

Влияние модифицированного серицита на свойства и структуру политетрафторэтилена

А.П. Васильев*, А.А. Охлопкова, Т.С. Стручкова, А.Г. Алексеев

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

*gtvap@mail.ru

Аннотация. Приведены результаты исследования модифицирования политетрафторэтилена (ПТФЭ) минеральным силикатом (серицитом) и его влияние на физико-механические, триботехнические свойства и структурные параметры. При создании полимерного композиционного материала (ПКМ) использовали два способа: механическую и термическую активацию природного силиката перед смешением с полимером. ПТФЭ, наполненный термически активированным серицитом, характеризуется более высокими значениями физико-механических и триботехнических показателей по сравнению с композитами, содержащими механически активированный наполнитель. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что модифицирование ПТФЭ механически активированным серицитом приводит к увеличению степени кристалличности ПКМ, а использование термически активированного наполнителя сопровождается снижением кристалличности. Выявлена корреляционная зависимость между степенью кристалличности и средними размерами кристаллитов композитов в зависимости от содержания наполнителя. Методом ИК-спектроскопии установлено протекание трибохимических реакций при фрикционном контакте композитов с контртелом, способствующих формированию поверхностного слоя, локализуя сдвиговые деформации и защищая материал от изнашивания.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, серицит, структура, износостойкость, коэффициент трения.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер Госзадания [FSRG-2020-0017]).

Введение

В настоящее время одной из актуальных проблем материаловедения остается увеличение ресурса техники и технологического оборудования при эксплуатации в экстремальных климатических условиях арктической зоны России [1]. Наиболее подверженными механическим и климатическим воздействиям являются подвижные элементы техники и технологического оборудования, такие как герметизирующие уплотнения или клапаны, подшипники скольжения и узлы трения в целом [2, 3]. Узлы трения не только эксплуатируются в широком интервале температур, в том числе при низких температурах, но подвержены при этом воздействию агрессивных сред (масла, топливо и смазки). В связи с этим предпочтительными материалами для изготовления элементов узлов трения являются ПКМ, характеризующиеся стойкостью к большинству агрессивных сред, сохраняющие эластичность, прочность в широком интервале температур и обладающие высокими механическими и триботехническими характе-

ристиками. Среди полиолефиновых полимеров ПТФЭ отличается высокой химической инертностью к большинству агрессивных сред, работоспособностью в широком интервале рабочих температур (от -260 до $+260$ °C) и низким коэффициентом трения [4, 5]. Однако, ненаполненный ПТФЭ обладает низкой износостойкостью, что ограничивает его применение в узлах трения. В связи с этим повышение износостойкости исходного ПТФЭ – актуальная задача материаловедения. Одним из эффективных решений является модифицирование структуры ПТФЭ наполнителями различной химической природы, в том числе комбинированными, включающими как дисперсные, так и волокнистые компоненты [6, 7]. Природные минералы – вермикулит, каолин, бентонит, серпентинит – являются перспективными наполнителями для модифицирования ПТФЭ [8–10]. В последнее время использованию природных слоистых силикатов в качестве модификаторов полимеров посвящено достаточное количество работ, что связано с их неординарным

поведением в матрице. Анализ литературы показал, что слоистые силикаты обладают рядом неоспоримых преимуществ перед другими наполнителями: значительное улучшение механических и триботехнических свойств полимерной матрицы, возможность получения эксфолированных и интеркалированных нанокмпозитов, а также сравнительно легкая доступность и низкая стоимость.

Серицит представляет собой глинистый минерал, относящийся к филлосиликатным минералам (тип 2:1) со структурой и составом, схожим с мусковитом. Природный минерал серицит практически не набухает в воде, не имеет ионообменной способности, характеризуется высокой кислотостойкостью, огнестойкостью и электроизоляционными свойствами [11, 12]. Кроме того, серицит по сравнению с другими типами глини отличается высокими аспектным соотношением (более 1000), упругостью, экранированием и поглощением ультрафиолетового излучения [13]. Совокупность вышеперечисленных показателей обуславливает перспективность использования серицита в качестве наполнителя политетрафторэтилена.

Перед введением в полимер слоистые силикаты предварительно подготавливают, используя такие методы, как термическая и УЗ-обработка, механическая и кислотная активация, щелочная модификация [14, 15]. Как правило, химически модифицированные глины, содержащие на поверхности частиц поверхностно-активные вещества (ПАВ), не могут выдерживать высокую температуру переработки ПТФЭ 375 ± 5 °С. В связи с этим физические способы обработки минеральных силикатов являются наиболее оправданными. К перспективным способам обработки слоистых силикатов можно отнести технологию механо- и термической активации. В работах С.А. Слепцовой с соавторами [9, 16] показано, что введение в ПТФЭ природных слоистых силикатов с предварительной механической активацией (механоактивация) приводит к значительному улучшению триботехнических свойств материала. Это связывают с преобладающей ролью активированных силикатов при кристаллизации ПТФЭ, а также их участием в формировании износостойких вторичных структур на поверхности трения. В работах Liang Y. с соавторами [13, 17] показано, что термическая активация (термоактивация) серицита приводит к уширению межплоскостного расстояния, это обусловлено образованием дефектов в кристаллической ре-

шетке. Благодаря этому повышается совместимость наполнителя с полимерной матрицей, что приводит к существенному улучшению деформационно-прочностных свойств композита.

Цель работы – исследование влияния способов обработки (термоактивации и механоактивации) серицита на структуру и свойства ПТФЭ.

