующих трибохимические процессы в зоне контакта трущихся поверхностей. В работах K.L. Harris [191], Z. Lin [220] и M. Conte [221] установлено, что зона локального нагрева при сухом трении композитов на основе ПТФЭ может достигать очень высоких значений несмотря на то, что средняя температура поверхности обычно значительно ниже и зависит от параметров трения и условий контакта. В работе Tzanakis и соавторов [222], были изучены контактные температуры при трении композита на основе ПТФЭ, контактирующего с пластиной из высокоуглеродистой стали. На основе результатов исследований было установлено, что величина локального температурного нагрева определяется параметрами шероховатости поверхности профиля. При этом авторы отмечают, что наибольшее влияние на повышение температуры контактирующих поверхностей оказывает скорость скольжения, при которой мгновенные значения температуры в зоне реального

контакта могут достигать порядка 1000 °С. Для исследованных образцов композитов оценку процессов тепловыделения проводили на основании измеренных значений температуры металлического контртела. Поскольку испытания проводились при одинаковых условиях (скорость скольжения – 0,2 м/с, нагрузка 2,04 МПа, шероховатость контртела – 0,06-0,08 мкм), была получена зависимость тепловыделения (средняя температура нагревания контртела при трении) от состава и содержания наполнителей; результаты представлены на рисунке 73.

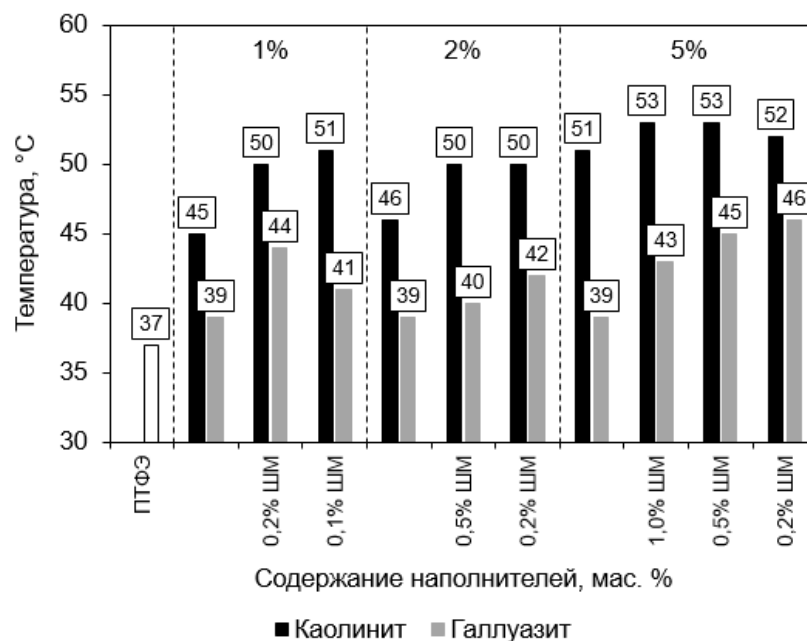


Рисунок 73 – Средние значения температур нагревания контртела при трении в зависимости от состава и содержания наполнителей

Результаты измерений температуры контртела при трибологических испытаниях показали, что для ПКМ на основе «ПТФЭ+галлуазит» регистрируемые температуры на 6-11 °С ниже по сравнению с композитами «ПТФЭ+каолинит». Введение шпинели магния в композицию «ПТФЭ+галлуазит» приводит к увеличению температуры нагрева в среднем на ~4 °С, что согласуется с данными ИКС композитов после фрикционных испытаний (рисунок 70, б, г, е): отмечается повышение интенсивности полос, соответствующих кислородсодержащим группам, при добавлении ШМ.

Таким образом, данные результаты позволяют предположить, что повышение температуры в зоне трения способствует инициированию трибохимических реакций между контактирующими поверхностями. Кроме того, для композиций с каолинитом и ШМ также характерны высокие температуры (выше 50 °С), что также коррелирует с результатами ИКС и трибологических испытаний.

Детальное изучение полос поглощения в низкочастотной области на ИК-спектрах может дать дополнительную информацию о структурных и фазовых особенностях материалов на основе ПТФЭ. Согласно исследованиям Brown с соавторами [223-225], полосы поглощения при 640 и 625 см⁻¹, обусловленные колебаниями фторуглеродных связей, проявляют высокую чувствительность к конформационным перестройкам в цепях ПТФЭ. Они могут служить количественным индикатором дефектов, связанных с изменением направления спиральной закрутки макромолекулы. Так, в низкочастотной области на ИК-спектрах ПТФЭ и композитов выявлены изменения, связанные с вариациями интенсивностей полос поглощения при 640 и 625 см⁻¹ (рисунок 74).

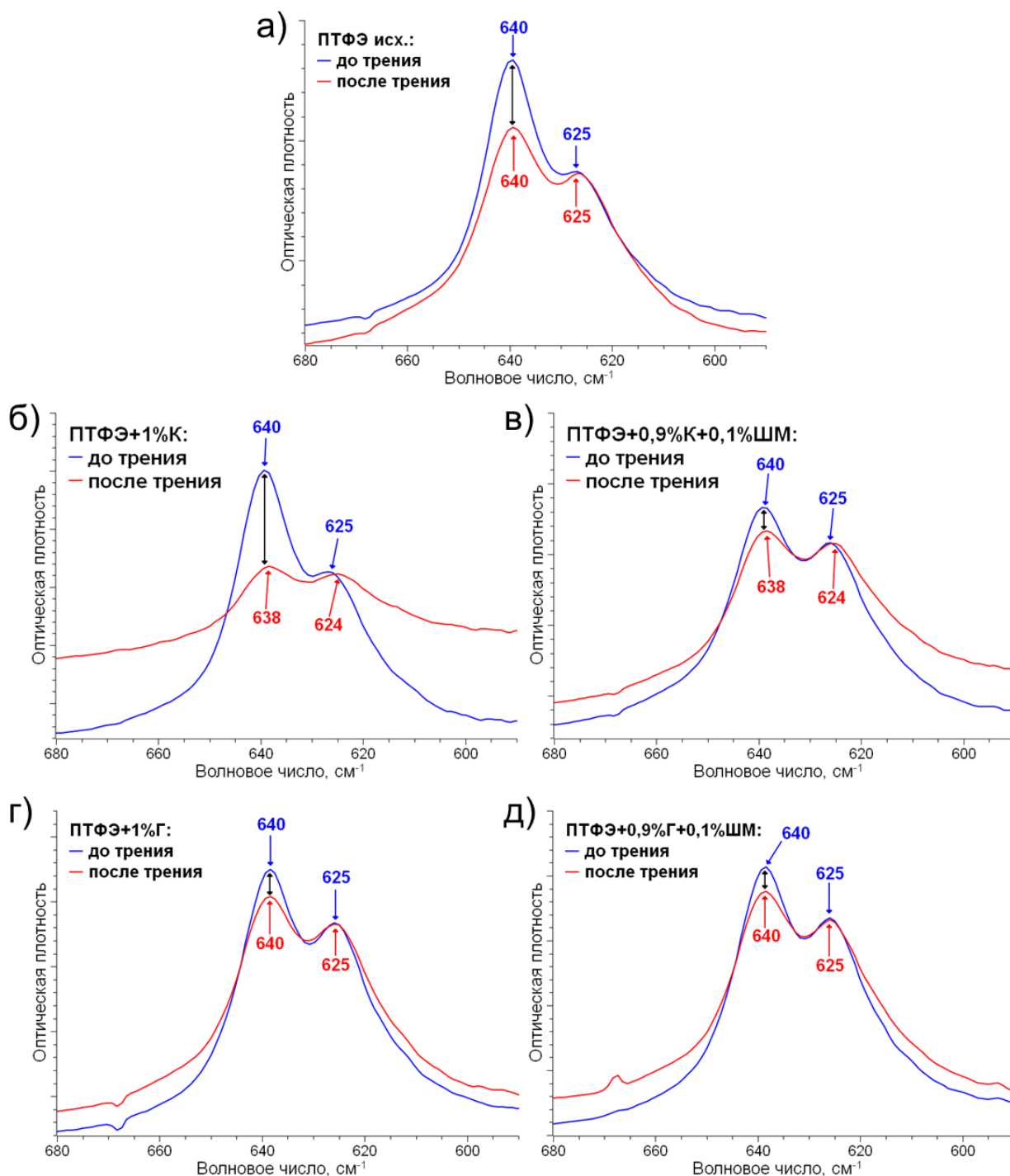


Рисунок 74 – ИК-спектры ПТФЭ (а) и ПКМ (б-д), содержащих 1 мас. % наполнения, до и после трения в низкочастотной области

Согласно работам Oonuki и др. исследователей [226,227], наиболее интенсивный пик из данного набора при 640 см^{-1} характерен для молекулярной упаковки цепей ПТФЭ с однонаправленным скручиванием макромолекул и отражает спиральную однородность цепной структуры. При этом пик с наименьшей интенсивностью при 625 см^{-1} отнесен к структурам, содержащим

дефекты. Схематическое изображение цепи ПТФЭ с дефектами и без дефектов, описанное в работе [227], отражено на рисунке 75.

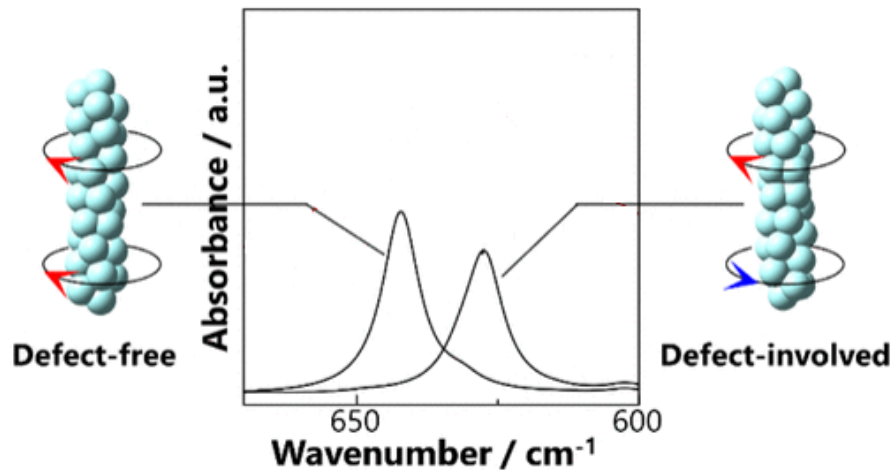


Рисунок 75 – Схематическое изображение цепи ПТФЭ с дефектами и без дефектов, отраженные на ИК-спектрах [227]

Как показано на рисунке 74, соотношение интенсивностей пиков 625/640 в ИК-спектрах всех материалов возрастает после трения, что указывает на накопление дефектной структуры под действием фрикционной нагрузки. Так, для исходного ПТФЭ это соотношение повышается с 0,88 до 0,91, для ПКМ с галлуазитом (и с ШМ) – с 0,85 до 0,93. Максимальный прирост наблюдается у композиций на основе каолинита – с 0,72 до 0,98. Таким образом, наибольшее влияние испытывают ПКМ с каолинитом, включая композиты с добавлением ШМ (соотношение увеличивается с 0,88 до 0,98), что свидетельствует об аморфизации поверхности трения и снижении ее кристалличности. Как и предполагалось на основании исследований методом РСА, такие конформационные изменения в структуре поверхности композитов с каолинитом сопровождаются уменьшением степени кристалличности. Рентгенограммы поверхностей ПКМ, содержащие каолинит, до и после трения представлены на рисунке 76.

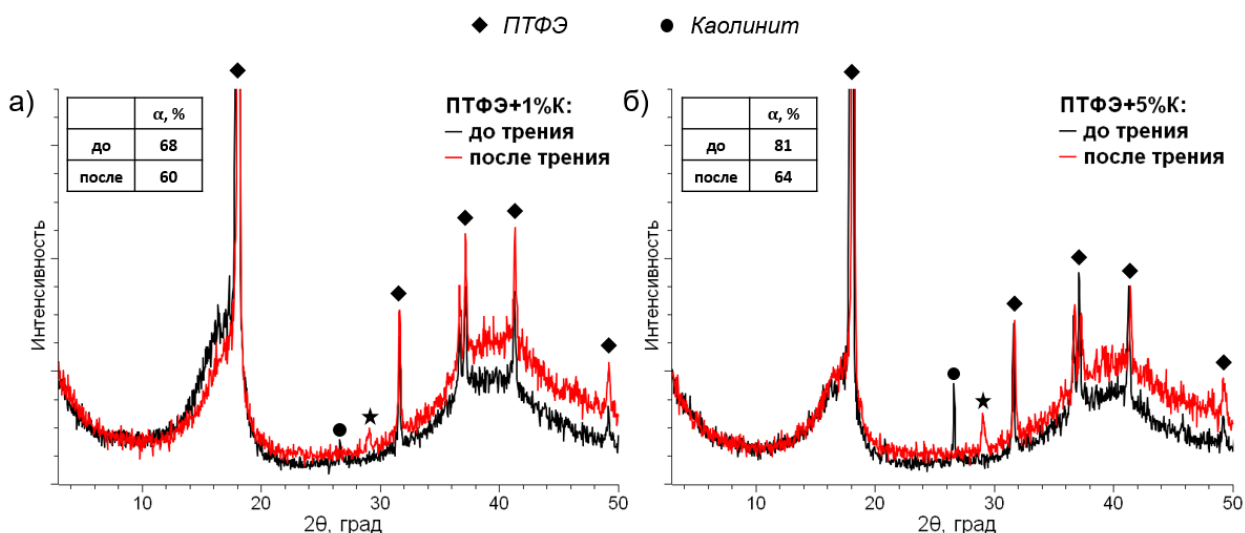


Рисунок 76 – Рентгенограммы ПКМ, содержащих 1 (а) и 5 (б) мас. % каолинита, до и после трения

Сравнение рентгенограмм композитов, содержащих исключительно каолинит, демонстрирует умеренное усиление аморфного гало ПТФЭ (30-50°) после трибологического воздействия. Степень кристалличности снижается на 12% в композите с 1 мас. % каолинита при этом с увеличением содержания наполнителя характер снижения усиливается. Так, у ПКМ с 5 мас. % каолинита степень кристалличности снижается на 20%. Таким образом, дифракционный анализ поверхности трения ПКМ свидетельствует о протекании деструктивно-структурирующих процессов, ведущих к аморфизации структуры, которое обусловлено интенсивным трибологическим воздействием с локальным нагревом и деформацией полимерной матрицы. Также примечательно, что на рентгенограммах композитов после трения выявлен новый дифракционный пик при 29° (указанный звездочкой), не относящийся к исходным компонентам (ПТФЭ и каолиниту). Обнаружение нового пика на поверхности трения композитов, отсутствовавшего до трения, указывает о формировании новой кристаллической фазы в результате развития трибохимических превращений. В настоящее время существует множество работ, посвященных трибохимии ПКМ на основе ПТФЭ [191,202,228-231], согласно которым под действием фрикционной нагрузки ПТФЭ-композиты могут вступать во взаимодействия с образованием

фторидов металлов. Так, обнаруженный пик на рентгенограммах композитов после трения может быть отнесен к образовавшемуся фториду металла при контактном трении ПКМ-металл [232]. В частности, дифракционный пик при 29° можно отнести к рефлексу фторида алюминия [233-235], который, вероятно, является продуктом трибоокисления. Следовательно, реакция с образованием фторида металла может быть осуществлена при наличии свободного фтора, который, вероятно, выделяется из матрицы ПТФЭ при разрыве связи $C-F$ [232]. При этом согласно работе В.Г. Савкина и В.А. Смуругова [236], реакция синтеза фторида металла может наступить при температурах, превышающих 400°C . Таким образом, формирование новой кристаллической фазы – фторида металла подтверждает, что при трении в поверхностном слое ПКМ возникают локальные высокие температуры. Однако на ИК-спектрах ПКМ после трения пики, соответствующие фториду алюминия, не выявлены, поскольку полосы поглощения перекрываются сигналами других компонентов композита. Колебания, характерные для связи $Al-F$ и располагающиеся в области $500-800\text{ см}^{-1}$, маскируются интенсивными полосами поглощения ПТФЭ и алюмосиликатного наполнителя [234,237]. Поэтому для более детального изучения структуры поверхностей трения композитов были проведены исследования с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

4.4. Исследование структуры ПКМ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Для углубленного понимания процессов износа и трения полимерных композитов дополнительно проведены исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Метод позволяет обнаружить тонкие химические трансформации, происходящие непосредственно в зоне фрикционного взаимодействия. Основные результаты представлены на рисунках 77-81.

