

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 678.073

<https://doi.org/10.31242/2618-9712-2022-27-4-618-630>

Влияние дисульфида молибдена и углеродных волокон на свойства и структуру полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена

А. П. Васильев[✉], Т. С. Стручкова, Н. Н. Лазарева, А. В. Никитина, А. Г. Алексеев

*Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова,
г. Якутск, Российская Федерация
[✉]gtvap@mail.ru*

Аннотация

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) представляют большой интерес из-за термической стабильности, высокой химической, коррозионной стойкости и отличных антифрикционных свойств. В работе приведены результаты исследования влияния углеродных волокон (УВ) совместно с дисульфидом молибдена (MoS_2) с ультразвуковой обработкой на физико-механические и трибо-технические свойства, а также на структуру ПТФЭ. Полимерные композиционные материалы получены по известной технологии переработки ПТФЭ: метод холодного прессования и спекания. Выявлено, что ультразвуковая обработка MoS_2 – более эффективный способ активации наполнителя по сравнению с механоактивацией. Результаты физико-механических исследований показали, что прочностные свойства при растяжении ПКМ остаются на уровне ненаполненного ПТФЭ, напряжение при сжатии увеличилось на 75 %, а твердость повысилась на 48 % по сравнению с исходным полимером. Структурными исследованиями показано достаточно равномерное распределение волокон в объеме полимера и изотропное армирование материала. Степень кристалличности ПКМ повысилась на 9–11 % относительно исходного полимера. Разработанные композиционные материалы характеризуются низкой скоростью массового изнашивания композитов и низким значением коэффициента трения. Микроскопическими исследованиями поверхности трения ПКМ выявлено, что УВ и MoS_2 локализуются на поверхности трения и защищают материал от изнашивания. Разработанные материалы могут быть предложены в качестве деталей в узлах трения, где ограничено применение смазочных масел или его использование недопустимо.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, полимерные композиционные материалы, углеродные волокна, дисульфид молибдена, структура, коэффициент трения

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ – НИР № FSRG–2020–0017. В исследовании использовано оборудование ЦКП СВФУ.

Для цитирования: Васильев А.П., Стручкова Т.С., Лазарева Н.Н., Никитина А.В., Алексеев А.Г. Влияние дисульфида молибдена и углеродных волокон на свойства и структуру полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена. *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. 2022;27(4):618–630. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2022-27-4-618-630>

Effect of molybdenum disulphide and carbon fibers on the properties and structure of polymer composite materials based on polytetrafluoroethylene

A. P. Vasilev[✉], T. S. Struchkova, N. N. Lazareva, A. V. Nikitina, A. G. Alekseev

*Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russian Federation
[✉]gtvap@mail.ru*

Abstract

Polymer composite materials (PCM) based on polytetrafluoroethylene (PTFE) are of great research interest due to their thermal stability, high chemical and corrosion resistance and excellent anti-friction properties. This paper pre-

sents the results of a study on the effect of carbon fibers (CF) along with molybdenum disulfide (MoS₂) with ultrasonic treatment on the mechanical and tribological properties, as well as on the structure of PTFE. Polymer composite materials were obtained according to the well-known technology for processing PTFE: the method of cold pressing and sintering. We found that ultrasonic treatment of MoS₂ is a more effective way to activate the filler compared to mechanical activation. Based on the results of physical and mechanical studies, we demonstrated that the tensile strength properties of PCM remained at the level of unfilled PTFE, the compressive stress increased by 75 %, and the hardness increased by 48 % compared to the original polymer. Structural studies have shown a fairly uniform distribution of fibers in the bulk of the polymer and isotropic reinforcement of the material. The degree of crystallinity of PCM increased by 9–11 % relative to the initial polymer. The developed composite materials are characterized by a low mass wear rate of composites by 1100 times and a low value of the friction coefficient. Microscopic studies of the friction surface of PCM revealed that hydrocarbons and MoS₂ are localized on the friction surface and protect the material from wear. The developed materials can be offered as parts in friction units, where the use of lubricating oils is limited or its use is unacceptable.

Keywords: polytetrafluoroethylene, carbon fibers, molybdenum disulfide, polymer composite materials, structure, coefficient of friction

Funding. This study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (grant number [FSRG-2020-0017]). We used the equipment of Shared core facilities of the NEFU.