Объекты и методы исследования

Полимерной матрицей служил политетрафторэтилен (ПТФЭ) марки ПН-90 (ОАО «Галополлимер», Россия). Размер частиц 46–132 мкм, плотность 2,16 г/см³. В качестве наполнителя использовали природный минерал серицит (Ст) месторождения провинции Хэбэй, КНР. Серицит представляет собой порошок со средним размером частиц ~9,2 мкм с чешуйчатой формой частиц. Химическая формула серицита: $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

В данной работе серицит предварительно обрабатывали двумя способами: 1) термическую активацию (т/а) проводили в программируемой муфельной печи (ELSKLO, Чехия) при 800 °С в течение 1 ч, согласно работе [12]; 2) механическую активацию (м/а) проводили в планетарной мельнице Активатор-2S (Активатор, Россия), согласно работе [8]. Средний размер частиц серицита после термоактивации не изменился, после механической активации средний размер частиц составляет ~3,4 мкм. Массовая доля серицита в композитах составляла от 1 до 5 мас. %.

Образцы для исследования изготавливали стандартным способом: прессование при удельной нагрузке 50 МПа при комнатной температуре и спекание в программируемой муфельной печи SNOL 180/400 (SNOL, Литва) при 375 ± 5 °С.

Физико-механические характеристики ПТФЭ и ПКМ определяли согласно ГОСТ 11262-80 на универсальной испытательной машине Autograf AGS-J (Shimadzu, Япония). Плотность образцов измеряли согласно ГОСТ 15139-69. В качестве рабочей жидкости использовали дистиллированную воду.

Степень кристалличности ПТФЭ и ПКМ определяли методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на рентгеновском дифрактометре X'TRA (ThermoFisher, Швейцария) по соотношению площадей рефлексов, соответствующих аморфным и кристаллическим областям. Средние размеры кристаллитов определяли по уширению пиков дифракции согласно формуле Селякова–Шеррера ($k = 0,94$) [18]. ИК-спектры ПТФЭ и ПКМ полу-

чали на спектрометре с фурье-преобразованием Varian 7000 FT-IR (Varian, США).

Триботехнические характеристики исследовали на трибомашине UMT-3 (CETR, США) по схеме трения «палец–диск». Диаметр образцов $10,0 \pm 0,2$ мм, длина $20,0 \pm 1,0$ мм. Коэффициент трения ПТФЭ и ПКМ определяли, используя программу CETRDataViewer 2.19. Контртелло – стальная диск из стали 45 с твердостью 45–50 HRC, шероховатость $R_a = 0,06–0,08$ мкм. Нормальная нагрузка 160 Н, линейная скорость скольжения 0,2 м/с, время испытания 3 часа. Интенсивность изнашивания k рассчитывали по формуле

$$k = \frac{\Delta m}{\rho \cdot F_N \cdot d},$$

где F_N , Н, – нормальная нагрузка; d , м, – путь скольжения; Δm , г, – масса изношенного материала; ρ , г/мм³, – плотность образцов.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены результаты исследования физико-механических характеристик ПТФЭ и ПКМ в зависимости от массового содержания наполнителя и способа обработки серицита. Как видно из таблицы, введение термоактивированного серицита в ПТФЭ приводит к снижению прочности при растяжении на 15–20 % при сохранении эластичности на уровне исходного полимера. В случае введения механоактивированного серицита в ПТФЭ также зарегистрировано снижение прочности при растяжении на 15–45 % и увеличение эластичности на 13–15 % относительно исходного ПТФЭ.

Значение модуля упругости композитов имеет тенденцию к повышению независимо от способа обработки наполнителя. Максимальное значение модуля упругости зарегистрировано в композиции состава ПТФЭ+5 мас. % Ст (т/а), что на 24 % выше относительно исходного полимера. Видно, что модуль упругости композита состава ПТФЭ+5 мас. % Ст (м/а) также повысился на 20 % по сравнению с исходным ПТФЭ.

С целью изучения структурообразования ПТФЭ при введении серицита, обработанного двумя разными способами, и их влияния на свойства ПКМ провели исследование методом рентгеноструктурного анализа.

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы исходного ПТФЭ и ПКМ. Рентгеноструктурный анализ исходного ПТФЭ свидетельствует о наличии типичного кристаллического пика полимера при $2\theta \sim 18,1^\circ$ (см. рис. 1, а)

[18]. Кроме того, выявлены «чувствительные» пики исходного ПТФЭ в области $2\theta = 30–45^\circ$ ($31,6, 36,6, 37,1$ и $41,2^\circ$), которые зависят от температуры, т. е. относящиеся к фазовому переходу при температурах 19 и 30 °С при нормальном атмосферном давлении [19, 20].

Как видно из рис. 1, во всех исследованных композитах наблюдается интенсивный пик в области $2\theta \sim 18,1^\circ$, который связан с дальним упорядочением вдоль (100) плоскостей решетки в ПТФЭ. Известно, что этот пик не зависит от фазовых переходов в диапазоне температур 10–35 °С [19, 21].

Из рис. 1, в, г видно, что интенсивность пиков ПТФЭ, наполненного термоактивированным серицитом, в области $36,6, 37,1$ и $41,2^\circ$ снижается с увеличением содержания наполнителя по сравнению с исходной полимерной матрицей и с композитами, содержащими механоактивированный серицит. Аналогичное изменение интенсивности пиков по сравнению с исходным ПТФЭ в обозначенных областях наблюдается при температуре 35 °С, что объясняется переходом от фазы IV к высокотемпературной фазе полимера (фаза I) [21].

Во всех исследованных композитах выявлены новые пики в области $\sim 26,6^\circ$, относящиеся к наполнителю [17, 22]. Наиболее интенсивные пики наблюдаются в композитах с термоакти-

Таблица 1
Результаты физико-механических характеристик ПТФЭ и ПКМ

Table 1 Mechanical properties of PTFE and PCM			
Образец	σ_{pm} , МПа	ε_{pp} , %	E_p , МПа
Исходный ПТФЭ	20 ± 2	320 ± 20	444 ± 40
После термической активации (т/а)			
ПТФЭ+1 мас.% Ст	18 ± 2	341 ± 20	450 ± 40
ПТФЭ+3 мас.% Ст	17 ± 2	348 ± 20	462 ± 40
ПТФЭ+5 мас.% Ст	16 ± 2	349 ± 20	554 ± 40
После механической активации (м/а)			
ПТФЭ+1 мас.% Ст	17 ± 2	371 ± 20	481 ± 40
ПТФЭ+3 мас.% Ст	12 ± 1	365 ± 20	493 ± 40
ПТФЭ+5 мас.% Ст	11 ± 1	364 ± 20	533 ± 40

Примечание. σ_{pm} – прочность при растяжении; ε_{pp} – относительное удлинение при разрыве; E_p – модуль упругости при растяжении.