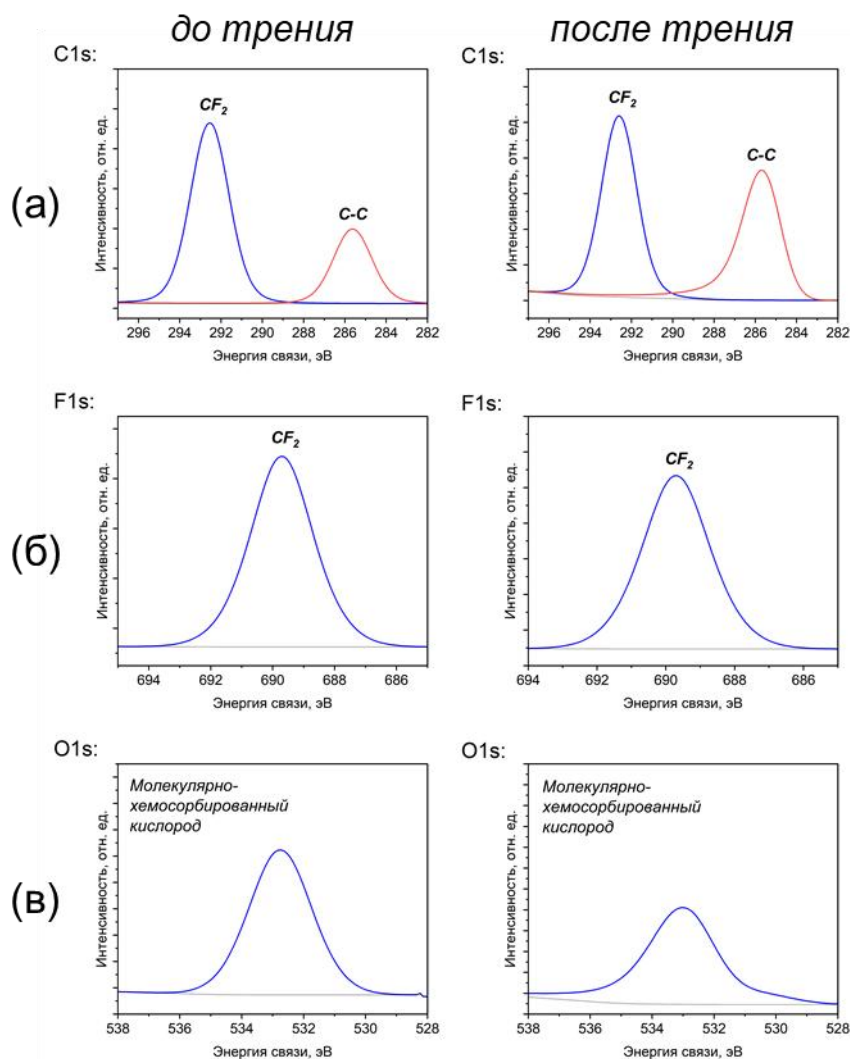


Рисунок 77 – Спектры линии C1s (а), F1s (б), O1s (в) в РФЭ-спектрах исходного ПТФЭ до и после трения

На рисунке 77 представлены спектры линий исходного ПТФЭ до и после трения, в котором помимо пиков в областях C1s и F1s выявлен пик, относящийся к кислороду O1s (рисунок 77, в). Зарегистрированный пик кислорода с $E_{св} = 532,6$ эВ можно отнести к молекулярно-хемосорбированному кислороду, интенсивность которого после трения значительно снижается [238]. Остальные пики отражают молекулярную структуру ПТФЭ. Так, пик в C1s (рисунок 77, а) можно разложить на связи: C–C ($E_{св} = 285,5$ эВ) и C–F ($E_{св} = 292,6$ эВ) [239]. В РФЭ-спектре F1s (рисунок 77, б) интенсивный пик с $E_{св} = 689,7$ эВ соответствует связи CF₂ [240]. В процессе трения структура ПТФЭ претерпевает изменения, которые отражаются

изменением интенсивностей пиков в РФЭ-спектрах. В таблице 29 представлены атомные соотношения F/C и O/C в ПТФЭ до и после трения.

Таблица 29 – Атомное соотношение ПТФЭ до и после трения

| | | Атомное соотношение | |
|------|--------------|---------------------|-------|
| | | F / C | O / C |
| ПТФЭ | до трения | 1,95 | 0,16 |
| | после трения | 1,35 | 0,10 |

Согласно данным таблицы 29, отношение [F/C] на поверхности ПТФЭ после трибологических испытаний составляет 1,35, что существенно ниже значения 1,95 для исходного материала. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что в процессе трения ПТФЭ подвергается изменениям, сопровождающимся снижением концентрации фтора и ростом содержания углерода за счет деструкции полимерной цепи под фрикционной нагрузкой. При этом позиции пиков F1s и C1s в спектрах остаются неизменными, а также появление новых связей не обнаружено, что исключает химические изменения с образованием новых соединений.

С целью детального изучения трибохимических процессов в ПКМ исследованы изменения РФЭ-спектров после трения. На нижепредставленных рисунках 78-81 представлены РФЭ-спектры исследуемых композитов до и после трения.

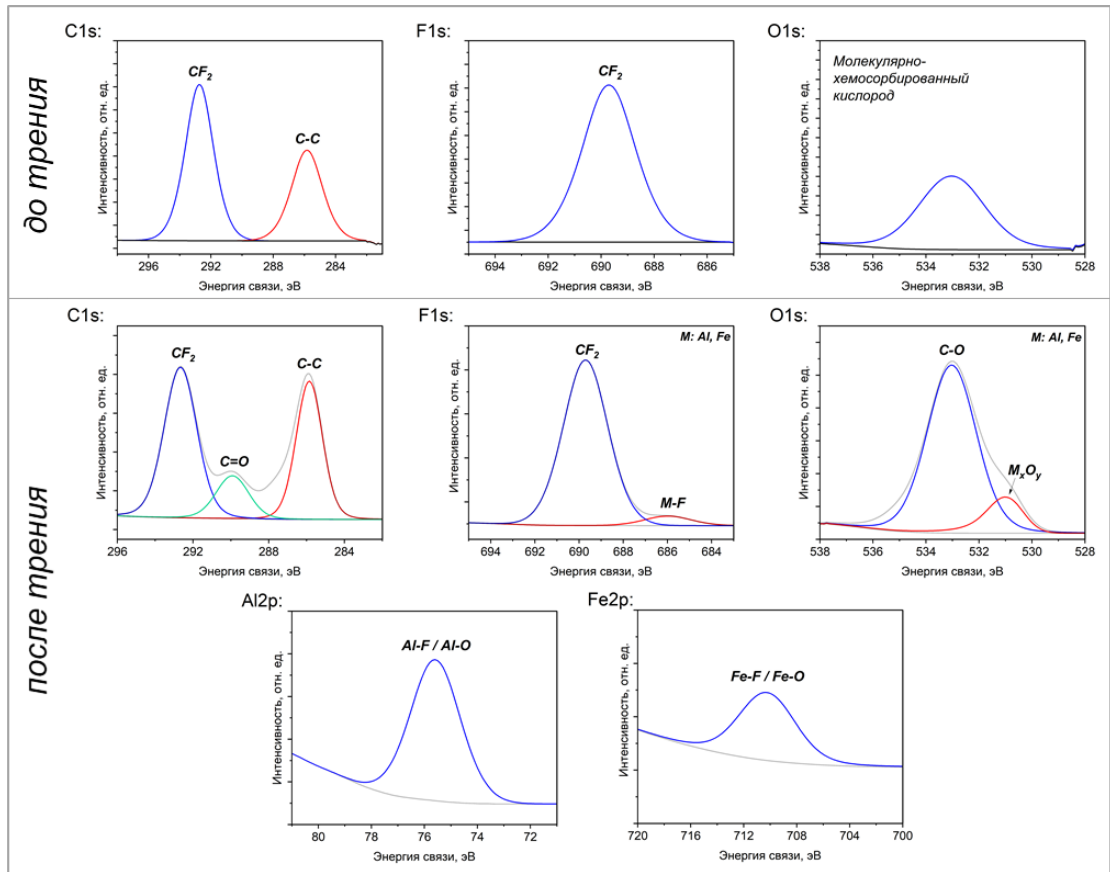


Рисунок 78 – РФЭ-спектры до и после трения ПКМ с каолинитом

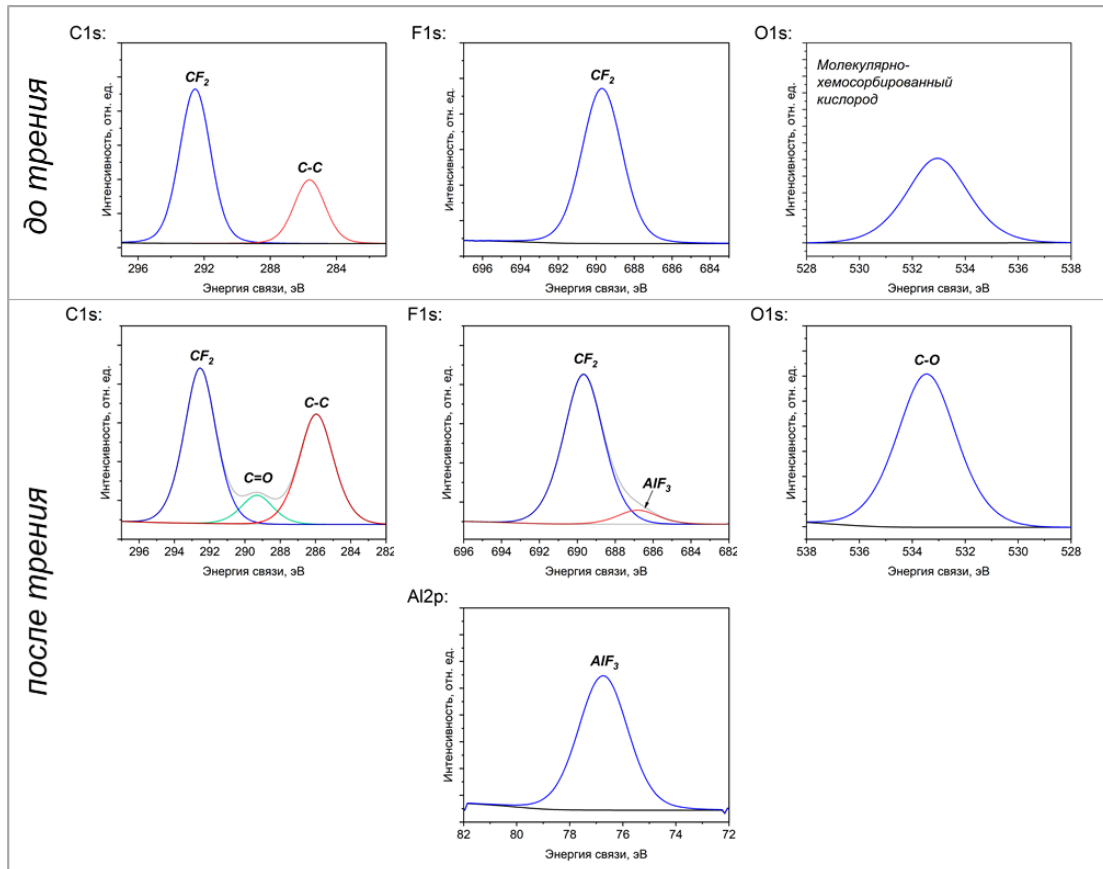


Рисунок 79 – РФЭ-спектры до и после трения ПКМ с галлуазитом

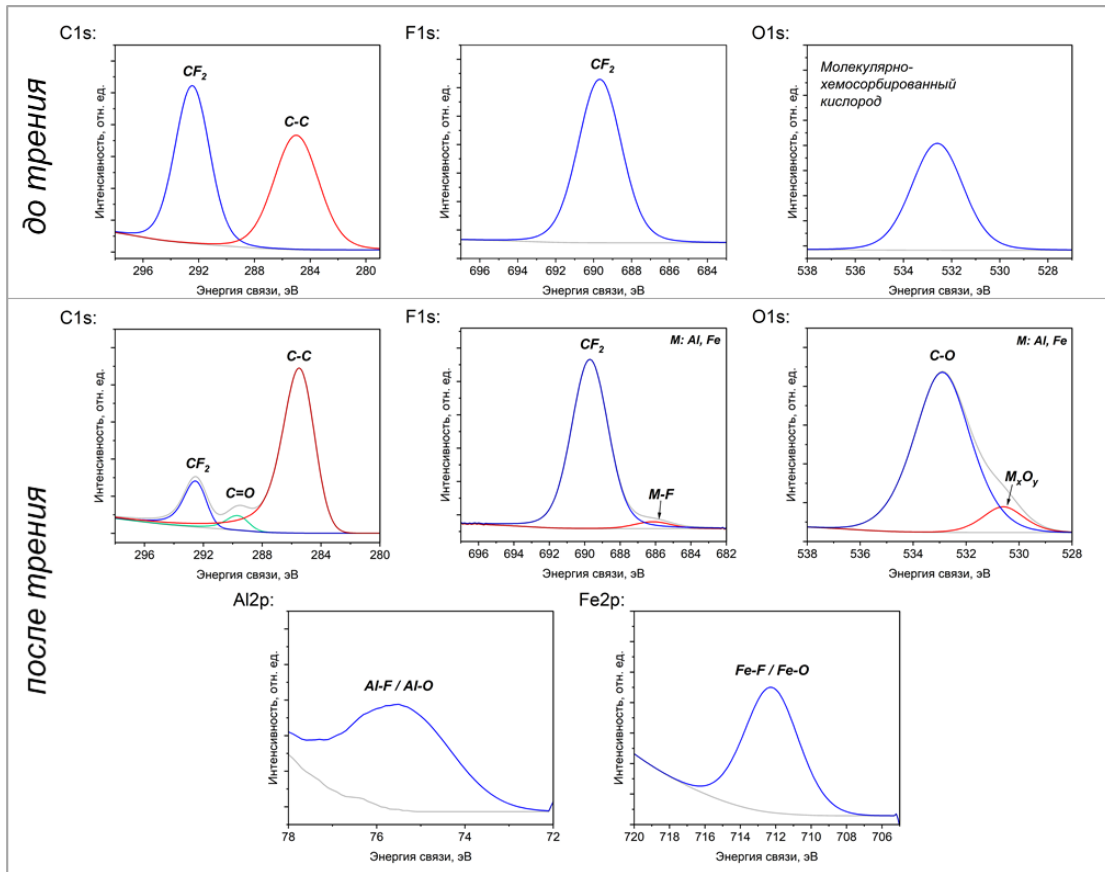


Рисунок 80 – РФЭ-спектры до и после трения ПКМ с каолинитом и ШМ

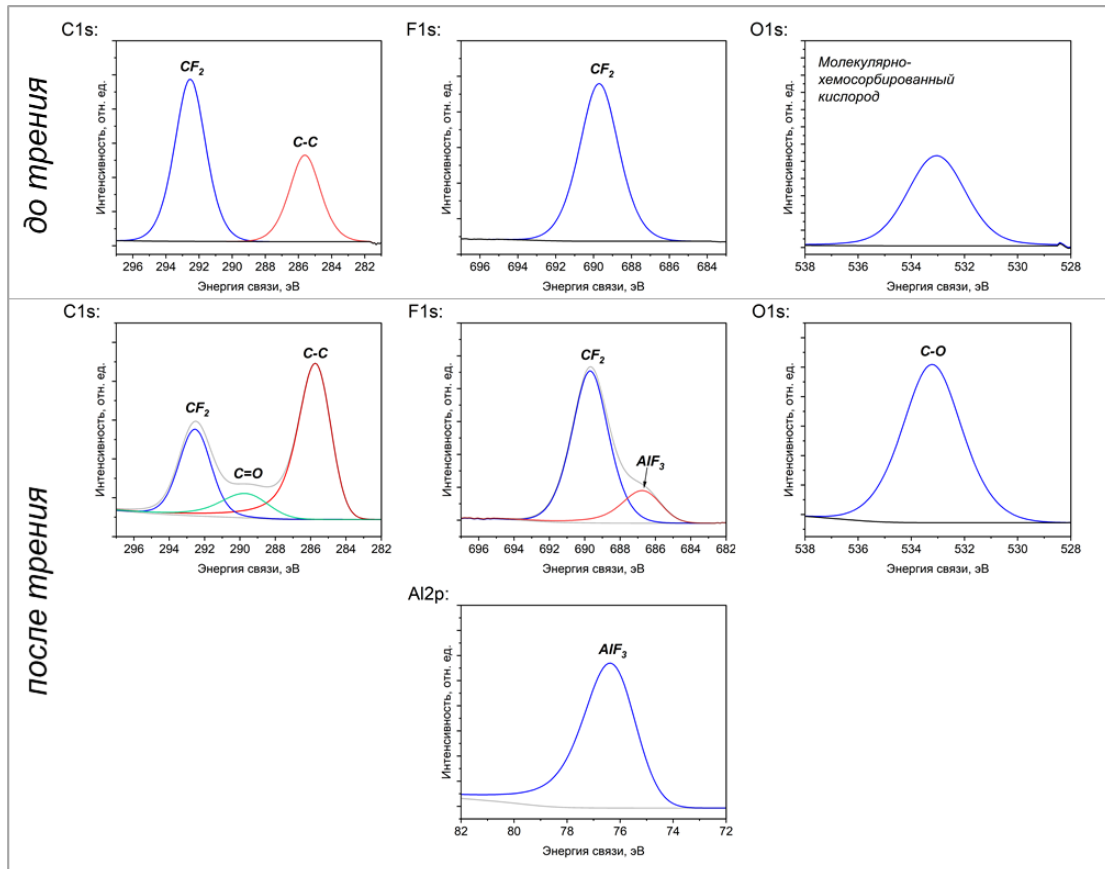


Рисунок 81 – РФЭ-спектры до и после трения ПКМ с галуазитом и ШМ

Результаты РФЭС ПКМ до и после трибологических испытаний свидетельствуют о протекании трибохимических процессов. Полученные данные согласуются с результатами СЭМ, ЭДС и ИКС. Положения и параметры характерных пиков в спектральных областях C1s, F1s, O1s, Al2p и Fe2p представлены в таблице 30.