Note. σ_{pm} – strength at rupture; ε_{pp} – elongation at rupture; E_p – elastic modulus.

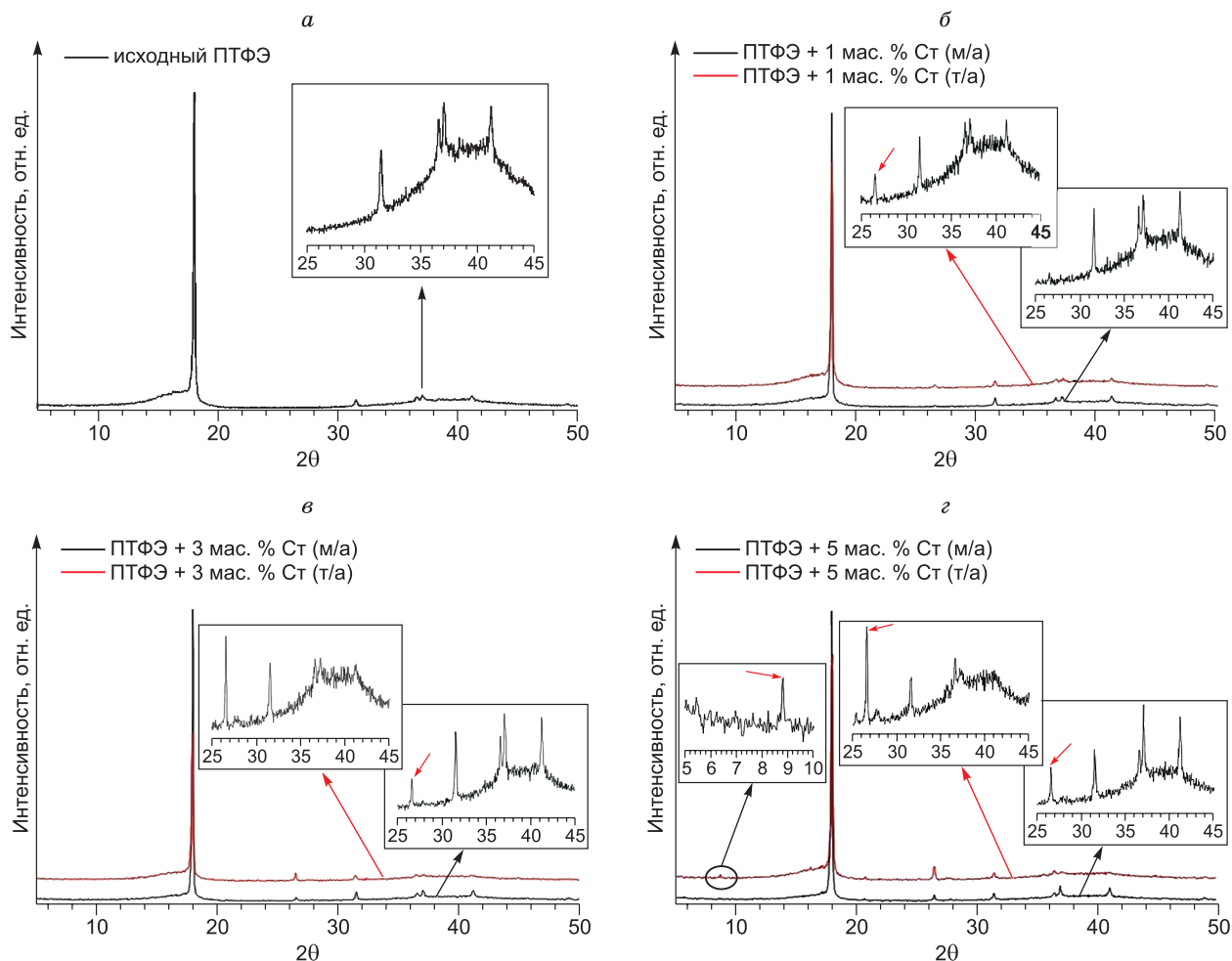


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы ПТФЭ и ПКМ: а – исходный ПТФЭ; б – ПТФЭ+1 мас.% Ст; в – ПТФЭ+3 мас.% Ст; г – ПТФЭ+5 мас.% Ст.

Fig. 1. X-ray diffraction of PTFE and PCM: а – initial PTFE; б – PTFE + 1 wt.% St; в – PTFE + 3 wt.% St; г – PTFE + 5 wt.% St.

вированным серицитом, что возможно, связано с сохранением размеров частиц. В составе ПТФЭ+5 мас.% Ст (т/а) выявлены характерные пики дифракции серицита в области $2\theta = \sim 8,7$ и $\sim 26,6^\circ$, что, вероятно, связано с агломерацией наполнителя в полимерной матрице [23]. Однако, из результатов физико-механических исследований видно, что ПКМ с термоактивированным серицитом имеет более высокую прочность по сравнению с ПТФЭ, наполненным механоактивированным серицитом.

В табл. 2 приведены результаты исследования рентгеноструктурного анализа и плотности ПТФЭ и ПКМ в зависимости от массового содержания наполнителя и способа обработки серицита. Из таблицы 2 видно, что изменение структурных параметров ПТФЭ зависит от мас-

сового содержания серицита и способа его обработки. Так, введение термоактивированного серицита при содержании 1–3 мас.% в ПТФЭ приводит к снижению степени кристалличности на 5–7 % относительно исходного полимера. При увеличении содержания наполнителя в ПТФЭ до 5 мас.% Ст (т/а) зарегистрировано некоторое повышение степени кристалличности. Подобное изменение степени кристалличности ПКМ согласуется с увеличением размеров кристаллитов от 59,86 до 66,76 нм.

Введение механоактивированного серицита в ПТФЭ приводит к повышению степени кристалличности ПКМ на 5–11 % и средних размеров кристаллитов на 18–22 % относительно исходного полимера (табл. 2). Подобное изменение структурных параметров ПКМ свидетельствует

о более высокой структурной активности механоактивированного серицита вследствие повышения дисперсности и более развитой активной поверхности частиц при механоактивации [24]. Возможно, введение термоактивированного серицита в ПТФЭ влечет измельчение надмолекулярной структуры ПКМ, что приводит к уменьшению размеров структурных параметров, приводящих к более высоким деформационно-прочностным характеристикам по сравнению с композитами состава ПТФЭ+Ст (м/а).

Как видно из табл. 2, плотность ПКМ монотонно повышается с увеличением содержания наполнителя, независимо от способа его обработки. Так, в полимерных композитах, содержащих серицит (т/а), значение плотности возрастает от 2,17 до 2,19 г/см³. В случае ПТФЭ, наполненного механоактивированным серицитом, значение плотности увеличивается от 2,18 до 2,23 г/см³. Следует отметить, что плотность ПКМ с механоактивированным серицитом во всем диапазоне концентраций наполнителя выше по сравнению с ПТФЭ+Ст(т/а), как и степень кристалличности.

На рис. 2 приведены результаты исследования триботехнических характеристик ПТФЭ и ПКМ в зависимости от массового содержания наполнителя и способа обработки серицита. В данной работе интенсивность изнашивания для исходного ПТФЭ составляла 302,6 мм³/(Н·м) и коэффициент трения ~0,22.

Износостойкость ПТФЭ+1 мас.% Ст(т/а) повысилась в 120 раз по сравнению с исходным полимером (см. рис. 2, а). При дальнейшем увеличении содержания термоактивированного се-

Таблица 2

Результаты степени кристалличности, средних размеров кристаллитов и плотности ПТФЭ и ПКМ

Table 2

Results of crystallinity, crystallite size and density of PTFE and PCM

Образец	α , %	d , нм	ρ , г/см ³
Исходный ПТФЭ	63 ± 2	63,45	2,17
После термической активации (т/а)			
ПТФЭ+1 мас.% Ст	56 ± 2	59,86	2,17
ПТФЭ+3 мас.% Ст	58 ± 2	60,46	2,18
ПТФЭ+5 мас.% Ст	65 ± 2	66,76	2,19
После механической активации (м/а)			
ПТФЭ+1 мас.% Ст	69 ± 2	71,75	2,18
ПТФЭ+3 мас.% Ст	74 ± 2	74,98	2,22
ПТФЭ+5 мас.% Ст	75 ± 2	76,20	2,23

Примечание. α – степень кристалличности РСА; d – средний размер кристаллитов; ρ – плотность.

Note. α – crystallinity (XRD); d – crystallite size; ρ – density.

рицита в ПКМ от 3 до 5 мас. % приводит к снижению интенсивности изнашивания в 840 раз относительно исходного ПТФЭ. Введение механоактивированного серицита в ПТФЭ приводит к повышению износостойкости в 85–510 раз при содержании 1–3 мас. % Ст м/а (см. рис. 1). Дальнейшее увеличение содержания Ст (м/а) от 3 до 5 мас. % в ПТФЭ сопровождается незначительным повышением интенсивности изнашивания на 14 % от минимального значения. Зарегистри-

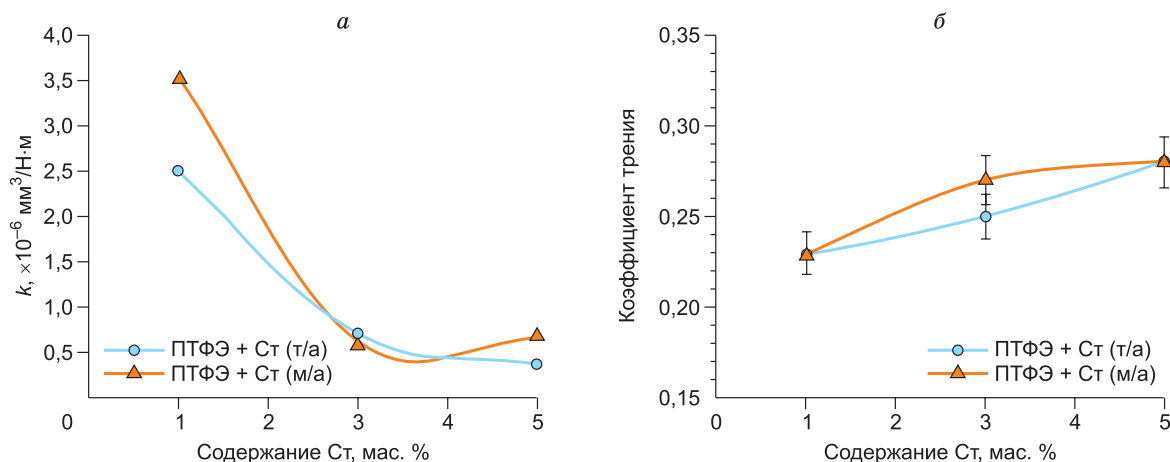


Рис. 2. Интенсивность изнашивания (а) и коэффициент трения (б) ПКМ.

Fig. 2. Results of wear rate (a) and friction coefficient (b) PCM.