Таблица 30 – Энергии связи основных областей

| Область | До трения | | После трения | |
|---------|----------------------|------------------|--|------------------|
| | Связь | Позиция пика, эВ | Связь | Позиция пика, эВ |
| C1s | <i>C-F</i> | 292,8 | <i>C-F</i> | 292,8 |
| | <i>C-C</i> | 285,7 | <i>C-C</i> | 285,7 |
| | | | <i>C=O</i> | 289,8 |
| F1s | <i>C-F</i> | 689,7 | <i>C-F</i> | 689,7 |
| | | | <i>M-F</i> | 685,8 |
| O1s | <i>O₂</i> | 532,6 | <i>C-O</i> <i>C=O</i> <i>COO⁻</i> | 533,2 |
| | | | <i>M_xO_y</i> | 530,9 |
| Al2p | - | | <i>Al-F</i> <i>Al-O</i> | 75,5 |
| Fe2p | - | | <i>Fe-F</i> <i>Fe-O</i> | 711,4 |

До трения РФЭ-спектры композитов идентичны спектру исходного ПТФЭ: доминирующими являются пики связей *C-F* и *C-C*, также, как и в исходном полимере, наблюдается сигнал молекулярно-хемосорбированного кислорода [238]. В процессе трения поверхность ПКМ подвергается существенным трансформациям, вызванным развитием трибохимических превращений, что отчетливо отражается в изменениях РФЭ-спектра. В частности, в области спектральных линий C1s наблюдается появление нового пика с $E_{св} = 289,8$ эВ, который относится к связи *C=O* [241]. Кроме того, наблюдаются заметные изменения в соотношении интенсивностей основных

максимумов: пик, соответствующий $C-F$, уменьшается в интенсивности, при этом пик связей $C-C$ относительно усиливается, что указывает на деградацию фторуглеродных цепей макромолекулы ПТФЭ под действием фрикционной нагрузки [229]. В области спектральной линии $F1s$ наблюдаются также значительные изменения: интенсивность основного пика, относящегося к связям $C-F$, значительно снижается, что свидетельствует об уменьшении концентрации фтора. Примечательно, что в спектре отчетливо наблюдается плечо с $E_{св} = 685,8$ эВ, которое согласно работам W. Lv [202] и Т.А. Blanchet и [241] относится к связи $Fe-F$. Данное обстоятельство согласуется с результатами ЭДС и подтверждает взаимодействие с металлическим контртелом при трении. Однако данный пик может быть отнесен также и к фториду алюминия [242]. Перекрытие указанных пиков обусловлено преимущественно близкими значениями энергии связи электронов $F1s$ в исследуемых соединениях, что обусловлено сходством ионной среды фтора [243].

Анализ области $O1s$ спектров выявил широкий интенсивный пик с максимумом при $E_{св} = 533,2$ эВ, соответствующий различным типам связей углерод-кислородных связей $C-O$, $C=O$ и COO^- , которые перекрывают друг друга, что усложняет точную обработку сигналов [244]. В спектрах композитов, содержащих каолинит (рисунки 78 и 80), дополнительно наблюдается плечо при $E_{св} = 530,9$ эВ, которое можно отнести к оксидам железа Fe_xO_y . Образование оксидов железа при трении происходит с участием стального контртела в ходе развития трибохимических реакций, что согласуется с результатами ЭДС [245]. Вместе с тем, данный пик может также относиться к оксиду алюминия или смешанной системе $Al_2O_3-Fe_xO_y$, поскольку энергия связи Al_2O_3 достаточно близка к оксиду железа и составляет $E_{св} = 531,5$ эВ [246]. В отличие от ПКМ, содержащих каолинит, в композитах с галлуазитом (рисунки 79 и 81) пик, соответствующий оксидам металлов в указанной области, не обнаружен. Полученные данные позволяют предположить, что в процессе трения нанотрубки галлуазита экспонируются

на поверхности, экранируя материал и подавляя перенос железа с контртела на поверхность ПКМ. Сопоставление результатов РФЭС с трибологическими характеристиками позволяет заключить, что формирование износостойкого поверхностного слоя происходит преимущественно в присутствии оксидов железа. Образование данных оксидов способствует повышению адгезии трибопленки к контртелу благодаря химическому средству между ними.

В совокупности все наблюдаемые изменения в спектрах линий C1s, F1s и O1s указывают на протекание трибохимических процессов. Также примечательным аспектом является анализ линий Al2p и Fe2p в ПКМ после трения, где зарегистрированы пики, относящиеся к связям соединений алюминия и железа. Обнаружение данных пиков указывает на наличие соединений алюминия и железа, причем эти соединения могут существовать как по отдельности, так и в комбинации друг с другом, образуя сложные поверхностные структуры. В частности, в области линии Al2p зарегистрирован пик с $E_{св} = 75,5$ эВ, который может соответствовать как к фториду [218], так и к оксиду алюминия [242]. Анализ области Fe2p обнаружил пик с $E_{св} = 711,4$ эВ, который подтверждает существование железа в оксидной [246] и/или фторидной [245] формах. Тем не менее, не исключается возможность сосуществования оксидных и фторидных соединений железа с алюминием на поверхности трения ПКМ. Данное предположение подкрепляется тем, что оксидные компоненты отражаются в области O1s, а фторидные формы – в области F1s. Вместе с тем, в композитах, наполненных галлуазитом, пик в области Fe2p не выявлен (рисунки 79 и 81). Данный факт согласуется с данными ЭДС, где также не был зарегистрирован сигнал железа.

В целом, наблюдаемые явления свидетельствуют о том, что в процессе трения не только происходит формирование кислородсодержащих групп (подтвержденных методом ИКС) как прямой результат окисления под влиянием фрикционного нагружения и окружающей среды, но и активируются реакции фторирования. В совокупности все вышеуказанные соединения входят в состав продуктов износа, накапливающихся на

поверхности трения и влияющих на изменение трибологических характеристик ПКМ в целом.

При сравнении РФЭ-спектров композитов, содержащих исключительно алюмосиликаты, и ПКМ с комбинацией алюмосиликатного наполнителя со шпинелью магния, существенные различия не выявлены. Это позволяет предположить, что алюмосиликатный наполнитель подвержен трибоокислительным процессам в большей степени, чем шпинель магния при трении. Так, обнаружение пика на линии спектра Al_{2p} , относящегося к соединениям алюминия, напрямую указывает на активное участие частиц алюмосиликатного наполнителя в развитии трибохимических превращений. Механизм участия частиц каолинита/галлуазита в трибохимических реакциях можно описать следующим образом: каолинит/галлуазит, содержащий алюминий в своей структуре, под воздействием механических нагрузок и локального нагрева во время трения экспонируется на поверхности, где его алюминиевые компоненты реагируют с высвобождаемыми из ПТФЭ фтор-радикалами или ионами фтора. В свою очередь, образование оксида алюминия может происходить в результате взаимодействия катионов алюминия, высвобождаемых из октаэдрического слоя алюмосиликата, с кислородом воздуха. Это приводит к образованию фторидных и/или оксидных соединений, которые совместно с другими продуктами трибоокисления способствуют формированию защитного слоя вторичной структуры, способствующих повышению износостойкости композита. Таким образом, частицы алюмосиликатов, участвуя в трибохимических реакциях, способствуют адаптации поверхности материала к экстремальным условиям эксплуатации.

Полученные РФЭ-спектры ПКМ согласуются с работами других исследователей. Так, в недавнем исследовании W. Lv и соавторов [202] изучено трибологическое поведение композитов на основе ПТФЭ, наполненных наночастицами оксида алюминия и оксида кремния, при скольжении по стальному контртелу при разных нагрузках. Детальное

изучение методами ИКС и РФЭС (рисунок 82) позволило установить химический состав трибопленок, состоящего из продуктов трибохимических превращений. На РФЭС-спектрах (рисунок 82) были зарегистрированы пики, соответствующие связям $C-O$, $C=O$ и $COOH$, которые затем хелатируются с поверхностью стального контртела и наночастицами оксида алюминия ($COOM$, где $M: Al, Fe$). Также в спектре $F1s$ установлено образование связи F -металл ($F-Fe$ и/или $F-Al$), кроме того, в спектре $O1s$ также наблюдалось формирование оксида железа (Fe_xO_y).

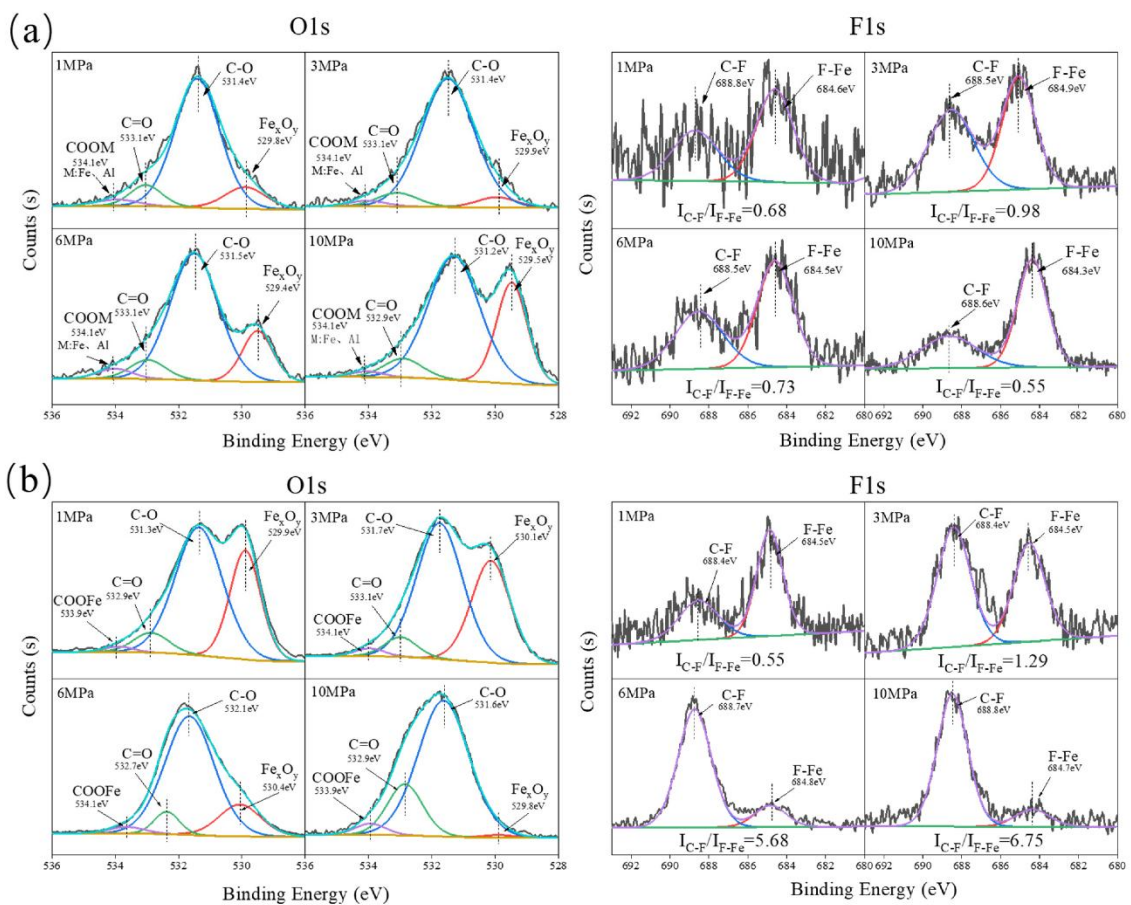


Рисунок 82 – РФЭС-спектры трибопленок, образованных на металлических подложках при разных нагрузках: а) ПТФЭ- Al_2O_3 ; б) ПТФЭ- SiO_2 [202]

Анализ РФЭС-спектров поверхностей трения композитов свидетельствует о том, что триботехнические свойства материала определяются интенсивными трибохимическими превращениями в зоне контакта трущихся поверхностей. В ходе фрикционного взаимодействия происходит активация макромолекул ПТФЭ с последующим

фторированием и окислением, что подтверждается наличием кислородсодержащих функциональных групп в ИК- и РФЭ-спектрах. Установлено, что формирование защитного слоя обеспечивается активным участием всех элементов трибосистемы, включая частицы алюмосиликатного наполнителя и металлического контртела. В результате механохимического взаимодействия образуется вторичная структура сложного состава, включающая оксиды железа и алюминия, а также фториды этих металлов. Полученные результаты свидетельствуют, что износостойкость ПКМ обусловлена не только трибоокислением, но и фторированием, приводящим к синтезу химически связанных неорганических соединений с повышенной адгезией к матрице и устойчивостью к сдвигу. Таким образом, высокая трибологическая эффективность системы обусловлена процессами формирования, модифицированного трибослоя, предотвращающего интенсивный износ материала.

4.5. Механизмы трибохимических превращений

В разработке подходов к повышению износостойкости полимерных материалов, а также в изучении механизмов трения, особую роль играют трибохимические реакции, возникающие во время интенсивного фрикционного контакта между поверхностями. Понимание химических процессов во многом определяют ключевые аспекты поведения материалов в условиях эксплуатации. Несмотря на значительный объем проведенных исследований, целостная и детальная картина механизмов трибохимических реакций, а также их элементарных стадий и последовательностей до сих пор остается не проясненной. Основные трудности связаны с ограниченным доступом к реальной зоне контакта и с разнообразием возможных путей, по которым трибологическая нагрузка может инициировать и направлять химические превращения в полимерах.

Согласно современным представлениям, кинетика деструкции ПТФЭ при трении протекает по механохимическому процессу, включающему

радикально-цепной механизм [62,63]. Так, деструкция макромолекул ПТФЭ под действием трения инициируется механическим и тепловым напряжениями, при котором скольжение порождает силы сдвига, приводящие к разрыву связей в основной цепи ПТФЭ, с образованием свободных радикалов. Образовавшиеся радикалы, в свою очередь, распространяют цепные реакции. Основные этапы радикально-цепного механизма включают следующие стадии: 1) инициирование (образование радикалов); 2) рост цепи (радикально-цепные реакции); 3) обрыв цепи (рекомбинация) [247].

Инициирование

Согласно литературным в области трибохимии данным, трибохимические реакции в ПТФЭ преимущественно запускаются за счет разрыва связей в основной полимерной цепи. В процессе трения материал подвергается интенсивной термоокислительной деструкции макромолекул, что приводит к разрыву как $C-C$, так и $C-F$ связей в скелете полимера [229]. Реакции инициирования представлены на рисунке 83.

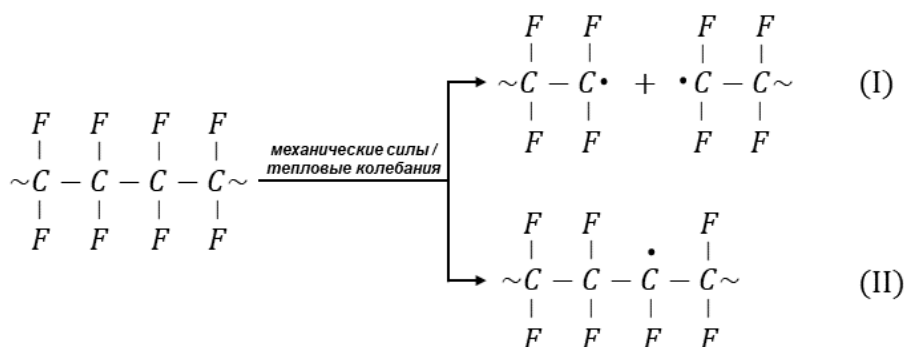


Рисунок 83 – Разрыв связей $C-C$ и $C-F$ в цепи ПТФЭ

Одной из наиболее устойчивых связей в полимерной химии является связь углерода со фтором, энергия которой составляет 485 кДж/моль [248]. Высокая прочность данной связи обуславливает выраженную химическую инертность ПТФЭ. По этой причине связь $C-C$, являясь относительно слабой (350 кДж/моль) [249], больше подвержена разрыву под действием сдвиговых деформаций и локального нагрева при трении, приводя к образованию радикалов-I (рисунок 83). Прямое разрушение связи $C-F$ происходит реже,

однако ее ослабление в концевых участках или в деградированных фрагментах может привести к образованию радикалов-II (рисунок 83). Поэтому далее будут рассмотрены два пути развития цепных реакций.

Рост цепи с последующей рекомбинацией (радикально-цепные реакции, инициированные разрывом связи C–C)

Возможные механизмы роста цепи представлены на рисунке 84.

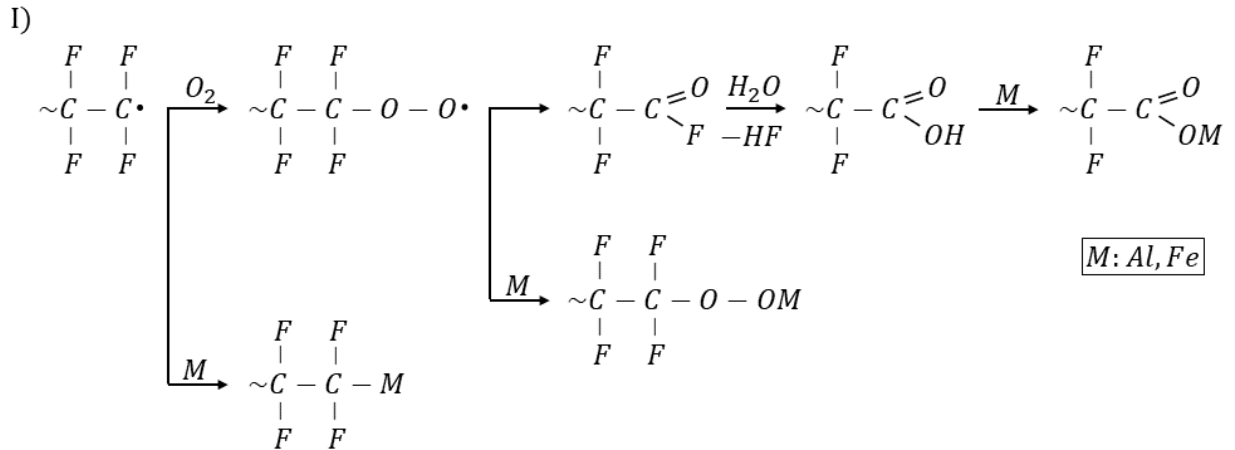


Рисунок 84 – Радикально-цепные реакции, протекающие при разрыве связи C–C

Образующиеся радикалы в результате гомолитического разрыва связи C–C, обладая высокой реакционной способностью, могут легко взаимодействовать с атмосферным кислородом воздуха с образованием пероксидных радикалов ($\sim CF_2 - COO \cdot$). Последние, вступая во взаимодействие с оксидами металлов или металлическим контртелом, способны приводить к формированию металлоорганических соединений: $\sim CF_2 - COOM$ и $\sim CF_2 - CM$ [229]. Однако в рамках проведенного исследования образование металлоорганических соединений не было выявлено. При этом продукты трибоокислительной деструкции ПТФЭ, идентифицированные методами ИКС и РФЭС как соли перфторкарбоновых кислот, могут формироваться по следующему механизму. Гомолитический разрыв связи C–C инициирует окислительную деградацию полимера, приводящую к образованию пероксидных радикалов ($\sim CF_2 - COO \cdot$).