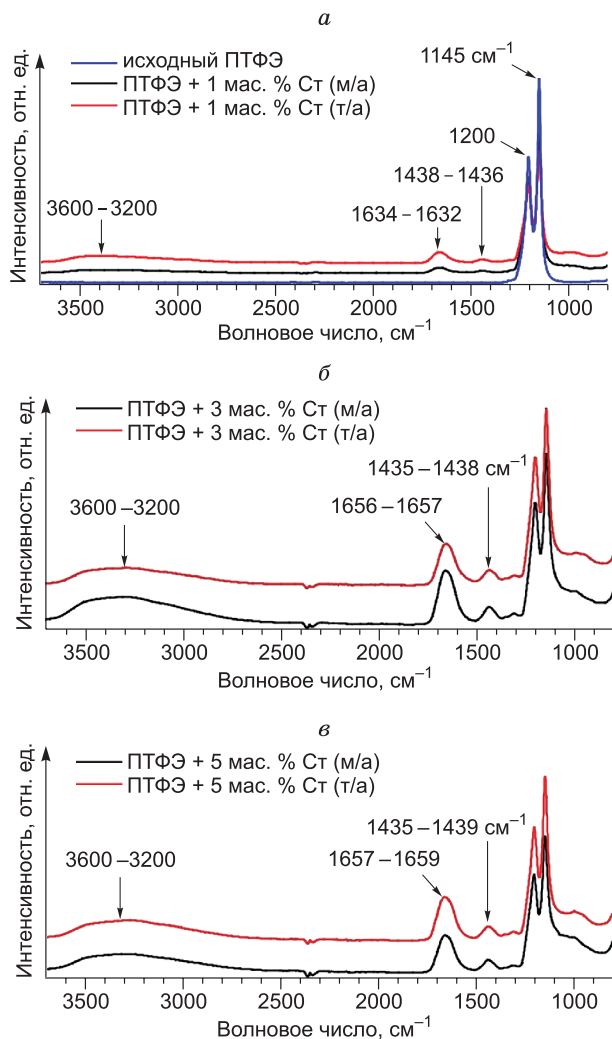


Рис. 3. ИК-спектры образцов после трения: а – исходный ПТФЭ, ПТФЭ+1 мас.% Ст; б – ПТФЭ+3 мас.% Ст; в – ПТФЭ+5 мас.% Ст.

Fig. 3. IR spectra of samples after friction: а – initial PTFE, PTFE + 1 wt.% St; б – PTFE + 3 wt.% St; в – PTFE + 5 wt.% St.

ровано незначительное повышение коэффициента трения во всех исследованных ПКМ от 0,23 до 0,28 с увеличением содержания наполнителя от 1 до 5 мас. %. Видно, что в целом по физико-механическим и триботехническим характеристикам наилучшими свойствами характеризуются ПКМ, содержащие термоактивированный серицит.

На рис. 3 приведены результаты ИК-спектроскопических исследований поверхностей трения ПТФЭ и ПКМ. В каждом исследованном ИК-спектре ПКМ выявлены основные пики в области ~ 1145 см^{-1} и ~ 1200 см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям CF_2 -связи [16].

Как видно из рис. 3, после трения ПКМ выявлены новые пики в областях 1439–1435 и 1657–1632 см^{-1} , которые относятся к карбоксилатным и карбонильным группам $-\text{COO}^-$, и широкие пики в области 3600–3200 см^{-1} , которые относятся к гидроксильным группам [9]. Эти пики свидетельствуют о протекании трибохимических реакций при фрикционном контакте [25]. Известно [26, 27], что в процессе трения карбоксилат-анионы вступают в химическое взаимодействие с металлами наполнителя, образуя комплексные соединения по донорно-акцепторному механизму, ингибирующие трибоокисление. Вследствие этого происходит образование прочной пленки переноса на контртеле и защитного слоя на поверхности трения ПКМ из продуктов трибо-распада ПТФЭ и частиц износа. Из рис. 3 видно, что ИК-спектры ПКМ после трения независимо от способа обработки (м/а и т/а) наполнителя практически идентичны при всех концентрациях наполнителя. Эти результаты позволяют предположить, что протекание трибохимических реакций во время фрикционного контакта практически не зависит от способа обработки наполнителя. Установлено, что триботехнические свойства ПКМ в большей степени зависят от состава и размеров частиц наполнителя.

Заключение

Таким образом, на основании результатов исследования можно сделать вывод, что предпочтительным способом обработки серицита является термическая активация. Показано, что прочность при растяжении композита, наполненного 5 мас. % Ст (т/а), выше на 45 % по сравнению с ПКМ состава ПТФЭ+5 мас.% Ст (м/а). Введение серицита с термоактивацией в ПТФЭ приводит к снижению степени кристалличности и уменьшению размеров кристаллитов, а в композитах, содержащих механоактивированный серицит, зафиксировано увеличение степени кристалличности и размеров кристаллитов. Износостойкость ПКМ с термоактивированным серицитом повысилась в 120–840 раз относительно исходного ПТФЭ. В ПКМ, содержащем механоактивированный серицит, износостойкость возросла в 85–510 раз относительно исходного полимера. Методом ИК-спектроскопии ПКМ после трения выявлены новые пики, свидетельствующие о протекании трибохимических реакций. Таким образом, показан эффективный способ модифицирования ПТФЭ природным силикатом серицитом,

способствующим созданию триботехнических материалов с повышенными износостойкостью, модулем упругости, эластичностью. Деформационно-прочностные характеристики ПКМ находятся в пределах, необходимых для герметизирующих материалов.

Литература

1. Buznik V.M., Kablov E.N. Arctic materials science: current state and prospects // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2017. V. 87, No. 5. P. 397–408. DOI: <https://doi.org/10.1134/S101933161705001X>.
2. Friedrich K. Polymer composites for tribological applications // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. 2018. V. 1, No. 1. P. 3–39. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2018.05.001>.
3. Okhlopko A.A., Sleptsova S.A., Nikiforova P.G., Struchkova T.S., Okhlopko T.A., Ivanova Z.S. Main Directions for Research on the Development of Tribotechnical Composites Used in the Arctic Regions (Experience of North-Eastern Federal University in Yakutsk) // Inorganic Materials: Applied Research. 2019. V. 10, No. 6. P. 1441–1447. DOI: <https://doi.org/10.1134/S2075113319060157>.
4. Jia Z., Yang Y.L., Chen J.J., Yu X.J. Influence of serpentine content on tribological behaviors of PTFE/serpentine composite under dry sliding condition // Wear. 2010. V. 268, No. 7–8. P. 996–1001. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.12.009>.
5. Tan B., Stephens L.S. Evaluation of viscoelastic characteristics of PTFE-Based materials // Tribology International. 2019. V. 140. P. 105870. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.105870>.
6. Krick B.A., Pitenis A.A., Harris K.L. et al. Ultralow wear fluoropolymer composites: nanoscale functionality from microscale fillers // Tribology International. 2016. V. 95. P. 245–255. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.10.002>.
7. Машков Ю.К., Кургузова О.А., Рубан А.С. Разработка и исследование износостойких полимерных нанокомпозитов // Вестник СибАДИ. 2018. Т. 15, № 1 (59). С. 36–44.
8. Лазарева Н.Н., Слепцова С.А., Капитонова Ю.В., Охлопкова А.А., Москвитина Л.В. Разработка полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и природной глины // Перспективные материалы. 2017. № 12. С. 39–50.
9. Sleptsova S.A., Lazareva N.N., Fedoseeva V.I., Kapitonova Y.V., Okhlopko A.A. The Influence of Metal Cations of Mechanoactivated Bentonite on Tribochemical Processes in PTFE // Journal of Friction and Wear. 2018. V. 39, No. 6. P. 469–475. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068366618060120>.
10. Sleptsova S.A., Laukkanen S., Gladkina N.P., Fedoseeva V.I., Okhlopko A.A., Grigoryeva L.A. Effect of kaolinite on the properties and structure of PTFE // AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2018. V. 2053, No. 1. P. 040092. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5084530>.
11. Reddy D.H.K., Lee S.M., Kim J.O. A review on emerging applications of natural sericite and its composites // World Applied Sciences Journal. 2013. V. 27, No. 11. P. 1514–1523. DOI: <https://doi.org/10.5829/idosi.wasj.2013.27.11.1745>.
12. Liang Y., Ding H., Sun S., Chen Y. Microstructural Modification and Characterization of Sericite // Materials. 2017. V. 10, No. 10. P. 1182. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma10101182>.
13. Liang Y., Yang D., Yang T., Liang N., Ding H. The Stability of Intercalated Sericite by Cetyl Trimethylammonium Ion under Different Conditions and the Preparation of Sericite/Polymer Nanocomposites // Polymers. 2019. V. 11, No. 5. P. 900. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11050900>.
14. de Mayo González-Miranda F., Garzón E., Reca J., Pérez-Villarejo L., Martínez-Martínez S., Sánchez-Soto P. J. Thermal behaviour of sericite clays as precursors of mullite materials // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. V. 132, No. 2. P. 967–977. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7046-9>.
15. Kumar G., Tanvar H., Pratap Y., Dhawan N. Thermal and mechanical activation of sericite for recovery of potash values // Transactions of the Indian Institute of Metals. 2019. V. 72, No. 1. P. 17–25. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12666-018-1452-3>.
16. Sleptsova S.A., Okhlopko A.A., Kapitonova I.V., Lazareva N.N., Makarov M.M., Nikiforov L.A. Spectroscopic study of tribooxidation processes in modified PTFE // Journal of Friction and Wear. 2016. V. 37, No. 2. P. 129–135. DOI: <https://doi.org/10.3103/S106836661602015X>.
17. Liang Y., Jiang W., Ding H., Wang Y. The modification and characterization of thermal-treated sericite by fluorosilicate // Scientificreports. 2018. V. 8, No. 1. P. 14293. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32496-x>.
18. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. Метод. пособие для промышленных лабораторий. Л.: Химия, 1972. 96 с.
19. Fu T., Mo Z., Han P., Qi Y., Wu S., Chen D. Study on factors affecting room temperature transition of polytetrafluoroethylene // Chin. J. Polym. Sci. 1986. V. 4, No. 2. P. 170–179.
20. Brown E.N., Rae P.J., Dattelbaum D.M., Clausen B., Brown D.W. In-situ measurement of crystalline lattice strains in polytetrafluoroethylene // Experimental mechanics. 2008. V. 48, No. 1. P. 119–131. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11340-007-9075-3>.
21. Marega C., Marigo A., Causin V., Kapeliouchko V., Di Nicolò E., Sanguineti A. Relationship between the Size of the Latex Beads and the Solid–Solid Phase Transitions in Emulsion Polymerized Poly (tetrafluoroethylene) // Macromolecules. 2004. V. 37, No. 15. P. 5630–5637. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma049238o>.
22. Thanhminglana, Tiwari D., Lee S.M. Hybrid materials in the remediation of arsenic contaminated waters: a physico-chemical study // Desalination and Water Treatment. 2016. V. 57, No. 5. P. 1995–2005. DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.979241>.

23. Yan S. et al. Thermal, mechanical, and tribological properties of sodium-montmorillonite-nanoparticle-reinforced polyethersulfone and polytetrafluoroethylene ternary composites // *Friction*. 2020. P. 1–18. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40544-019-0343-x>.

24. Кропотин О.В., Машков Ю.К., Егорова В.А., Кургузова О.А. Влияние углеродных модификаторов на структуру и износостойкость полимерных нанокомпозитов на основе политетрафторэтилена // *Журнал технической физики*. 2014. Т. 84, № 5. С. 66.

25. Harris K.L., Pitenis A.A., Sawyer W.G., Krick B.A., Blackman G.S., Kasprzak D.J., Junk C.P. PTFE tribology and the role of mechanochemistry in the development of

protective surface films // *Macromolecules*. 2015. V. 48, No. 11. P. 3739–3745. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00452>.

26. Onodera T., Kawasaki K., Nakakawaji T., Higuchi Y., Ozawa N., Kurihara K., Kubo M. Effect of tribochemical reaction on transfer-film formation by poly(tetrafluoroethylene) // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014. V. 118, No. 22. P. 11820–11826. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp503331e>.