трения [229]. Так, в результате разрыва связи $C-F$ происходит образование радикала-II и свободных атомов/ионов фтора, которые впоследствии, взаимодействуя с оксидом металла (наполнителя) и/или металлическим контртелом, образуют фториды металлов. Кроме того, фторалкильный радикал полимера способен также взаимодействовать с оксидом металла (наполнителем) и/или металлическим контртелом, приводя к образованию металлоорганических соединений. Известно, что взаимодействие металла с фторполимером с образованием фторида металла возможно тогда, когда энергия связи $M-F$ в соответствующем высшем фториде превышает среднюю энергию связи $C-F$ в фторполимере [250]. Значения средних энергий связи $C-F$ и $M-F$ представлены в таблице 31.

Таблица 31 – Значения средних энергий связи

| Связь | Средняя энергия связи $-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль |
|----------------|--|
| $C-F$ | 485 [248] |
| $Al-F (AlF_3)$ | 585 [251] |
| $Mg-F (MgF_2)$ | 515 [251] |
| $Fe-F (FeF_3)$ | 490 [251] |

Таким образом, на основании данных, приведенных в таблице 31, вполне вероятно образование фторидов металлов, в особенности фторида алюминия, поскольку энергия связи $Al-F$ существенно превышает энергию связи $C-F$.

Аналогично радикально-цепному механизму, представленному на рисунке 85 для реакций, протекающих при разрыве связи $C-C$, образование солей перфторкарбоновых кислот в результате разрыва связи $C-F$ может происходить следующим образом. Образованный фторалкильный радикал ($\sim CF_2 - CF \cdot - CF_2 \sim$) в присутствии кислорода воздуха образует пероксидный радикал ($\sim CF_2 - CFOO \cdot - CF_2 \sim$), который в дальнейшем переходит в ацильную форму ($\sim CF_2 - COF$), что приводит к формированию хелатированных солей перфторкарбоновых кислот ($\sim CF_2 - COOM$) [191]. Кроме того, в рамках предложенной схемы возможно образование

карбонильного соединения (CF_2O) и перфторалкильного радикала ($\sim CF_2 - CF_2 \cdot$), который в дальнейшем способен инициировать цепные реакции. Образующийся в качестве побочного продукта HF также способствует формированию фторидов металлов [252].

Таким образом, среди рассмотренных механизмов трибохимических реакций в системах на основе ПТФЭ наиболее вероятными представляются схемы, протекающие с участием атмосферного кислорода. Поскольку конечные продукты трибохимических реакций, такие как соли перфторкарбоновых кислот и карбонильные соединения, подтверждаются как результатами настоящего исследования, так и данными предшествующих работ в области трибохимии ПТФЭ-композитов. Однако стадия инициирования, которая предполагает разрыв связей исключительно под действием фрикционных сдвиговых напряжений и тепловых колебаний, и, следовательно, независимая от химического состава наполнителя, в полной мере не объясняет влияние наполнителя на износостойкость материала. В работах Т. Onodera и соавторов (2014) [230,253,254] сверхнизкий износ системы «ПТФЭ- Al_2O_3 » объясняется каталитической ролью поверхности наполнителя, где атомы алюминия, находящиеся в зоне непосредственного скользящего контакта с ПТФЭ, выступают в качестве активных кислотных центров Льюиса. Эти центры, обладающие высокой электрофильностью, способны инициировать механохимическое дефторирование и разрыв цепей ПТФЭ. Процесс дефторирования ПТФЭ и последующие трибохимические преобразования, согласно предположению Т. Onodera и соавторов, представлены на рисунке 86.

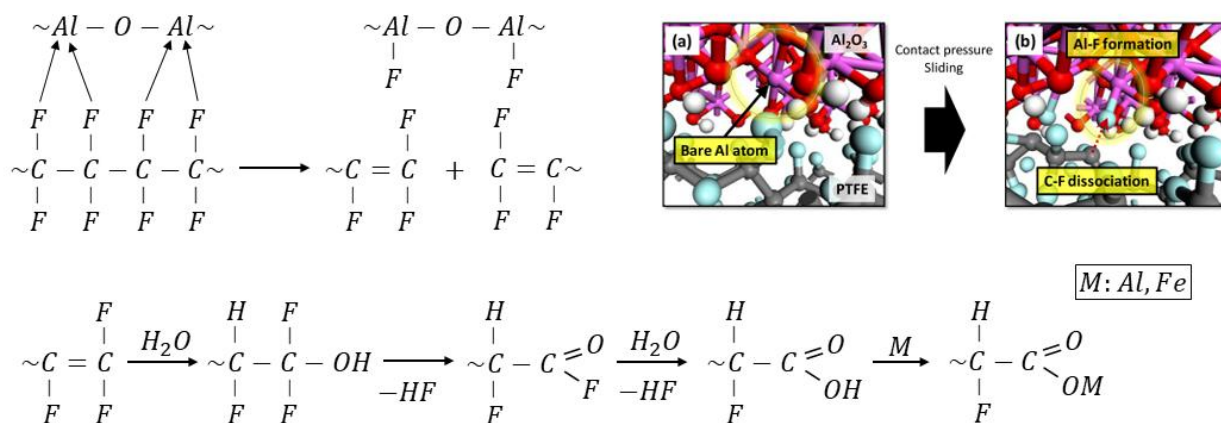


Рисунок 86 – Процесс механохимического дефторирования ПТФЭ и последующие трибохимические превращения в системе «ПТФЭ- Al_2O_3 » согласно Т. Onodera и соавторов [230,253,254]

Трибохимическая реакция между поверхностями ПТФЭ и Al_2O_3 обусловлена не только каталитическим эффектом поверхности наполнителя, но и принудительным контактом между поверхностями при трении. При этом поверхность Al_2O_3 обеспечивает обилие сильных кислотных центров Льюиса (Al^{3+}) с высоким сродством к электронам, что приводит к выраженному каталитическому эффекту. Также сильная электроноакцепторная способность Al_2O_3 может поляризовать связи $\text{C}-\text{F}$ в ПТФЭ (длина связи увеличивается с 1,32 Å до 1,38 Å) и снизить энергетический барьер связи (энергия активации снижается до 1,08 эВ), тем самым способствуя разрыву связи $\text{C}-\text{F}$ [244]. В результате образуются: фторид алюминия и фрагмент ПТФЭ с двойной углерод-углеродной связью, который в последующем подвергается химическим превращениям с образованием перфторкарбоновых кислот и их солей (рисунок 86). В частности, в рамках данной теории оксид алюминия из структуры алюмосиликатного наполнителя, может выступать в роли сильных кислотных центров Льюиса и тем самым инициировать трибохимические превращения, включая механохимическое дефторирование под действием локальных сдвиговых напряжений и тепловых колебаний в зоне трибоконтакта. Кроме того, предварительная механоактивация каолинита, за счет увеличения удельной поверхности и повышения реакционной

способности, может оказывать усиливающее действие кислотных центров Льюиса, что приводит к интенсификации трибохимических реакций и образованию продуктов трибоокисления.

В исследованиях А.А. Охлопковой подтверждено [95], что в процессе трибодеструкции ПТФЭ, сопровождающемся разрывом связей основной углеродной цепи, наряду с деструктивными процессами развиваются структурирующие процессы при активном участии частиц наполнителя. Благодаря особым свойствам поверхности частиц (высокая поверхностная активность) и их электронных состояний молекул (повышенная электронодонорная активность) наполнитель выступает в качестве агента сшивки фрагментов трибораспада, что приводит к значительному повышению износостойкости ПКМ. На основании результатов трибологических исследований можно заключить, что введение шпинели магния в состав ПКМ, приводящее к повышению износостойкости на 3-6 порядков, сопровождается развитием структурирующих процессов в поверхностных слоях при трении. Данные процессы определяются не только физическими характеристиками наполнителя, но и его химической природой. Повышенная электронодонорная активность шпинели магния способствует увеличению ее координационной способности, что обуславливает высокую реакционную активность наполнителя в процессах сшивки фрагментов трибораспада ПТФЭ и кластерообразованию на поверхности трения. Кроме того, решающую роль в фрагментации макромолекул ПТФЭ по связям $C-F$ играет химическая природа наполнителя. В ПТФЭ связи $C-F$ обладают значительной полярностью вследствие высокой электроотрицательности атома фтора. В результате атомы углерода приобретают электронодефицитный характер и выступают в качестве центров нуклеофильной атаки. Роль активных электронодоноров (нуклеофилов) при этом выполняют частицы наполнителя, характеризующиеся повышенной делокализованной электронной плотностью. Следствием такого взаимодействия является расщепление связи $C-F$ по механизму нуклеофильного замещения с образованием фторид-ионов.

Высвобождающиеся фторид-ионы способны в дальнейшем образовать соответствующие фториды металлов. Схема расщепления связи $C-F$ по механизму нуклеофильного замещения представлена на рисунке 87.

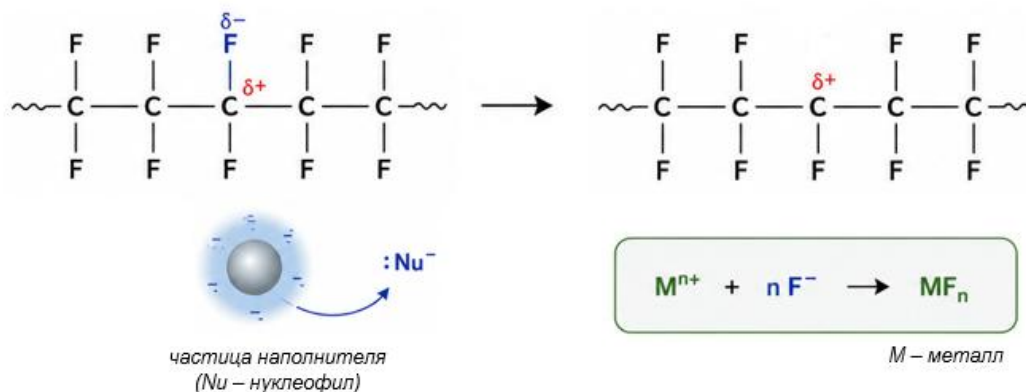


Рисунок 87 – Схема расщепления связи $C-F$ по механизму нуклеофильного замещения

Также как отмечено во многих исследованиях [230,253,254], степень протекания трибохимических реакций и эффективность формирования вторичных структур напрямую зависят от влажности среды; в условиях низкой влажности пленка переноса образуется в меньшем количестве. Как было отмечено в работе [255], влажность среды играет определяющую роль в формировании продуктов трибоокисления, в частности фторида железа, который образуется в результате взаимодействия атомов/ионов фтора (в результате дефторирования ПТФЭ) с металлическим контртелом в присутствии атмосферной влаги. Схема образования фторида железа представлена на рисунке 88.

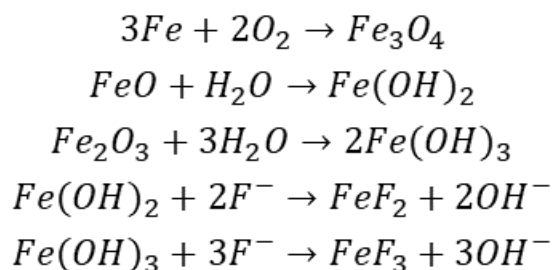


Рисунок 88 – Формирование фторида железа при трении ПТФЭ-композита

Таким образом, предложенные модели триботехнических превращений полностью подтверждают химический состав продуктов износа, а также наблюдаемые процессы трибоокислительной деструкции ПТФЭ и формирования вторичных структур в композитной системе «ПТФЭ+алюмосиликат+ШМ». При этом формирование продуктов трибоокисления, таких как соли перфторкарбоновых кислот и фториды/оксиды металлов, не только модифицирует свойства поверхностного слоя композита, но и способствуют усилению адгезионного взаимодействия с поверхностью металлического контртела. В целом, совокупность триботехнических реакций может рассматриваться как ключевой фактор снижения износа материала, поскольку именно эти химические превращения обеспечивают формирование защитных вторичных структур и, как следствие, существенное повышение износостойкости и увеличение ресурса работы в условиях сухого трения.

4.6. Сравнение с промышленными аналогами и внедрение разработанных композитов

В настоящее время отечественной индустрией выпускаются следующие марки композиционных материалов на основе ПТФЭ: Ф4К20, Ф4С15, Ф4К15М5, Ф4Г15, Ф4К15УВ5 и т. д. Так, основу промышленно выпускаемых композитных материалов на основе ПТФЭ составляют высоконаполненные композиции (содержание наполнителей 20% и более), обладающие повышенной твердостью, механической прочностью, жесткостью и износостойкостью. Однако, как правило, в высоконаполненных композитах самосмазывающиеся свойства ПТФЭ ослабевают (повышается коэффициент трения), что может привести к большему нагреву и износу в динамических условиях без смазки. Также введение большого количества наполнителей сопровождается повышением жесткости, что снижает эластичность и увеличивает склонность к деформации при постоянной нагрузке, которая часто встречается в уплотнителях и подшипниках с циклическими нагрузками.

Среди малонаполненных композитов на основе ПТФЭ известны марки Ф4КС2 (с содержанием 2% кобальта синего) и Ф4М5 (с содержанием 5% дисульфида молибдена), которые, несмотря на высокие физико-механические показатели, по износостойкости уступают высоконаполненным композитам на 2-10 порядков. В таблице 32 приведены сравнительные характеристики промышленных и разработанных в настоящем исследовании материалов.

Таблица 32 – Характеристики промышленно выпускаемых материалов на основе ПТФЭ

| Композит | Состав | $\Delta\sigma_p$, МПа | $\Delta\varepsilon_p$, % | Напряжение при 10% деформации, МПа | Относительная износостойкость | f |
|--|--|------------------------|---------------------------|------------------------------------|-------------------------------|-----------|
| Промышленно выпускаемые аналоги | | | | | | |
| Ф4К20 | Ф-4 + 20% кокс | 12-15 | 120-160 | 21 | 625 раз | 0,14-0,30 |
| Ф4С15 | Ф4 + 15% стекловолокно | 10-17 | 200-300 | 20 | 250 раз | 0,15-0,30 |
| Ф4К15М5 | Ф4 + 15% кокс + 5% MoS_2 | 14-17 | 150-200 | 20 | 1000 раз | 0,30-0,39 |
| Ф4Г15 | Ф-4 + 15% графит | - | 180-200 | - | 480 раз | 0,18 |
| Ф4КС2 | Ф4 + 2% кобальт синий | 24-26 | 250-300 | 15 | 78 раз | - |
| Ф4К15УВ5 | Ф-4 + 15% кокс + 5% углеродные волокна | 15-18 | 60 | - | - | - |
| Ф4М5 | Ф-4 + 5% MoS_2 | - | 300 | - | 187 раз | - |
| Разработанные материалы | | | | | | |
| ПТФЭ + 1,5%К + 0,5% ШМ | | 25-29 | 293-357 | 16-18 | 950 раз | 0,26-0,28 |
| ПТФЭ + 4,8%К + 0,2% ШМ | | 21-25 | 243-297 | 17-19 | 1415 раз | 0,28-0,30 |
| ПТФЭ + 1,5%Г + 0,5% ШМ | | 15-17 | 158-192 | 18-22 | 62 раза | 0,20-0,22 |
| ПТФЭ + 4,5%Г + 0,5% ШМ | | 10-12 | 27-33 | 19-23 | 262 раза | 0,21-0,23 |

Из таблицы 32 видно, что разработанные материалы на основе ПТФЭ, каолинита и шпинели магния не уступают по своим характеристикам

промышленно выпускаемым аналогам, а по триботехническим свойствам во многом их превосходят. Так, ПКМ, содержащий 4,8 мас. % каолинита и 0,2 мас. % ШМ, на 40% превосходит по износостойкости промышленный материал – Ф4К15М, обеспечивая удовлетворительное значение коэффициента трения и оптимальный комплекс деформационно-прочностных показателей.

На основе разработанных технологий и рецептов получен патент РФ №2699109 [256]. Также разработанные материалы внедрены в качестве уплотнительных колец для редуктора газового баллона ООО «МИП Графен» (г. Якутск) и резьбового соединения на краны газового адсорбера АО «Сахатранснефтегаз» (г. Якутск). Использование деталей из разработанных материалов позволило увеличить ресурс работы на 20-30% и уменьшить эксплуатационные затраты и издержки.

Таким образом, разработанные и оптимизированные составы материалов обладают потенциалом для использования в качестве герметизирующих уплотнителей в различных гидравлических системах. В частности, пригодны для изготовления уплотнительных колец сальниковых уплотнений насосов и арматуры, поршневых колец воздушных компрессоров, подшипников и опор скольжения поршней и валов, торцевых уплотнений и других функциональных узлов. Благодаря комплексу эксплуатационных характеристик данные материалы способны обеспечить стабильную и длительную работоспособность технических устройств в широких интервалах рабочих скоростей, давлений и температурных режимов.

Выводы по главе 4

Исследование влияния наполнителей на триботехнические характеристики и структурные процессы на поверхности трения ПКМ позволили сформулировать следующие выводы:

1. Установлено, что совместное введение каолинита и ШМ способствует повышению износостойкости ПТФЭ в 1380 раз, а сочетание галлуазита и ШМ

– в 205 раз. При этом ПКМ с каолинитом характеризуются повышением коэффициента трения $\sim 0,30$. В то время как система наполнителей «галлуазит+ШМ», уступая каолинит содержащим композитам по износостойкости, обеспечивают низкий коэффициент трения, сопоставимый с уровнем исходного полимера.

2. Исследование структуры поверхности трения композитов выявило формирование защитного слоя вторичной структуры, обеспечивающий существенное повышение износостойкости и предохраняющий материал от дальнейшего истирания. Установлено, что морфология фрикционных поверхностей ПКМ с галлуазитом отличается от морфологии ПКМ с каолинитом и характеризуются образованием дискретных вторичных структур. Методом ЭДС определен элементный состав поверхностного слоя, включающий элементы компонентов композита, а также железо из контртела.