27. Bhargava S., Makowiec M.E., Blanchet T.A. Wear reduction mechanisms within highly wear-resistant graphene-and other carbon-filled PTFE nanocomposites // *Wear*. 2020. V. 444. P. 203163. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.203163>.

Поступила в редакцию 09.05.2020

Принята к публикации 15.05.2020

Об авторах

ОХЛОПКОВА Айталиа Алексеевна, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, УНТЛ «Технологии полимерных нанокомпозитов», Институт естественных наук Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова (СВФУ), 677000, Якутск, ул. Белинского, 58, Россия, ORCID: 0000-0003-0691-7066, okhlopkova@yandex.ru;

ВАСИЛЬЕВ Андрей Петрович, ведущий инженер, Институт естественных наук Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова (СВФУ), 677000, Якутск, ул. Белинского, 58, Россия, ORCID: 0000-0001-7699-533X, gtvap@mail.ru;

СТРУЧКОВА Татьяна Семеновна, кандидат технических наук, доцент, Институт естественных наук Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова (СВФУ), 677000, Якутск, ул. Белинского, 58, Россия, ORCID: 0000-0002-6469-1491, sts_23@mail.ru;

АЛЕКСЕЕВ Алексей Гаврильевич, старший преподаватель, Институт естественных наук Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова (СВФУ), 677000, Якутск, ул. Белинского, 58, Россия, alexalekseev.z@gmail.com.

Информация для цитирования

Васильев А.П., Охлопкова А.А., Стручкова Т.С., Алексеев А.Г. Влияние модифицированного серицита на свойства и структуру политетрафторэтилена // *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. 2020. Т. 25, № 2. С. 147–156. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2020-25-2-12>

DOI 10.31242/2618-9712-2020-25-2-12

Influence of modified sericite on the properties and structure of polytetrafluoroethylene

A.P. Vasilev*, A.A. Okhlopkova, T.S. Struchkova, A.G. Alekseev

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

*gtvap@mail.ru

Abstract. This paper presents the results of the investigation of polytetrafluoroethylene (PTFE) modification with mineral silicate (sericite) and its effect on the physicomachanical, tribotechnical properties and structural parameters. Two methods were used to develop a polymer composite material (PCM): mechani-

cal and thermal activation of natural silicate before mixing with the polymer. It was shown that PTFE filled with thermally activated sericite is characterized by higher physicomechanical and tribotechnical parameters in comparison with the composites containing mechanically activated filler. By means of X-ray diffraction analysis, it was found that the modification of PTFE with mechanically activated sericite leads to an increase in the degree of crystallinity of PCM, and the use of thermally activated filler is accompanied by a decrease in crystallinity. A correlation between the degree of crystallinity and the average crystallite size of the composites was revealed, depending on the filler content. IR spectroscopy established the occurrence of tribochemical reactions during the frictional contact of the composites with the counterbody, contributing to the formation of a surface layer localizing shear deformations and protecting the material from wear.

Key words: polytetrafluoroethylene, sericite, structure, wear resistance, coefficient of friction.

Acknowledgements. This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (grant numbers [FSRG-2020-0017]).

References

1. Buznik V.M., Kablov E.N. Arctic materials science: current state and prospects // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2017. V. 87, No. 5. P. 397–408. DOI: <https://doi.org/10.1134/S101933161705001X>.
2. Friedrich K. Polymer composites for tribological applications // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. 2018. V. 1, No. 1. P. 3–39. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2018.05.001>.
3. Okhlopko A.A., Sleptsova S.A., Nikiforova P.G., Struchkova T.S., Okhlopko T.A., Ivanova Z.S. Main Directions for Research on the Development of Tribotechnical Composites Used in the Arctic Regions (Experience of North-Eastern Federal University in Yakutsk) // Inorganic Materials: Applied Research. 2019. V. 10, No. 6. P. 1441–1447. DOI: <https://doi.org/10.1134/S2075113319060157>.
4. Jia Z., Yang Y.L., Chen J.J., Yu X.J. Influence of serpentine content on tribological behaviors of PTFE/serpentine composite under dry sliding condition // Wear. 2010. V. 268, No. 7–8. P. 996–1001. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.12.009>.
5. Tan B., Stephens L.S. Evaluation of viscoelastic characteristics of PTFE-Based materials // Tribology International. 2019. V. 140. P. 105870. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.105870>.
6. Krick B.A., Pitenis A.A., Harris K.L. et al. Ultralow wear fluoropolymer composites: nanoscale functionality from microscale fillers // Tribology International. 2016. V. 95. P. 245–255. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.10.002>.
7. Mashkov Ju.K., Kurguzova O.A., Ruban A.S. Razrabotka i issledovanie iznosostojkih polimernyh nanokompozitov // Vestnik SibADI. 2018. V. 15, No. 1 (59). P. 36–44.
8. Lazareva N.N., Slepova S.A., Kapitonova Ju.V., Ohlopko A.A., Moskvitina L.V. Razrabotka polimernyh kompozitov na osnove politetrafluoretilena i prirodnoj gliny // Perspektivnye materialy. 2017. No. 12. P. 39–50.
9. Sleptsova S.A., Lazareva N.N., Fedoseeva V.I., Kapitonova Y.V., Okhlopko A.A. The Influence of Metal Cations of Mechanoactivated Bentonite on Tribochemical Processes in PTFE // Journal of Friction and Wear. 2018. V. 39, No. 6. P. 469–475. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068366618060120>.
10. Sleptsova S.A., Laukkanen S., Gladkina N.P., Fedoseeva V.I., Okhlopko A.A., Grigoryeva L.A. Effect of kaolinite on the properties and structure of PTFE // AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2018. V. 2053, No. 1. P. 040092. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5084530>.
11. Reddy D.H.K., Lee S.M., Kim J.O. A review on emerging applications of natural sericite and its composites // World Applied Sciences Journal. 2013. V. 27, No. 11. P. 1514–1523. DOI: [10.5829/idosi.wasj.2013.27.11.1745](https://doi.org/10.5829/idosi.wasj.2013.27.11.1745).
12. Liang Y., Ding H., Sun S., Chen Y. Microstructural Modification and Characterization of Sericite // Materials. 2017. V. 10, No. 10. P. 1182. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma10101182>.
13. Liang Y., Yang D., Yang T., Liang N., Ding H. The Stability of Intercalated Sericite by Cetyl Trimethylammonium Ion under Different Conditions and the Preparation of Sericite/Polymer Nanocomposites // Polymers. 2019. V. 11, No. 5. P. 900. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11050900>.
14. de Mayo González-Miranda F., Garzón E., Reca J., Pérez-Villarejo L., Martínez-Martínez S., Sánchez-Soto P. J. Thermal behaviour of sericite clays as precursors of mullite materials // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. V. 132, No. 2. P. 967–977. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7046-9>.
15. Kumar G., Tanvar H., Pratap Y., Dhawan N. Thermal and mechanical activation of sericite for recovery of potash values // Transactions of the Indian Institute of Metals. 2019. V. 72. No. 1. P. 17–25. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12666-018-1452-3>.
16. Sleptsova S.A., Okhlopko A.A., Kapitonova I.V., Lazareva N.N., Makarov M.M., Nikiforov L.A. Spectroscopic study of tribooxidation processes in modified PTFE // Journal of Friction and Wear. 2016. V. 37, No. 2. P. 129–135. DOI: <https://doi.org/10.3103/S106836661602015X>.
17. Liang Y., Jiang W., Ding H., Wang Y. The modification and characterization of thermal-treated sericite by fluoro-silicate // Scientific reports. 2018. V. 8. No. 1. P. 14293. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32496-x>.

18. Martynov M.A., Vylegzhanina K.A. Rentgenografiya polimerov. Metod. posobie dlja promyshlennyh laboratorij. L.: Himija, 1972. 96 p.
19. Fu T., Mo Z., Han P., Qi Y., Wu S., Chen D. Study on factors affecting room temperature transition of polytetrafluoroethylene // Chin. J. Polym. Sci. 1986. V. 4, No. 2. P. 170–179.
20. Brown E.N., Rae P.J., Dattelbaum D.M., Clausen B., Brown D.W. In-situ measurement of crystalline lattice strains in polytetrafluoroethylene // Experimental mechanics. 2008. V. 48, No. 1. P. 119–131. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11340-007-9075-3>.
21. Marega C., Marigo A., Causin V., Kapeliouchko V., Di Nicolò E., Sanguineti A. Relationship between the Size of the Latex Beads and the Solid–Solid Phase Transitions in Emulsion Polymerized Poly (tetrafluoroethylene) // Macromolecules. 2004. V. 37, No. 15. P. 5630–5637. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma049238o>.
22. Thanhmingliana, Tiwari D., Lee S.M. Hybrid materials in the remediation of arsenic contaminated waters: a physico-chemical study // Desalination and Water Treatment. 2016. V. 57, No. 5. P. 1995–2005. DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.979241>.
23. Yan S. et al. Thermal, mechanical, and tribological properties of sodium-montmorillonite-nanoparticle-reinforced polyethersulfone and polytetrafluoroethylene ternary composites // Friction. 2020. P. 1–18. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40544-019-0343-x>.
24. Kropotin O.V., Mashkov Ju.K., Egorova V.A., Kurguzova O.A. Vlijanie uglerodnyh modifikatorov na strukturu i iznosostojkost' polimernyh nanokompozitov na osnove politetraforjetilena // Zhurnal tehnicheckoj fiziki. 2014. V. 84, No. 5. P. 66.
25. Harris K.L., Pitenis A.A., Sawyer W.G., Krick B.A., Blackman G.S., Kasprzak D.J., Junk C.P. PTFE tribology and the role of mechanochemistry in the development of protective surface films // Macromolecules. 2015. V. 48, No. 11. P. 3739–3745. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00452>.
26. Onodera T., Kawasaki K., Nakakawaji T., Higuchi Y., Ozawa N., Kurihara K., Kubo M. Effect of tribochemical reaction on transfer-film formation by poly (tetrafluoroethylene) // The Journal of Physical Chemistry C. 2014. V. 118, No. 22. P. 11820–11826. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp503331e>.
27. Bhargava S., Makowiec M.E., Blanchet T.A. Wear reduction mechanisms within highly wear-resistant graphene-and other carbon-filled PTFE nanocomposites // Wear. 2020. V. 444. P. 203163. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.203163>.

About the authors

VASILEV Andrey Petrovich, leading engineer, Institute of Natural Sciences of the North-Eastern Federal University (NEFU), 677000, Yakutsk, 58 Belinsky str., Russia, ORCID: 0000-0001-7699-533X, gtvap@mail.ru;

OKHLOPKOVA Aitalina Alekseevna, doctor of technical sciences, professor, chief researcher at the Laboratory of Technologies of Polymer Nanocomposites, Institute of Natural Science of the North-Eastern Federal University (NEFU), 677000, Yakutsk, 58 Belinsky str., Russia, ORCID: 0000-0003-0691-7066, okhlopkova@yandex.ru;

STRUCHKOVA Tatiana Semenovna, candidate of technical sciences, associate professor of the Chemical Department, Institute of Natural Sciences of the North-Eastern Federal University (NEFU), 677000, Yakutsk, 58 Belinsky str., Russia, ORCID: 0000-0002-6469-1491, sts_23@mail.ru;

ALEKSEEV Aleksey Gavrilievich, senior lecturer at the Chemical Department, Institute of Natural Sciences of the North-Eastern Federal University (NEFU), 677000, Yakutsk, 58 Belinsky str., Russia, alexalekseev.z@gmail.com.

Citation

Vasilev A.P., Okhlopkova A.A., Struchkova T.S., Alexseev A.G. Influence of modified sericite on the properties and structure of polytetrafluoroethylene // Arctic and Subarctic Natural Resources. 2020. Vol. 25, No. 2. P. 147–156. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2020-25-2-12>