3. Методом ИКС подтверждено протекание трибоокислительных процессов на поверхности ПТФЭ-композитов в условиях фрикционного нагружения. На ИК-спектрах ПКМ после трения обнаружены полосы поглощения, соответствующие колебаниям окисленных функциональных групп. Обнаружение пиков данных групп свидетельствует об окислении фрагментов трибораспада ПТФЭ под действием фрикционного напряжения с участием кислорода воздуха.

4. Анализ РФЭ-спектров ПКМ после трения подтвердил протекание интенсивных трибохимических процессов в поверхностных слоях. Установлено, что в ходе фрикционного взаимодействия происходит не только образование кислородсодержащих функциональных групп в результате окисления, но и активируются реакции фторирования. На спектрах композитов после трения зарегистрировано образование соединений железа и алюминия в оксидной и (или) фторидной формах. Полученные данные свидетельствуют об участии частиц наполнителей и контртела в формировании износостойкого слоя вторичной структуры на поверхности трения ПКМ.

5. Выявлены основные закономерности трибохимических превращений в зоне металлополимерного фрикционного контакта. Предложен механизм процессов, согласно которому трибоокисление и фторирование приводят к образованию солей перфторкарбоновых кислот, а также фторидов и оксидов металлов. Показано, что соли перфторкарбоновых кислот формируются через промежуточное образование ацилфторидов. Фториды железа и алюминия могут образоваться как в результате прямого дефторирования ПТФЭ, так и в результате радикально-цепных реакций с участием фтороводорода. При этом фторид железа формируется в результате взаимодействия со стальным контртелом, а фторид алюминия – с участием алюмосиликатного наполнителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сформулировать следующие выводы:

1. Выявлено влияние механической активации на физико-химические и структурно-морфологические свойства алюмосиликатов подгруппы каолинита: каолинита и галлуазита. Установлено, что механоактивация каолинита в течение 2 мин обеспечивает максимальную степень диспергирования частиц, увеличение их удельной поверхности, тогда как механообработка галлуазита приводит к агломерации и деструкции нанотрубчатой морфологии. С использованием методов РСА и ИКС зафиксирован переход каолинита в полукристаллическое состояние, а галлуазита в аморфное состояние. Методом ААС выявлено повышение содержания катионов алюминия после механоактивации каолинита, что свидетельствует о высвобождении катионов из октаэдрических структур в результате их разрушения.

2. Исследованы физико-механические и триботехнические свойства ПКМ на основе ПТФЭ в зависимости от состава, содержания и морфологии алюмосиликата каолининовой подгруппы. Установлено, что различия в свойствах разработанных ПКМ обусловлены морфологическими особенностями алюмосиликатов. Показано преимущество наполнения ПТФЭ алюмосиликатом с пластинчатой морфологией частиц – каолинитом, при котором зафиксировано значительное повышение износостойкости при сохранении допустимых физико-механических свойств. Установлено, что введение каолинита и ШМ при суммарной концентрации не превышающих 2 мас. % позволяет сохранить физико-механические характеристики на уровне исходного ПТФЭ, тогда как введение галлуазита совместно со ШМ приводит к их снижению. Выявлено, что комбинированное наполнение каолинитом и ШМ обеспечивает повышение износостойкости в 1380 раз, а галлуазитом и ШМ – в 205 раз по сравнению с ненаполненным ПТФЭ.

3. Выявлены особенности механического поведения ПКМ в условиях низких температур. Установлено, что при понижении температуры наблюдается повышение прочности при растяжении и модуля упругости, при некотором снижении относительного удлинения при разрыве ПКМ. Наблюдаемые изменения связаны с переходом материалов в триклинное фазовое состояние, при котором наблюдается снижение подвижности макромолекул, сопровождаемое снижением релаксационных процессов и повышением жесткости. По результатам низкотемпературных испытаний на сжатие установлено, что разработанные ПКМ превосходят ненаполненный ПТФЭ прочностью при сжатии и обладают потенциалом для применения в качестве антифрикционных материалов в условиях низких температур.

4. Установлены закономерности структурообразования в ПТФЭ при введении наполнителей в зависимости от состава, содержания и морфологии алюмосиликатов. Показано, что введение наполнителей сопровождается трансформацией надмолекулярной структуры ПТФЭ с формированием сферолитоподобных образований. Впервые, на примере ПТФЭ, модифицированного каолинитом и ШМ, показана возможность получения композиционных материалов с эксфолиированной структурой, характеризующихся повышенной износостойкостью. Установлено, что определяющее значение для формирования интеркалированной / эксфолиированной структуры в ПКМ имеет морфология алюмосиликата.

5. Выявлены закономерности процессов изнашивания ПКМ на основе ПТФЭ, модифицированных алюмосиликатами подгруппы каолинита и ШМ. Установлено, что комплексное наполнение ПТФЭ каолинитом и ШМ обеспечивает оптимальное сочетание износостойкости и механической целостности материала, что обусловлено формированием наполнителями внутреннего структурного каркаса, эффективно ограничивающего пластическую деформацию и сдвиговые перемещения в условиях фрикционного воздействия. В свою очередь, гибридная система наполнения «галлуазит+ШМ», уступая по износостойкости композитам с каолинитом,

обеспечивает сохранение низкого коэффициента трения на уровне исходного ПТФЭ, что обусловлено проявлением ориентационных эффектов нанотрубками галлуазита. Установлено, что основным фактором повышения износостойкости материала является формирование на поверхности трения защитного слоя вторичной структуры, состоящего из компонентов композита и продуктов износа, образующихся в результате трибохимической деструкции ПКМ в процессе фрикционного нагружения.

6. Установлены закономерности трибохимических реакций в зоне металлополимерного фрикционного контакта. Спектральными методами идентифицированы продукты износа, подтверждающие участие систем «ПТФЭ+алюмосиликат+ШМ» и контртела в формировании износостойкой вторичной структуры. На основе результатов предложен механизм трибохимических реакций, включающих процессы окисления и фторирования с образованием продуктов на основе солей перфторкарбоновых кислот и фторидов/оксидов металлов. Установлено, что формирование вторичной структуры на поверхности трения ПКМ снижает сдвиговые деформации при трении и защищает материал от дальнейшего изнашивания.

7. Разработаны новые составы полимерных композиционных материалов на основе ПТФЭ, алюмосиликатов каолиновой подгруппы и шпинели магния, обладающие повышенной износостойкостью с оптимальным сочетанием физико-механических свойств. Разработанные ПКМ не уступают по триботехническим и деформационно-прочностным свойствам существующим промышленным аналогам.

Список сокращений и условных обозначений

| | |
|------------------------|---|
| ААС | Атомно-абсорбционная спектроскопия |
| Г | Галлуазит |
| ДСК | Дифференциально-сканирующая калориметрия |
| ИКС | Инфракрасная спектроскопия |
| К | Каолинит |
| КЛТР | Коэффициент линейного температурного расширения |
| М/а | Механоактивация |
| МНПВО | Метод нарушенного полного внутреннего отражения |
| НМС | Надмолекулярная структура |
| ПКМ | Полимерный композиционный материал |
| ПТФЭ | Политетрафторэтилен |
| РСА | Рентгеноструктурный анализ |
| РФЭС | Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия |
| СС | Слоистый силикат |
| СЭМ | Сканирующая электронная микроскопия |
| ТМА | Термомеханический анализ |
| ШМ | Шпинель магния |
| ЭДС | Энергодисперсионный анализ |
| $\Delta H_{пл}$ | Энтальпия плавления |
| $\Delta \varepsilon_p$ | Относительное удлинение при разрыве |
| $\Delta \sigma_p$ | Прочность при растяжении |
| E | Модуль упругости |
| $E_{св}$ | Энергия связи |
| f | Коэффициент трения |
| I | Скорость массового изнашивания |
| K | Скорость износа |
| R_a | Шероховатость |
| $T_{пл}$ | Температура плавления |
| α | Степень кристалличности |

Список литературы

1. Черский, И.Н. Полимерные материалы в современной уплотнительной технике [Текст] / И.Н. Черский. Якутск: Якутское книжное издательство, 1975. – 112 с.
2. Шпагин, А.И. Антифрикционные сплавы [Текст] / А.И. Шпагин. М.: Металлургия, 1956. – 314 с.
3. Чичинадзе, А.В. Трение, износ и смазка (трибология и триботехника) [Текст] / А.В. Чичинадзе, Э.М. Берлинер, Э.Д. Браун [и др.]. М.: Машиностроение, 2003. – 576 с.
4. Серкова, Е.А. Полимерные материалы для антифрикционных покрытий (обзор) [Текст] / Е.А. Серкова, В.В. Хмельницкий, О.Б. Застрогина // Труды ВИАМ. – 2021. – №. 5 (99). – С. 56-63.
5. Румянцев, В.И. Керамоматричные композиционные материалы для использования в антифрикционных парах трения: современное состояние и перспективы развития [Текст] / В.И. Румянцев, Т.Н. Генусова, Р.Л. Сапронов [и др.] // Компрессорная техника и пневматика. – 2010. – №. 8. – С. 35-39.
6. Холодилов, О.В. Русско-беларусско-английский толковый словарь в области трения, изнашивания и смазки [Текст] / О.В. Холодилов, Т.П. Пилипович, М.И. Петроковец. Гомель: Инфотрибо, 1996 – 173 с.
7. Каргин В.А. Энциклопедия полимеров [Текст] / В.А. Каргин. М.: Советская энциклопедия, 1973. – 475 с.
8. Машков, Ю.К. Трибофизика конструкционных материалов [Текст] / Ю.К. Машков, О.В. Малий. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2017. – 176 с.
9. Кулагина, Г.С. Антифрикционные материалы на основе полимерных волокон [Текст] / Г.С. Кулагина, А.Ч. Кан, Г.Ф. Железина [и др.] // Труды ВИАМ. – 2022. – №. 11 (117). – С. 48-59.
10. Машков, Ю.К. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена: Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация [Текст] / Ю. К. Машков, З.

Н. Овчар, В. И. Суриков [и др.]. – М.: Научно-техническое издательство «Машиностроение», 2005. – 239 с.

11. Aderikha, V.N. Peculiarities of tribological behavior of low-filled composites based on polytetrafluoroethylene (PTFE) and molybdenum disulfide [Text] / V.N. Aderikha, A.P. Krasnov, V.A. Shapovalov [et al.] // *Wear*. – 2014. – Vol. 320. – P. 135-142.

12. Goyal, R.K. Study on wear and friction behavior of graphite flake-filled PTFE composites [Text] / R.K. Goyal, M. Yadav // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013. – Vol. 127. – No. 4. – P. 3186-3191.

13. Охлопкова, А.А. Разработка и исследование полимерных композиционных материалов на основе активации политетрафторэтилена и углеродных наполнителей [Текст] / А.А. Охлопкова, Т.С. Стручкова, А.Г. Алексеев [и др.] // *Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова*. – 2015. – №. 4 (48). – С. 51-63.

14. Zhang, Y. Effect of fiber diameter on thermal properties of short-glass-fiber-reinforced PTFE-based composites [Text] / Y. Zhang, K. Kou, S. Zhang [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2020. – Vol. 31. – No. 13. – P. 10715-10723.

15. Johansson, P. Mechanisms behind the environmental sensitivity of carbon fiber reinforced polytetrafluoroethylene (PTFE) [Text] / P. Johansson, P. Marklund, M. Björling [et al.] // *Friction*. – 2024. – Vol. 12. – No. 5. – P. 997-1015.

16. Решетова, А.Д. Исследование износостойкости армированного полиамида [Текст] / А.Д. Решетова, В.С. Кох-Татаренко, Н.Ф. Майникова // *Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент*. – 2016. – С. 94-96.

17. Желтов, А.А. Антифрикционные свойства армированного полиамида [Текст] / А.А. Желтов, О.Е. Богометова, Д.В. Полковников [и др.] // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2017. – Vol. 31. – No. 11 (192). – P. 43-45.

18. Панин, С.В. Антифрикционный материал на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного твердосмазочными

частицами [Текст] / С.В. Панин, Л.А. Корниенко, С.Т. Нгуен [и др.] // Известия вузов. Физика. – 2015. – Т. 58. – №. 6-2. – С. 211-215.

19. Охлопкова, А.А. Триботехнические свойства композитов на основе СВМПЭ модифицированного борполимером [Текст] / А.А. Охлопкова, С.Н. Данилова, А.А. Дьяконов [и др.] // Трение и износ. – 2022. – Т. 43. – №. 1. – С. 41-50.

20. Валуева, М.И. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен: рынок, свойства, направления применения (обзор) [Текст] / М.И. Валуева, А.С. Колобков, С.С. Малаховский // Труды ВИАМ. – 2020. – №. 3 (87). – С. 49-57.

21. Крагельский, И.В. Трение, изнашивание и смазка [Текст] / И.В. Крагельский, В.В. Алисин. М.: Машиностроение. – 1978. 201 с.

22. Бузник, В.М. Арктическое материаловедение [Текст] / В.М. Бузник, Е.Н. Каблов. Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2018. – 44 с.

23. Авдейчик, С.В. Машиностроительные фторкомпозиты: структура, технология, применение: монография [Текст] / С.В. Авдейчик. – Гродно: ГрГУ им. Янки Купалы, 2012. – 339 с.

24. Смелов, А.В. Механические свойства и трибологические возможности модифицированного политетрафторэтилена [Текст] / А.В. Смелов // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – №. 6. – С. 73-73.

25. Паншин, Ю.А. Фторопласты [Текст] / Ю.А. Паншин, С.Г. Малкевич, Ц.С. Дунаевская. – Л. Химия, 1978. – 232 с.

26. Булманис, В.Н. Рекомендации по применению фторопластовых композитов для уплотнительных устройств [Текст] / В.Н. Булманис. – Якутск, ЯФ СО АН СССР, 1988. – 56 с.

27. Логинов, Б.А. Удивительный мир фторполимеров [Текст] / Б.А. Логинов. М.: 2009. – 168 с.

28. Охлопкова, А.А. Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена и

ультрадисперсных керамик [Текст] / А.А. Охлопкова, А.В. Виноградов // Трение и износ. – 2002. – Т. 23, № 6. – С. 653-660.

29. Khare, H.S. Interrelated effects of temperature and environment on wear and tribochemistry of an ultralow wear PTFE composite [Text] / H.S. Khare, A.C. Moore, D.R. Haidar [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119. – No. 29. – P. 16518-16527.

30. Острер, С.Г. Фторполимеры в химической промышленности [Текст] / С. Г. Острер. – Пермь: , 2019. – 400 с.

31. Охлопкова А.А. Разработка полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и базальтового волокна [Текст] / А.А. Охлопкова, С.В. Васильев, О.В. Гоголева // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2011. – №. 6. – С. 404-410.

32. Ушканов, А.А. Разработка фторопластовых композитов, армированных волокнами на основе базальта [Текст] / А.А. Ушканов, С.А. Слепцова, С.В. Горохова // Ползуновский вестник. – 2021. – №. 4. – С. 110-114.

33. Okada, A. Synthesis and characterization of Nylon 6-Clay Hybrid [Text] / A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi [et. al.] // Polymer Preprints. – 1987. – Vol. 28. – P. 447–448

34. Okada, A. Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites [Text] / A. Okada, A. Usuki // Macromolecular Materials and Engineering. – 2006. – Vol. 291, No. 12. – P. 1449–1476

35. Usuki, A. Synthesis of nylon 6-clay hybrid [Text] / A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi [et al.] // Journal of Materials research. – 1993. – Vol. 8. – №. 5. – P. 1179-1184.

36. Kojima, Y. Synthesis of nylon 6–clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam [Text] / Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi [et al.] // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1993. – Vol. 31. – No. 4. – P. 983-986.

37. Песецкий, С.С. Нанокompозиты, получаемые диспергированием слоистых силикатов в расплавах полимеров (обзор) [Текст] / С.С. Песецкий,

Н.К. Мышкин // Полимерные материалы и технологии. – 2015. – Т. 1. – №. 1. – С. 7-37.

38. Utracki L.A. Clay-containing polymeric nanocomposites [Text] / L.A. Utracki. – Lindon: Rapra Tech. Ltd., 2004. – 496 p.

39. Utracki, L.A. Review. Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs) [Text] / L.A. Utracki, M. Sepehr, E. Voccaleri // Polymers for Advanced Technologies. – 2007. – Vol. 18 – P. 1–37.

40. Бокий, Г.Б. Минералы: справочник. Природные силикаты [Текст] / Г.Б. Бокий, Б.Е. Боруцкий, Н.Н. Мозгова [и др.]. – М.: Наука, 1996. – № 2. – 426 с.

41. Deer, W.A. Rock-forming minerals: single-chain silicates, Volume 2A. [Text] / W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman. – Geological Society of London, 1997.

42. Булах, А.Г. Общая минералогия [Текст]: учебник / А.Г. Булах. – СПб.: изд-во С.-Петербур. ун-та, 1999. – 356 с.

43. Тарасевич, Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов [Текст] / Ю.И. Тарасевич. – Киев: Наукова думка, 1988. – 248 с.

44. Alexandre, M., Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials [Text] / M. Alexandre, P. Dubois // Materials science and engineering: R: Reports. – 2000. – Vol. 28. – No. 1-2. – P. 1-63.

45. Vaia, R.A. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates [Text] / R.A. Vaia, R.K. Teukolsky, E.P. Giannelis // Chemistry of Materials. – 1994. – Vol. 6. – No. 7. – P. 1017-1022.

46. Франк-Каменецкий, А.А. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов [Текст] / А.А. Франк-Каменецкий; под ред. Брауна Г. – М.: Мир, 1965. – 600 с.

47. Fawaz, J. Synthesis of polymer nanocomposites: review of various techniques [Text] / J. Fawaz, V. Mittal // Synthesis techniques for polymer nanocomposites. – 2014. – P. 1-30.

48. Pavlidou, S., Papaspyrides, C.D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites [Text] / S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides // Progress in polymer science. – 2008. – Vol. 33. – No. 12. – P. 1119-1198.

49. Okada, A. The chemistry of polymer-clay hybrids [Text] / A. Okada, A. Usuki // Materials Science and Engineering: C. – 1995. – Vol. 3. – No. 2. – P. 109-115.

50. Fornes, T.D. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight [Text] / T.D. Fornes, P.J. Yoon, H. Keskkula [et al.] // Polymer. – 2001. – Vol. 42. – No. 25. – P. 09929-09940.

51. McNally, T. Polyamide-12 layered silicate nanocomposites by melt blending [Text] / T. McNally, W.R. Murphy, C.Y. Lew [et al.] // Polymer. – 2003. – Vol. 44. – No. 9. – P. 2761-2772.

52. Di, Y. Nanocomposites by melt intercalation based on polycaprolactone and organoclay [Text] / Y. Di, S. Iannace, E. Di Maio [et al.] // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2003. – Vol. 41. – No. 7. – P. 670-678.

53. Bose, S. A review on recent developments in ultrasonic welding of polymers and polymeric composites [Text] / S. Bose, H. Chelladurai, K. Ponappa // Welding in the World. – 2024. – Vol. 68. – No. 7. – P. 1881-1903.

54. Иванова, А.А. Влияние модифицированных углеродных волокон золь-гель методом на свойства политетрафторэтилена [Текст] / А.А. Иванова, А.П. Васильев, А.А. Охлопкова [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2024. – Т. 17. – №. 8. – С. 1047-1061.

55. Гайдачук, В.Е. Обзор и анализ состояния проблемы назначения покрытий конструкций авиационной и ракетно-космической техники [Текст] / В.Е. Гайдачук, В.А. Коваленко // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов. – 2012. – №. 1. – С. 7-25.

56. Алешина, Л.А. Влияние механоактивации на структурное состояние перовскита [Текст] / Л.А. Алешина, А.М. Калинин, Д.В. Лобов [и др.] // Журнал технической физики. – 2010. – Т. 80. – №. 7. – С. 69-71.

57. Streletskii, A.N. Nature of high reactivity of metal/solid oxidizer nanocomposites prepared by mechanoactivation: a review [Text] / A.N. Streletskii,

M.V. Sivak, A.Y. Dolgoborodov // Journal of Materials Science. – 2017. – Vol. 52. – P. 11810-11825.

58. Слепцова, С.А. Полимерные композиты на основе политетрафторэтилена и природных слоистых силикатов для уплотнительных устройств техники Севера [Текст] / С.А. Слепцова, Н.Н. Лазарева, Ю.В. Капитонова [и др.] // Фундаментальные и прикладные вопросы горных наук. – 2020. – Т. 7. – №. 2. – С. 170-176.

59. Слепцова, С.А. Влияние катионов металлов механоактивированного бентонита на трибохимические процессы в ПТФЭ [Текст] / С.А. Слепцова, Н.Н. Лазарева, В.И. Федосеева [и др.] // Трение и износ. – 2018. – Т. 39. – №. 6. – С. 604-611.

60. Лазарева, Н.Н. Исследование влияния механоактивации на свойства и структуру полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и вермикулита [Текст] / Н.Н. Лазарева, С.А. Слепцова, А.А. Охлопкова [и др.] // Полимерные материалы и технологии. – 2018. – Т. 4. – №. 2. – С. 32-40.

61. Sleptsova, S.A. Effect of mechanically activated layered silicate on the properties and structure of polytetrafluoroethylene [Text] / S.A. Sleptsova, N.N. Lazareva, Y.V. Kapitonova // Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2019. – Vol. 945. – P. 384-388.

62. Лазарева, Н.Н. Разработка триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена и механоактивированных слоистых силикатов [Текст]: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Надежда Николаевна Лазарева. – Казань, 2018. – 173 с.

63. Капитонова, Ю.В. Структура и свойства полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и слоистых силикатов: серпентина и флогопита [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 2.6.11 / Капитонова Юлия Валерьевна – Москва, 2024. – 204 с.

64. Лаптева, Е.С. Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации [Текст] / Е.С. Лаптева, Т.С. Юсупов, А.С. Бергер. – Новосибирск: Наука, 1981. – 88с.
65. Аликина, Ю.А. Синтез и исследование пористых алюмосиликатов подгруппы каолинита с различной морфологией частиц. – дис. ... канд. хим. наук: 1.4.4 – Физическая химия / Федеральное государственное учреждение науки и ордена трудового красного знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, – Санкт-Петербург, 2022. – 113 с.
66. Churchman, G.J. Natural mineral nanotubes: properties and applications .1st. ed. [Text] / P. Pasbakhsh, G.J. Churchman. – Florida: CRC Press, 2015. – 498 p.
67. Yuan, P. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects [Text] / P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya // Applied Clay Science. – 2015. – Vol. 112. – P. 75-93.
68. Yuan, P. Nanosized Tubular Clay Minerals: Halloysite and Imogolite [Text] / P. Yuan, A. Thill, F. Bergaya. – Amsterdam: Elsevier, 2016. – 778 p.
69. Huertas, F.J. Hydrothermal synthesis of kaolinite: method and characterization of synthetic materials [Text] / F.J. Huertas, F. Huertas, J. Linares // Appl. Clay Sci. – 1993. V.7. – №5. P. 345–356.
70. Huertas, F.J. Thermal analysis as a tool for determining and defining spherical kaolinite / F.J. Huertas, S. Fiore, J. Linares // Clays and Clay Minerals. – 1997. – V. 45. – P. 587–590.
71. Huertas, F.J. Experimental study of the hydrothermal formation of kaolinite [Text] / F.J. Huertas, S. Fiore, F. Huertas [et al.] // Chemical Geology. – 1999. – Vol. 156. – No. 1-4. – P. 171-190.
72. Lázaro, B.B. Halloysite and kaolinite: two clay minerals with geological and technological importance [Text] / B.B. Lázaro // Revista de la Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza. – 2015. – Vol. 70. – P. 7-38.
73. Tomura, S. Growth conditions and genesis of spherical and platy kaolinite [Text] / S. Tomura, Y. Shibasaki, H. Mizuta // Clays and Clay Minerals. – 1985. – V. 33. – P. 200–206.

74. Zhao, Y. Halloysite nanotubule clay for efficient water purification [Text] / Y. Zhao, E. Abdullayev, A. Vasiliev, Y. Lvov // *Journal of colloid and interface science*. – 2013. – V. 406. – P. 121–129.

75. Islam, M.R. Kaolin clay-based diets for managing livestock's health and methane emission problem [Text] / M.R. Islam, R. Naidu, B. Biswas // *Applied Clay Science*. – 2025. – Vol. 276. – P. 107891.

76. Lazorenko, G. Kaolin-group and sepiolite–palygorskite-group clay minerals as next-generation platforms for polymer nanocomposites [Text] / G. Lazorenko, A. Kasprzhitskii // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. – 2025.

77. Barot, T. Physicochemical and biological assessment of flowable resin composites incorporated with farnesol loaded halloysite nanotubes for dental applications [Text] / T. Barot, D. Rawtani, P. Kulkarni [et al.] // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. – 2020. – Vol. 104. – P. 103675.

78. Barot, T. Physicochemical and biological assessment of silver nanoparticles immobilized Halloysite nanotubes-based resin composite for dental applications [Text] / T. Barot, D. Rawtani, P. Kulkarni // *Heliyon*. – 2020. – Vol. 6. – No. 3.

79. Liu, M. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite [Text] / M. Liu, Z. Jia, D. Jia [et al.] // *Progress in polymer science*. – 2014. – Vol. 39. – No. 8. – P. 1498-1525.

80. Saadat, S. Antimicrobial activity of chitosan film containing nanocomposite of *Trachyspermum ammi* (ajwain) seed oil loaded Halloysite nanotubes against foodborne pathogenic microorganisms [Text] / S. Saadat, D. Rawtani, V. Braganza // *Applied Clay Science*. – 2022. – Vol. 226. – P. 106554.

81. Idumah, C.I. Recently emerging advancements in halloysite nanotubes polymer nanocomposites [Text] / C.I. Idumah, A. Hassan, J. Ogbu [et al.] // *Composite Interfaces*. – 2019. – Vol. 26. – No. 9. – P. 751-824.

82. Detellier, C. Kaolinite–polymer nanocomposites [Text] / C. Detellier, S. Letaief // *Developments in clay science*. – 2013. – Vol. 5. – P. 707-719.

83. Annabi-Bergaya, F. Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications [Text] / F. Annabi-Bergaya // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – Vol. 107. – No. 1-2. – P. 141-148.

84. de Macedo Neto, J.C. Kaolinite review: intercalation and production of polymer nanocomposites [Text] / J.C. de Macedo Neto, N.R. do Nascimento, R.H. Bello [et al.] // *Engineered Science*. – 2021. – Vol. 17. – No. 11. – P. 28-44.

85. Nogueira, T. Study of thermal and mechanical properties of PMMA/LDHs nanocomposites obtained by in situ bulk polymerization [Text] / T. Nogueira, R. Botan, F. Wypych [et al.] // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2011. – Vol. 42. – No. 8. – P. 1025-1030.

86. Zhao, X. Synthesis and electrorheological activity of a modified kaolinite/carboxymethyl starch hybrid nanocomposite [Text] / X. Zhao, B. Wang, J. Li // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2008. – Vol. 108. – No. 5. – P. 2833-2839.

87. Kakuta, T. Supramolecular exfoliation of layer silicate clay by novel cationic pillar [5] arene intercalants [Text] / T. Kakuta, Y. Baba, T.A. Yamagishi [et al.] // *Scientific Reports*. – 2021. – Vol. 11. – No. 1. – P. 10637.

88. Sahu, B. Properties of polystyrene/organically modified layered double hydroxide nanocomposites synthesized by solvent blending method [Text] / B. Sahu, G. Pugazhenti // *Journal of applied polymer science*. – 2011. – Vol. 120. – No. 4. – P. 2485-2495.

89. Frost, R.L. A DRIFT spectroscopic study of potassium acetate intercalated mechanochemically activated kaolinite [Text] / R.L. Frost, J. Kristóf, E. Makó [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2003. – Vol. 59. – No. 6. – P. 1183-1194.

90. Barakan, S. The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review [Text] / S. Barakan, V. Aghazadeh // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2021. – Vol. 28. – No. 3. – P. 2572-2599.

91. ГОСТ 10007-80. Фторопласт-4. Технические условия. – Введ. 1987-07-01. – М.: Стандартинформ, 2008. – 15 с.

92. Атякшева, Л.Ф. Галлуазит – природные алюмосиликатные нанотрубки: структурные особенности и адсорбционные свойства [Текст] / Л.Ф. Атякшева, И.А. Касьянов // Современные молекулярные сита. – 2021. – Т. 3, № 2. – С. 124-143.

93. Joussein, E. Halloysite clay minerals—a review [Text] / E. Joussein, S. Petit, J. Churchman [et al.] // Clay minerals. – 2005. – Vol. 40. – No. 4. – P. 383-426.

94. Охлопкова, А.А. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями [Текст] / А.А. Охлопкова, О.А. Адрианова, С.Н. Попов. Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН. – 2003. – 224 с.

95. Охлопкова, А.А. Физико-химические принципы создания триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена и ультрадисперсных керамик [Текст]: дис. ... д-ра техн. наук: 05.02.01, 05.02.04: защищена 2000 г. / Охлопкова Айталиня Алексеевна. – Гомель, 2000. – 295 с.

96. ГОСТ Р 56800-2015. Композиты полимерные. Определение механических свойств при растяжении неармированных и армированных материалов [Текст]. – введ. 2017-01-01. – М.: Стандартинформ, 2015. 22 с.

97. ГОСТ 9550-81. Пластмассы. Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе [Текст]. – Взамен ГОСТ 9550-71; введ. 1982-07-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 7 с.]

98. ГОСТ 4651-2014. Пластмассы. Метод испытания на сжатие [Текст]. – Взамен ГОСТ 4651-82; введ. 2015-03-01. – М.: Стандартинформ, 2014. – 16 с.

99. ГОСТ 24621-2015 Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору) [Текст]. – Взамен ГОСТ 24621-91; введ. 2017-01-01. – М.: Стандартинформ, 2015. – 11 с.

100. ГОСТ 15139-69. Пластмассы. Метод определения плотности (объемной массы). – Введ. 1970-06-30. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 17 с.

101. ГОСТ 11629-2017. Пластмассы. Метод определения коэффициента трения [Текст]. – Взамен ГОСТ 11629-75; введ. 2018-01-07. – М.: Стандартинформ, 2017. – 7 с.
102. ISO 9277:2010. Определение удельной площади поверхности твердых тел по адсорбции газа с применением метода Брункера, Эммета и Теллера (BET – метод) [Текст]. – Взамен ISO 9277:1995; введ. 2010.20.08. ISO – 2010. – 30 с.
103. Jain, V. Polytetrafluoroethylene, by near-ambient pressure XPS [Text] / V. Jain, S. Bahr, P. Dietrich [et al.] // Surface Science Spectra. – 2019. – Vol. 26. – No. 1. – P. 014028.
104. Vandencastele, N. Selected effect of the ions and the neutrals in the plasma treatment of PTFE surfaces: an OES-AFM-contact angle and XPS study [Text] / N. Vandencastele, H. Fairbrother, F. Reniers // Plasma processes and polymers. – 2005. – Vol. 2. – No. 6. – P. 493-500.
105. Scofield, J.H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV [Text] / J.H. Scofield // Journal of electron spectroscopy and related phenomena. – 1976. – Vol. 8. – No. 2. – P. 129-137.
106. ГОСТ 32618.2-2014. Пластмассы. Термомеханический анализ. Ч. 2. Определение коэффициента линейного теплового расширения и температуры стеклования. – введ. 2015-03-01. – М.: Стандартинформ, 2014. – 19 с.
107. ГОСТ 32618.1-2014. Пластмассы. Термомеханический анализ. Ч. 1. Общие принципы. – введ. 2015-03-01. – М.: Стандартинформ, 2015. – 8 с.
108. Sleptsova, S.A. The influence of metal cations of mechanoactivated bentonite on tribochemical processes in PTFE [Text] / S.A. Sleptsova, N.N. Lazareva, V.I. Fedoseeva [et al.] // Journal of Friction and Wear. – 2018. – Vol. 39. – P. 469-475.
109. Болдырев, В.В. Механические методы активации неорганических веществ [Текст] / В.В. Болдырев // Журнал ВХО им. Менделеева. – 1988. – Т. 33. – №. 4. – С. 374-383.

110. Большаков, В.И. Факторы, влияющие на эффективность механоактивации строительных материалов [Текст] / В.И. Большаков, М.А. Елисеева, С.А. Щербак [и др.] // Строительство. Материаловедение. Машиностроение. – 2014. – Т. 75. – С. 37-43.
111. Frost, R.L. Raman and infrared spectroscopic studies of kaolinite surfaces modified by intercalation [Text] / R.L. Frost, J. Kristof // Interface science and technology. – 2004. – Vol. 1. – P. 184-215.
112. Bordeepong, S. Characterization of halloysite from Thung Yai District, Nakhon Si Thammarat Province, in Southern Thailand [Text] / S. Bordeepong, D. Bhongsuwan, T. Pungrassami [et al.] // Songklanakarin Journal of Science & Technology. – 2011. – Vol. 33. – No. 5. – P. 599-607.
113. Aglietti, E.F. Mechanochemical effects in kaolinite grinding. I. Textural and physicochemical aspects [Text] / E.F. Aglietti, J.M.P. Lopez, E. Pereira // International Journal of Mineral Processing. – 1986. – Vol. 16. – No. 1-2. – P. 125-133.
114. Boldyrev, V.V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids [Text] / V.V. Boldyrev // Russian chemical reviews. – 2006. – Vol. 75. – No. 3. – P. 177.
115. Frost, R.L. Mechanochemical treatment of kaolinite [Text] / R.L. Frost, E. Mako, J. Kristof [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2001. – Vol. 239. – No. 2. – P. 458-466.
116. Sachan, A. Identification of microfabric of kaolinite clay mineral using X-ray diffraction technique [Text] / A. Sachan, D. Penumadu // Geotechnical and Geological Engineering. – 2007. – Vol. 25. – No. 6. – P. 603-616.
117. Aytekin, M.T. Characterization studies of heat-treated halloysite nanotubes [Text] / M.T. Aytekin, H.L. Hoşgün // Chemical Papers. – 2020. – V. 74, N 12. – P. 4547-4557.
118. Le Ba, T. A novel experimental study on the rheological properties and thermal conductivity of halloysite nanofluids [Text] / T. Le Ba, A.Q. Alkurdi, I.E. Lukács [et al.] // Nanomaterials. – 2020. – V. 10, N 9. – P. 1834.

119. Дятлова, Е.М. ИК-спектроскопическое исследование каолинового сырья белорусских месторождений [Текст] / Е.М. Дятлова, Н.М. Бобкова, О.А. Сергиевич // Проблемы недропользования. – 2019. – №. 2 (21). – С. 143-149.
120. Плюснина, И.И. Инфракрасные спектры силикатов [Текст] / И.И. Плюснина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1967. – 189 с.
121. Nambiar, A.P. A starch based sustainable bio-hybrid composite for surface assimilation of methylene blue: preparation, characterization, and adsorption study [Text] / A.P. Nambiar, R. Pillai, M. Sanyal [et al.] // Environmental Science: Advances. – 2023. – Vol. 2. – No. 6. – P. 861-876.
122. Уоррел, У. Глины и керамическое сырье [Текст] / У. Уоррел; пер. с англ. П.П. Смолина; под ред. В.П. Петрова. – М.: Мир, 1978. – 237 с.
123. Стубичан, В. Изоморфные замещения и инфракрасные спектры слоистых силикатов [Текст] / В. Стубичан, Р. Рой // Физика минералов. М.: Мир, 1964. – 364 с.
124. Слепцова, С.А. Исследование межфазного взаимодействия и разработка машиностроительных триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена и ультрадисперсных керамик [Текст]: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01: защищена 2000 г. / Слепцова Сардана Афанасьевна. – Якутск, 2000. – 162 с.
125. Федосеева, В. И. Свойства бентонита до и после механоактивации по результатам адсорбционных исследований [Текст] / В. И. Федосеева, А. А. Миронова // Труды Кольского научного центра РАН. – 2015. – Т. 31, №5. – С. 491-495.
126. Lin, J.Y. The role of fluoroaluminate complexes on the adsorption of fluoride onto hydrous alumina in aqueous solutions [Text] / J.Y. Lin, Y.L. Chen, X.Y. Hong [et al.] // Journal of colloid and interface science. – 2020. – Vol. 561. – P. 275-286.
127. Asgar, H. Contrasting thermally-induced structural and microstructural evolution of alumino-silicates with tubular and planar arrangements: Case study of halloysite and kaolinite [Text] / H. Asgar, J. Jin, J. Miller [et al.] // Colloids and

Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2021. – Vol. 613. – P. 126106.

128. Szabó, R. The combined influence of classification and mechanical activation of kaolin on the structure and properties of geopolymer [Text] / R. Szabó, F. Kristály, F. Dolgos [et al.] // Case Studies in Construction Materials. – 2025. – P. e04876.

129. Тростянская, Е.Б. Пластики конструкционного назначения [Текст] / Тростянская Е.Б. – Москва: Химия, 1974. – 304 с.

130. Охлопкова, А. А. Полимерные нанокомпозиты триботехнического назначения [Текст] / А.А. Охлопкова, С.Н. Попов, С.А. Слепцова [и др.] // Журнал структурной химии. – 2004. – Т. 45. – С. 172–177.

131. Миронов, В.С. Электрофизическая активация полимерных материалов [Текст] / В.С. Миронов, Ю.М. Плескачевский. – Гомель: ИММС НАНБ, 1999. – 172 с.

132. Cheng, Z.L. High-performance PTFE nanocomposites based on halloysite nanotubes [Text] / Z.L. Cheng, X.Y. Chang, Z. Liu [et al.] // Clay Minerals. – 2017. – Vol. 52. – No. 4. – P. 427-438.

133. Wang, Z. The performance simulation analysis of material tribological behavior based on the machine sensing algorithm [Text] / Z. Wang, J. Yang, M. Wu [et al.] // Cluster Computing. – 2019. – Vol. 22. – No. 3. – P. 5127-5134.

134. Cheng, Z.L. Surface-modified halloysite nanotubes as fillers applied in reinforcing the performance of polytetrafluoroethylene [Text] / Z.L. Cheng, X.Y. Chang, Z. Liu [et al.] // Clay Minerals. – 2018. – Vol. 53. – No. 4. – P. 643-656.

135. Gamini, S. Tube-like natural halloysite/poly (tetrafluoroethylene) nanocomposites: simultaneous enhancement in thermal and mechanical properties [Text] / S. Gamini, V. Vasu, S. Bose // Materials Research Express. – 2017. – Vol. 4. – No. 4. – P. 045301.

136. Cheng, Z.L. Surface modification of halloysite nanotubes grafted by dodecylamine and their application in reinforcing polytetrafluoroethylene [Text] /

Z.L. Cheng, X.Y. Chang, Z. Liu // *Clay Minerals*. – 2019. – Vol. 54. – No. 2. – P. 219-225.

137. Тарасова, П.Н. Исследование влияния алюмосиликатов подгруппы каолинита на свойства и структуру политетрафторэтилена [Текст] / П.Н. Тарасова, Ю.В. Капитонова, Н.Н. Лазарева [и др.] // *Южно-Сибирский научный вестник*. – 2024. – № 5(57). – С. 135-143.

138. Лаукканен, С. Влияние механоактивированных каолина и шпинели магния на свойства политетрафторэтилена [Текст] / С. Лаукканен, С.А. Слепцова, П.Н. Тарасова [и др.] // *Южно-Сибирский научный вестник*. – 2020. – № 3(21). – С. 18-23.

139. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров [Текст] / А.А. Тагер. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.

140. Истомина, А.С. Влияние степени дисперсности и морфологии порошка цинка на термодинамику его взаимодействия с полистиролом в растворе и композитной пленке [Текст] / А.С. Истомина, А.П. Сафронов, О.Р. Тимошенкова [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2010. – Т. 52. – №. 9. – С. 1602-1611.

141. Петров, А.В. Термодинамика смешения магнитоуплотненных полимерных композитов: влияние межфазного взаимодействия на магнитные и механические свойства [Текст]: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2013. – 24 с.

142. Höhne, G.W.H. Another approach to the Gibbs–Thomson equation and the melting point of polymers and oligomers [Text] / G.W.H. Höhne // *Polymer*. – 2002. – Vol. 43. – No. 17. – P. 4689-4698.

143. Тарасова, П.Н. Уплотнительные материалы на основе политетрафторэтилена для авиационной техники [Текст] / П.Н. Тарасова, С.А. Слепцова, С. Лаукканен [и др.] // *Авиационные материалы и технологии*. – 2022. – № 1(66). – С. 51-64.

144. Mittal, V. Polymer layered silicate nanocomposites: a review [Text] / V. Mittal // *Materials*. – 2009. – Vol. 2. – No. 3. – P. 992-1057.

145. Yuan, P. Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane [Text] / P. Yuan, P.D. Southon, Z. Liu [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112. – No. 40. – P. 15742-15751.
146. Машков, Ю.К. Полимерные композиционные материалы в триботехнике [Текст] / Ю.К. Машков, З.Н. Овчар, М.Ю. Байбарацкая [и др.]. М.: Недра-Бизнесцентр, 2004. – 262 с.
147. Tarasova, P.N. Effect of Kaolinite Subgroup Aluminosilicates and Magnesium Spinel Hybrid Fillers on the Properties of PTFE Composites [Text] / P.N. Tarasova, S.N. Danilova, Y.V. Kapitonova [et al.] // *Mechanics of Advanced Materials and Structures*. – 2026. – P. 2611318.
148. Кнунянца, И.Л. Фтополимеры [Текст] / И.Л. Кнунянца, В.А. Понаморенко. – М.: Мир, 1975. – 256 с.
149. Липатов, Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров [Текст] / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1991. – 260 с.
150. Анисимов, А.В. Модификация антифрикционных полимерных композиционных материалов на различных масштабных уровнях [Текст] / А.В. Анисимов, В.Е. Бахарева, В.В. Рыбин // *Вопросы материаловедения*. – 2009. – №. 1. – С. 9-16.
151. Пинчук, Л.С. Поляризационная модель упрочнения термопластов, содержащих ультрадисперсные неорганические наполнители [Текст] / Л.С. Пинчук, С.В. Зотов, В.А. Гольдаде [и др.] // *Журнал технической физики*. – 2000. – Т. 70. – №. 2. – С. 38-42.
152. Toda, A. Spherulitic growth in crystalline polymers [Text] / A. Toda // *Encyclopedia of polymers and composites*. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2013. – P. 1-12.
153. Wang, Z. Structural characterization and high-temperature compressive creep of PTFE-based composites filled with inorganic nanoparticles [Text] / Z. Wang, K. Kou, Z. Liu [et al.] // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2012. – Vol. 23. – No. 3. – P. 545-550.

154. Тарасова, П.Н. Структура и свойства полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и галлуазита разных марок [Текст] / П.Н. Тарасова, Ю.В. Капитонова, Н.П. Сивцева-Гладкина [и др.] // Вопросы материаловедения. – 2025. – №. 3 (123). – С. 108-121.
155. Cortes, P.G. Effect of intermolecular interactions on the glass transition temperature of chemically modified alternating polyketones [Text] / P.G. Cortes, R. Araya-Hermosilla, K. Wrighton-Araneda [et al.] // Materials Today Chemistry. – 2023. – Vol. 34. – P. 101771.
156. Brown, E.N. The role of crystalline phase on fracture and microstructure evolution of polytetrafluoroethylene (PTFE) [Text] / E.N. Brown, D.M. Dattelbaum // Polymer. – 2005. – Vol. 46. – No. 9. – P. 3056-3068.
157. Brown, E.N. In-situ measurement of crystalline lattice strains in polytetrafluoroethylene [Text] / E.N. Brown, P.J. Rae, D.M. Dattelbaum [et al.] // Experimental mechanics. – 2008. – Vol. 48. – No. 1. – P. 119-131.
158. Bourne, N.K. Effect of halogenation on the shock properties of semicrystalline thermoplastics [Text] / N.K. Bourne, J.C.F. Millett, E.N. Brown [et al.] // Journal of applied physics. – 2007. – Vol. 102. – No. 6.
159. Millett, J.C.F. The effects of changing chemistry on the shock response of basic polymers [Text] / J.C.F. Millett, E.N. Brown, G.T. Gray III [et al.] // Journal of dynamic behavior of materials. – 2016. – Vol. 2. – No. 3. – P. 326-336.
160. Brown, E.N. A new strain path to inducing phase transitions in semi-crystalline polymers [Text] / E.N. Brown, D.M. Dattelbaum, D.W. Brown [et al.] // Polymer. – 2007. – Vol. 48. – No. 9. – P. 2531-2536.
161. Brown, E.N. Soft recovery of polytetrafluoroethylene shocked through the crystalline phase II-III transition [Text] / E.N. Brown, C.P. Trujillo, G.T. Gray [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol. 101. – No. 2.
162. Sperati, C.A. Fluorine-containing polymers. II. Polytetrafluoroethylene [Text] / C.A. Sperati, H.W. Starkweather // Fortschritte Der Hochpolymeren-Forschung. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006. – P. 465-495.

163. Wu, J. The effect of temperature-induced phase transition of PTFE on the dynamic mechanical behavior and impact-induced initiation characteristics of Al/PTFE [Text] / J. Wu, H. Wang, B. Feng [et al.] // *Polymer Testing*. – 2020. – Vol. 91. – P. 106835.
164. Villani, V. A study on the thermal behaviour and structural characteristics of polytetrafluoroethylene [Text] / V. Villani // *Thermochimica acta*. – 1990. – Vol. 162. – No. 1. – P. 189-193.
165. Weeks, J.J. Order—disorder transitions in polytetrafluoroethylene [Text] / J.J. Weeks., I.C. Sanchez, R.K. Eby [et al.] // *Polymer*. – 1980. – Vol. 21. – No. 3. – P. 325-331.
166. Luo, C. Phase transition behavior and deformation mechanism of polytetrafluoroethylene under stretching [Text] / C. Luo, J. Pei, W. Zhuo [et al.] // *RSC advances*. – 2021. – Vol. 11. – No. 63. – P. 39813-39820.
167. Meyer, B.G. Deformation and tensile properties of free-standing solvent-free electrodes for Li-ion batteries [Text] / B.G. Meyer, G. Matthews, R. Scales [et al.] // *ACS Materials Letters*. – 2025. – Vol. 7. – No. 10. – P. 3444-3451.
168. Wang, H.X. Influence of temperature on the mechanical properties and reactive behavior of Al-PTFE under quasi-static compression [Text] / H.X. Wang, X. Fang, B. Feng [et al.] // *Polymers*. – 2018. – Vol. 10. – No. 1. – P. 56.
169. Kamal, A. High-performance PTFE composites from industrial scrap with enhanced strength and wear resistance [Text] / A. Kamal, A.O. Mosleh, A. Gaafer [et al.] // *Scientific Reports*. – 2025. – Vol. 15. – No. 1. – P. 28445.
170. Jiang, X. Additive manufacturing of PTFE TPMS structures with excellent mechanical properties under extreme high and low-temperature [Text] / X. Jiang, J. Chen, Y. Zeng // *Journal of Manufacturing Processes*. – 2025. – Vol. 155. – P. 906-919.
171. Rae, P.J. The properties of poly (tetrafluoroethylene)(PTFE) in compression [Text] / P.J. Rae, D.M. Dattelbaum // *Polymer*. – 2004. – Vol. 45. – No. 22. – P. 7615-7625.

172. Brown, E.N. The effect of crystallinity on the fracture of polytetrafluoroethylene (PTFE) [Text] / E.N. Brown, P.J. Rae, E.B. Orler [et al.] // *Materials Science and Engineering: C*. – 2006. – Vol. 26. – No. 8. – P. 1338-1343.
173. Rae, P.J. The properties of poly (tetrafluoroethylene)(PTFE) in tension [Text] / P.J. Rae, E.N. Brown // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46. – No. 19. – P. 8128-8140.
174. Zhang, F. Experimental study on the quasi-static tensile mechanical response of PTFE from 77 K to 293 K [Text] / F. Zhang, F. Guo, L. Shan [et al.] // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*. – 2025. – Vol. 239. – No. 3. – P. 849-860.
175. Kitamura, T. Morphology change in polytetrafluoroethylene (PTFE), porous membrane caused by heat treatment [Text] / T. Kitamura, S. Okabe, M. Tanigaki [et al.] // *Polymer Engineering & Science*. – 2000. – Vol. 40. – No. 3. – P. 809-817.
176. Лосев, И.П. Химия синтетических полимеров [Текст] / И.П. Лосев, Е.Б. Тростянская. – М.: Химия, 1971. – 617 с.
177. Машков, Ю.К. Физическое материаловедение: конспект лекций [Текст] / Ю.К. Машков, О.В. Малий. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2012. – 196 с.
178. Biswas, S. K. Friction and wear of PTFE—a review [Text] / S.K. Biswas, K. Vijayan // *Wear*. – 1992. – Vol. 158. – No. 1-2. – P. 193-211.
179. Tanaka, K. Effect of various fillers on the friction and wear of polytetrafluoroethylene-based composites [Text] / K. Tanaka, S. Kawakami // *Wear*. – 1982. – Vol. 79. – No. 2. – P. 221-234.
180. Myshkin, N. Adhesion and surface forces in polymer tribology – A review [Text] / N. Myshkin, A. Kovalev // *Friction*. – 2018. – Vol. 6. – No. 2. – P. 143-155.
181. Blanchet, T.A. A model for polymer composite wear behavior including preferential load support and surface accumulation of filler particulates [Text] / T.A. Blanchet // *Tribology transactions*. – 1995. – Vol. 38. – No. 4. – P. 821-828.

182. Blanchet, T.A. Sliding wear mechanism of polytetrafluoroethylene (PTFE) and PTFE composites [Text] / T.A. Blanchet, F.E. Kennedy // *Wear*. – 1992. – Vol. 153. – No. 1. – P. 229-243.
183. Krick, B.A. Tribofilm formation and run-in behavior in ultra-low-wearing polytetrafluoroethylene (PTFE) and alumina nanocomposites [Text] / B.A. Krick, J.J. Ewin, E.J. McCumiskey // *Tribology Transactions*. – 2014. – Vol. 57. – No. 6. – P. 1058-1065.
184. Bhargava, S. Wear reduction mechanisms within highly wear-resistant graphene-and other carbon-filled PTFE nanocomposites [Text] / S. Bhargava, M.E. Makowiec, T.A. Blanchet // *Wear*. – 2020. – Vol. 444. – P. 203163.
185. Myshkin, N.K. Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer [Text] / N.K. Myshkin, M.I. Petrokovets, A.V. Kovalev // *Tribology International*. – 2005. – Vol. 38. – No. 11-12. – P. 910-921.
186. Bahadur, S. The development of transfer layers and their role in polymer tribology [Text] / S. Bahadur // *Wear*. – 2000. – Vol. 245. – No. 1-2. – P. 92-99.
187. Слепцова, С.А. Структура и триботехнические свойства политетрафторэтилена, модифицированного слоистыми силикатами [Текст] / С.А. Слепцова, Е.С. Афанасьева, В.П. Григорьева // *Трение и износ*. – 2009. – Т. 30. – №. 6. – С. 587-593.
188. Охлопкова, А.А. Фторполимерные композиты триботехнического назначения [Текст] / А.А. Охлопкова, П.Н. Петрова, О.В. Гоголева [и др.] // *Трение и износ*. – 2007. – Т. 28. – №. 6. – С. 627-633.
189. Лазарева, Н.Н. Разработка полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и природной глины [Текст] / Н.Н. Лазарева, С.А. Слепцова, Ю.В. Капитонова [и др.] // *Перспективные материалы*. – 2017. – № 12. – С. 39-50.
190. Белый, В.А. Трение и износ материалов на основе полимеров [Текст] / В.А. Белый, А.И. Свириденко [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1976. – 432 с.

191. Harris, K.L. PTFE tribology and the role of mechanochemistry in the development of protective surface films [Text] / K.L. Harris, A.A. Pitenis, W.G. Sawyer [et al.] // *Macromolecules*. – 2015. – Vol. 48. – No. 11. – P. 3739-3745.
192. Zhang, G. Friction and wear variations of short carbon fiber (SCF)/PTFE/graphite (10 vol.%) filled PEEK: Effects of fiber orientation and nominal contact pressure [Text] / G. Zhang, Z. Rasheva, A.K. Schlarb // *Wear*. – 2010. – Vol. 268. – No. 7-8. – P. 893-899.
193. Hu, C. Tribological properties of blocky composites with carbon nanotubes [Text] / C. Hu, Y. Gu, Q. Qiu [et al.] // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2024. – Vol. 25. – No. 7. – P. 3938.
194. Qi, Y. Study of Tribological properties and evolution of morphological characteristics of transfer films in PTFE composites synergistically reinforced with Nano-ZrO₂ and PEEK particles [Text] / Y. Qi, B. Sun, Y. Zhang [et al.] // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – No. 17. – P. 3626.
195. Ye, J. Transfer film evolution and its role in promoting ultra-low wear of a PTFE nanocomposite [Text] / J. Ye, H.S. Khare, D.L. Burris // *Wear*. – 2013. – Vol. 297. – No. 1-2. – P. 1095-1102.
196. Li, H.L. A study of the tribological behavior of transfer films of PTFE composites formed under different loads, speeds and morphologies of the counterface [Text] / H. Li, Z. Yin, D. Jiang [et al.] // *Wear*. – 2015. – Vol. 328. – P. 17-27.
197. Huang, R. Wear evolution of the glass fiber-reinforced PTFE under dry sliding and elevated temperature [Text] / R. Huang, S. Ma, M. Zhang [et al.] // *Materials*. – 2019. – Vol. 12. – No. 7. – P. 1082.
198. Wang, C. Preparation and tribological behaviors of antigorite and wollastonite mineral dual-phase-reinforced polytetrafluoroethylene matrix composites [Text] / C. Wang, H. Yu, Y. Yin [et al.] // *Lubricants*. – 2024. – Vol. 12. – No. 3. – P. 74.
199. Kapitonova, I.V. Influence of a hybrid complex of fillers including olivinite and magnesium spinel on the structure and properties of

polytetrafluoroethylene [Text] / I.V. Kapitonova, P.N. Tarasova, A.A. Okhlopkova [et al.] // Journal of Polymer Research. – 2023. – Vol. 30. – No. 8. – P. 328.

200. Kapitonova, I. Morphology analysis of friction surfaces of composites based on PTFE and layered silicates [Text] / I. Kapitonova, N. Lazareva, P. Tarasova [et al.] // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – No. 21. – P. 4658.

201. Zhen, J. High temperature friction and wear behavior of PTFE/MoS₂ composites [Text] / J. Zhen, Y. Han, H. Wang [et al.] // Lubricants. – 2023. – Vol. 11. – No. 8. – P. 312.

202. Lv, W. Tribological and mechanochemical properties of nanoparticle-filled polytetrafluoroethylene composites under different loads [Text] / W. Lv, T. Wang, Q. Wang [et al.] // Polymers. – 2024. – Vol. 16. – No. 7. – P. 894.

203. Amenta, F. Tribological behavior of reinforced PTFE composites and un-reinforced polyketone-based materials against coated steel [Text] / F. Amenta, G. Bolelli, S. De Lorenzis [et al.] // Lubricants. – 2021. – Vol. 10. – No. 1. – P. 5.

204. Yuan, X.D. A study on friction and wear properties of PTFE coatings under vacuum conditions [Text] / X.D. Yuan, X.J. Yang // Wear. – 2010. – Vol. 269. – No. 3-4. – P. 291-297.

205. Xiang, D. A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with ultra-fine kaolin particulates [Text] / D. Xiang, C. Gu // Materials Letters. – 2006. – Vol. 60. – No. 5. – P. 689-692.

206. Машков, Ю.К. Трение и модифицирование материалов трибосистем [Текст] / Ю.К. Машков, К.Н. Плещенко, С.Н. Поворожняк, П.В. Орлов. – М.: Наука, 2000. – 354 с.

207. Tarasova, P.N. The Influence of Mechanically Activated Kaolinite and Magnesium Spinel on Tribological Properties and Structure of PTFE Friction Surfaces [Text] / P.N. Tarasova, S.N. Danilova, A.A. Okhlopkova, N.N. Lazareva // Journal of Friction and Wear. – 2022. – Vol. 43, No. 5. – P. 312-317.

208. Kostetsky, B.I. Friction, lubrication and wear in machines [Text] / B.I. Kostetsky // Kiev: Technique. – 1970.

209. Kapitonova, Iu.V. Frictional Properties and Wear of Composites Based on PTFE / Layered Silicates [Text] / Iu.V. Kapitonova, P.N. Tarasova, A.A. Okhlopko [et al.] // Tribology Online. – 2023. – Vol. 18, No. 2. – P. 10-17.
210. Игнатъева, Л.Н. ИК-спектроскопические исследования политетрафторэтилена и его модифицированных форм [Текст] / Л.Н. Игнатъева, В.М. Бузник // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52. – №. 3. – С. 139-142.
211. Piwowarczyk, J. XPS and FTIR studies of polytetrafluoroethylene thin films obtained by physical methods [Text] / J. Piwowarczyk, R. Jędrzejewski, D. Moszyński [et al.] // Polymers. – 2019. – Vol. 11. – No. 10. – P. 1629.
212. Liang, C.Y. Infrared spectra of high polymers. III. Polytetrafluoroethylene and polychlorotrifluoroethylene [Text] / C.Y. Liang, S. Krimm // The Journal of Chemical Physics. – 1956. – Vol. 25. – No. 3. – P. 563-571.
213. Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР спектроскопии в органической химии [Текст] / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 237 с.
214. Krick, B.A. Environmental dependence of ultra-low wear behavior of polytetrafluoroethylene (PTFE) and alumina composites suggests tribochemical mechanisms [Text] / B.A. Krick, J.J. Ewin, G.S. Blackman [et al.] // Tribology International. – 2012. – Vol. 51. – P. 42-46.
215. Sleptsova, S.A. Spectroscopic study of tribooxidation processes in modified PTFE [Text] / S.A. Sleptsova, A.A. Okhlopko, I.V. Kapitonova [et al.] // Journal of Friction and Wear. – 2016. – Vol. 37. – No. 2. – P. 129-135.
216. Pitenis, A.A. Ultralow wear PTFE and alumina composites: it is all about tribochemistry [Text] / A.A. Pitenis, K.L. Harris, C.P. Junk [et al.] // Tribology letters. – 2015. – Vol. 57. – No. 1. – P. 4.
217. Kajdas, C.K. Importance of the triboemission process for tribochemical reaction [Text] / C.K. Kajdas // Tribology International. – 2005. – Vol. 38. – No. 3. – P. 337-353.

218. Przedlacki, M. Tribochemistry of fluorinated fluids hydroxyl groups on steel and aluminum surfaces [Text] / M. Przedlacki, C. Kajdas // Tribology transactions. – 2006. – Vol. 49. – No. 2. – P. 202-214.
219. Wei, J. Tribochemical driven interfacial energy gradient in ultralow wear PTFE composite [Text] / J. Wei, W. Sun, K. Liu [et al.] // Tribology International. – 2023. – Vol. 183. – P. 108438.
220. Lin, Z. Modeling of contact temperatures and their influence on the tribological performance of PEEK and PTFE in a dual-pin-on-disk tribometer [Text] / Z. Lin, T. Qu, K. Zhang [et al.] // Friction. – 2023. – Vol. 11. – No. 4. – P. 546-566.
221. Conte, M. Effect of surface temperature on tribological behavior of PTFE composites [Text] / M. Conte, B. Fernandez, A. Igartua // Proceedings of the Surface Effects and Contact Mechanics X, WIT press, UK. – 2011. – P. 219-230.
222. Tzanakis, I. Experimental and analytical thermal study of PTFE composite sliding against high carbon steel as a function of the surface roughness, sliding velocity and applied load [Text] / I. Tzanakis, M. Conte, M. Hadfield [et al.] // Wear. – 2013. – Vol. 303. – No. 1-2. – P. 154-168.
223. Brown, R.G. Vibrational spectra of polytetrafluoroethylene: effects of temperature and pressure [Text] / R.G. Brown // The journal of chemical physics. – 1964. – Vol. 40. – No. 10. – P. 2900-2908.
224. Hannon, M.J. Vibrational analysis of polytetrafluoroethylene [Text] / M.J. Hannon, F.J. Boerio, J.L. Koenig // The Journal of chemical physics. – 1969. – Vol. 50. – No. 7. – P. 2829-2836.
225. Steiner, P.A. Precision measurement of dipole moments and other spectral constants of normal and deuterated methyl fluoride and methyl cyanide [Text] / P.A. Steiner, W. Gordy // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1966. – Vol. 21. – No. 1-4. – P. 291-301.
226. Oonuki, T. Molecular Disaggregation Process of PTFE Using Sodium Chloride: A Study by Infrared Spectroscopy [Text] / T. Oonuki, T. Araki, T. Oka [et

al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2025. – Vol. 129. – No. 17. – P. 4249-4255.

227. Quarti, C. Ab initio calculation of the IR spectrum of PTFE: helical symmetry and defects [Text] / C. Quarti, A. Milani, C. Castiglioni // The Journal of Physical Chemistry B. – 2013. – Vol. 117. – No. 2. – P. 706-718.

228. Shen, J.T. M. Formation of metalF bonds during frictional sliding: Influence of water and applied load / [Text] / J.T. Shen, Y.T. Pei, J.T. De Hosson // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 368. – P. 427-434.

229. Jintang, G. Tribochemical effects in formation of polymer transfer film [Text] / G. Jintang // Wear. – 2000. – Vol. 245. – No. 1-2. – P. 100-106.

230. Onodera, T. Chemical reaction mechanism of polytetrafluoroethylene on aluminum surface under friction condition [Text] / T. Onodera, K. Kawasaki, T. Nakakawaji [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118. – No. 10. – P. 5390-5396.

231. Kakudo, H. Friction Characteristics of SUS440C/Si₃N₄ Lubricated by Polytetrafluoroethylene Under Cryogenic Environment [Text] / H. Kakudo, S. Takada, T. Hirayama // Journal of Tribology. – 2023. – Vol. 145. – No. 10. – P. 101702.

232. Машков, Ю.К. Трибофизика металлов и полимеров [Текст] / Ю.К. Машков. Омск: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Омский государственный технический университет", 2013. – 240 с.

233. Han, W. PVDF mediated fabrication of freestanding AlF₃ sub-microspheres: Facile and controllable synthesis of α , β and θ -AlF₃ [Text] / W. Han, H. Wang, B. Liu [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Vol. 240. – P. 122287.

234. König, R. Spectroscopic characterization of crystalline AlF₃ phases [Text] / R. König, G. Scholz, K. Scheurell [et al.] // Journal of fluorine chemistry. – 2010. – Vol. 131. – No. 1. – P. 91-97.

235. Stavrou, E. Equations of state of anhydrous AlF_3 and AlI_3 : Modeling of extreme condition halide chemistry [Text] / E. Stavrou, J.M. Zaug, S. Bastea [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 142. – No. 21.
236. Савкин, В.Г. Адгезия и перенос материала при трении полимеров [Текст] / В.Г. Савкин, В.А. Смуругов // *Трение и износ*. – 1983. – Т. 4. – №. 1. – С. 34-39.
237. Alonso, C. Preparation and characterization of different phases of aluminum trifluoride [Text] / C. Alonso, A. Morato, F. Medina [et al.] // *Chemistry of materials*. – 2000. – Vol. 12. – No. 4. – P. 1148-1155.
238. Аллаяров, С.Р. Влияние гамма-облучения на химический состав политрифторхлорэтилена и политетрафторэтилена [Текст] / С.Р. Аллаяров, Д.А. Диксон, Р.С. Аллаяров // *Химия высоких энергий*. – 2020. – Т. 54. – №. 4. – С. 310-315.
239. Quaranta, F. Ion-beam sputtering deposition of fluoropolymer thin films [Text] / F. Quaranta, A. Valentini, P. Favia [et al.] // *Applied physics letters*. – 1993. – Vol. 63. – No. 1. – P. 10-11.
240. Chastain, J. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy [Text] / J. Chastain, R.C. King Jr // *Perkin-Elmer Corporation*. – 1992. – Vol. 40. – No. 221. – P. 25.
241. Blanchet, T.A. XPS analysis of the effect of fillers on PTFE transfer film development in sliding contacts [Text] / T.A. Blanchet, F.E. Kennedy, D.T. Jayne // *Tribology transactions*. – 1993. – Vol. 36. – No. 4. – P. 535-544.
242. Ding, S.J. XPS characterization of the interface between low dielectric constant amorphous fluoropolymer film and evaporation-deposited aluminum [Text] / S.J. Ding, Q.Q. Zhang, D.W. Zhang [et al.] // *Applied surface science*. – 2001. – Vol. 178. – No. 1-4. – P. 140-148.
243. Kawamoto, Y. F1s XPS of fluoride glasses and related fluoride crystals [Text] / Y. Kawamoto, K. Ogura, M. Shojiya [et al.] // *Journal of fluorine chemistry*. – 1999. – Vol. 96. – No. 2. – P. 135-139.

244. Meng, Q. Influence of humidity on the tribological properties of PTFE/Al₂O₃ and PTFE/SiO₂ composites: An interpretation based on the tribocatalysis mechanism [Text] / Q. Meng, M. Shao, H. Su [et al.] // Tribology International. – 2026. – Vol. 219. – P. 111820.
245. Minami, M. Evaluation of tribological characteristics of PTFE composite transfer films in ultra-high vacuum [Text] / M. Minami, M. Suzuki, M. Nishimura // Tribology transactions. – 1993. – Vol. 36. – No. 1. – P. 95-103.
246. Paparazzo, E. XPS analysis of iron aluminum oxide systems [Text] / E. Paparazzo // Applied surface science. – 1986. – Vol. 25. – No. 1-2. – P. 1-12.
247. Орленко, Л.П. Физика взрыва [Текст] / Л.П. Орленко. – М.: Физматлит, 2002. – 656 с.
248. Jang, B.J. Direct Synthesis of Fluorinated Carbon Materials via a Solid-State Mechanochemical Reaction Between Graphite and PTFE [Text] / B.J. Jang, Q. Zhao, J.H Baek [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2023. – Vol. 33. – No. 47. – С. 2306426.
249. Ajeti, A.D. Computational investigation of the kinetic and thermodynamic parameters governing polytetrafluoroethylene chain shortening [Text] / A.D. Ajeti, S. Vyas // Chemosphere. – 2025. – Vol. 380. – P. 144403.
250. Тарасов, А.В. Взаимодействие фторполимера (сополимера тетрафторэтилена и винилиденфторида) с переходными металлами (Ta, Nb, Ti, W, Mo, Re) [Текст]: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / А.В. Тарасов. – Москва: ИОНХ РАН, 2010. – 23 с.
251. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник [Текст] / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. Л.: Химия, 1977. – 200 с.
252. Sun, W. Mechanochemical effect of filler surface functionality on fluoropolymer tribology [Text] / W. Sun, X. Liu, Q. Song [et al.] // Macromolecules. – 2021. – Vol. 54. – No. 13. – P. 6417-6429.
253. Onodera, T. Transfer-film formation mechanism of polytetrafluoroethylene: a computational chemistry approach [Text] / T. Onodera,

M. Park, K. Souma [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117. – No. 20. – P. 10464-10472.

254. Onodera, T. Effect of tribochemical reaction on transfer-film formation by poly (tetrafluoroethylene) [Text] / T. Onodera, K. Kawasaki, T. Nakakawaji [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118. – No. 22. – P. 11820-11826.

255. Yin, S. Tribology of PTFE in hydrogen atmosphere [Text] / S. Yin, A. Taylor, J.S.S. Wong // Tribology International. – 2025. – Vol. 204. – P. 110481.

256. Пат. 2699109 Российская Федерация, МПК C08J 5/16, C08L 27/18, C08K 3/22. Полимерный материал триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена, механоактивированных каолина и шпинеля магния [Текст] / Э.А.С. Лаукканен, П.Н. Тарасова, С.А. Слепцова [и др.]; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К.Аммосова» – № 2019109138; заявл. 29.03.2019; опубл. 03.09.2019.

УТВЕРЖДАЮ:
 Директор Арктического
 инновационного центра
 ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова»


 А.Р. ЖИРКОВ

« 4 » декабря 2024 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова» в лице сотрудников института естественных наук Н.Н. Лазаревой, А.А. Охлопковой, А.П. Васильева, Ю.В. Капитоновой, П.Н. Тарасовой, А. А. Дьяконова, Е. А. Капитонова, Н.П. Сивцевой-Гладкиной, А.А. Ушканова и АО «Сахатранснефтегаз» в лице главного инженера Линейно-производственного управления магистральных газопроводов Ксенофонтова П.В., произвели внедрение уплотнительных колец на основе композиции фторопласта марки Ф-4.

Работы выполнены по результатам НИОКР «Разработка уплотнительных колец на основе композиции фторопласта марки Ф-4» в соответствии с договором №455-10_23Д от 19.10.2023.

Для разработки были применены:

- композиции на основе фторопласта марки Ф-4 с содержанием углеродных волокон, модифицированными SiO₂, серпентинитом и каолином.

Установка опытных образцов уплотнительных колец для резьбового соединения на краны газового адсорбера была произведена 01.07.2024 г.

Ведущий научный сотрудник
 руководитель УНТЛ «Технологии
 полимерных нанокомпозитов» им.
 доцента С.А. Слепцовой, СВФУ


 Н.Н. Лазарева

Главный инженер Линейно-
 производственного управления
 магистральных газопроводов
 АО «Сахатранснефтегаз»


 П.В. Ксенофонтов



УТВЕРЖДАЮ
 Директор ООО «МИП Графен»

 Смагулова С.А.
 «20» декабря 2022 г.

УТВЕРЖДАЮ
 Ректор СВФУ

 Николаев А.Н.
 «20» декабря 2022 г.

АКТ


внедрения полимерных композиционных материалов

уплотнительного назначения на основе политетрафторэтилена


Мы, нижеподписавшиеся, представители ООО «МИП Графен» в лице директора Смагуловой Светланы Афанасьевны, ведущего инженера Винокурова Павла Васильевича с одной стороны и, представители лаборатории «Полимерные композиты для Севера» ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова», в лице ведущего научного сотрудника-руководителя лаборатории Спиридонова А.М., главного научного сотрудника Охлопковой А.А., ведущего научного сотрудника Лазаревой Н.Н., младшего научного сотрудника Тарасовой П.Н. с другой стороны, составили настоящий акт о внедрении в эксплуатацию изделия из разработанного сотрудниками лаборатории полимерного композиционного материала на основе политетрафторэтилена и каолинита, с повышенными деформационно-прочностными показателями, в качестве уплотнителя для редуктора газового баллона.


Основные результаты работы: изготовлены уплотнительные кольца для редуктора газового баллона, а также проведены опытные испытания полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и каолинита. Использование новых рецептур полимерных материалов позволило уменьшить затраты на замену и издержки на время простоя вследствие увеличения надежности.


От ООО «МИП Графен»
 директор Смагулова С.А.


 Ведущий инженер
 Винокуров П.В.

от СВФУ
 Ведущий научный сотрудник-
 руководитель лаборатории
 Спиридонов А.М.


 Главный научный сотрудник
 Охлопкова А.А.


 Ведущий научный сотрудник
 Лазарева Н.Н.


 Младший научный сотрудник
 Тарасова П.Н.