For citation: Vasilev A.P., Struchkova T.S., Lazareva N.N., Nikitina A.V., Alekseev A.G. Effect of molybdenum disulphide and carbon fibers on the properties and structure of polymer composite materials based on polytetrafluoroethylene. *Arctic and Subarctic Natural Resources*. 2022;27(4):618–630. (In Russ.); <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2022-27-4-618-630>

Введение

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) и полимерные композиционные материалы (ПКМ) на его основе широко применяют в промышленности, что связано с уникальным комплексом эксплуатационных свойств матрицы: высокая температурная стабильность, низкий коэффициент трения и химическая стойкость в агрессивных средах [1]. В качестве наполнителей для ПТФЭ используют различные виды наполнителей: углеродные волокна, графит, стекловолокна, дисульфид молибдена, оксиды металлов и др. [2, 3]. Однако в ряде работ показано, что при введении наполнителей в ПТФЭ характерно существенное снижение прочностных характеристик с увеличением содержания наполнителя из-за отсутствия необходимого адгезионного сродства между неорганическим наполнителем и полимером [4, 5]. В связи с этим актуальными остаются исследования, направленные на получение ПКМ с улучшенным комплексом физико-механических и триботехнических характеристик.

Углеродные волокна (УВ) обладают высокой прочностью и модулем упругости, кроме того, волокна характеризуются термостойкостью и химической инертностью [6]. УВ являются армирующими материалами, придающими полимерной матрице высокую прочность и модуль упругости, а также улучшают износостойкость [7]. В композиционных материалах, усиленных УВ, физико-механические свойства сильно зависят от

межфазного взаимодействия на границе раздела фаз волокно–матрица. Обычно улучшения адгезии на границе волокно–полимер достигают предварительным аппретированием волокон различными органическими соединениями. Но многие органические соединения не подходят для модификации волокон, вводимых в ПТФЭ, так как не выдерживают температуру спекания полимера (360–380 °С). Оригинальный способ модифицирования углеродных волокон плазмохимической обработкой в среде фторсодержащих соединений разработан и исследован в [8]. Показано существенное улучшение механических и триботехнических свойств ПТФЭ, наполненного модифицированным УВ, по сравнению с ПКМ, содержащим волокна без модификации [9, 10].

Дисульфид молибдена (MoS₂), как и графит, является материалом со слоистой структурой, где каждый слой MoS₂ состоит из стопок S–Mo–S толщиной в три атома и отдельные двумерные (2D) слои связаны посредством ван-дер-ваальсового взаимодействия [11]. Слабые силы между прослойками дисульфида молибдена способствуют легкому скольжению по направлению приложенной нагрузки, что приводит к минимальному трению [12]. Благодаря этому MoS₂ применяется в качестве твердого смазочного материала, а также как антифрикционный наполнитель в полимерах. В ряде работ проведено исследование влияния MoS₂ на триботехнические

свойства ПТФЭ [13–15] и показана перспективность использования MoS_2 как наполнителя ПТФЭ, особенно при малом содержании (1 мас.%). Однако использование дисульфида молибдена как модифицирующей добавки в ПТФЭ-композитах с углеродным волокном при малых степенях наполнения рассмотрено в очень ограниченном количестве работ.

Целью работы является изучение влияния дисульфида молибдена с углеродными волокнами на свойства и структуру политетрафторэтилена.

Материалы и методы исследования

Полимерной матрицей служил ПТФЭ с размером частиц от 21 до 45 мкм и плотностью порошка примерно $\sim 2,16 \text{ г/см}^3$. Наполнители: дисульфид молибдена MoS_2 (производство Китай) представляет собой дисперсные чешуйчатые частицы со слоистой структурой и размером частиц $\sim 1 \text{ мкм}$; волокнистым наполнителем служили дискретные волокна марки «Белум» (Республика Беларусь) с диаметром волокна от 4,5 до 10,0 мкм и длиной от 50 до 500 мкм.

Образцы для исследования получали следующим образом: полимер с наполнителями смешивали в лопастном смесителе при комнатной температуре, затем смесь прессовали с удельной нагрузкой 50 МПа. Далее проводили спекание полученных заготовок в программируемой печи

SNOL 15/900 (Литва) при 375°C . Перед смешением MoS_2 предварительно активировали ультразвуковой обработкой (УЗ) в УЗ-диспергаторе ИЛ 100-6/4 (ИНЛАБ-Ультразвук, Россия), время воздействия 5 мин. Другим способом активации MoS_2 была механическая активация (МА) в планетарной мельнице «Активатор-2S» («Активатор», Россия), время воздействия МА составило 2 мин.

Физико-механические характеристики ПТФЭ и ПКМ исследовали по ГОСТ 11262–2017 (ISO 527-2:2012), прочность при сжатии – по ГОСТ 4651–2014 (ISO 604:2002) на испытательной машине Autograf AGS-J (Shimadzu, Япония). Испытания на трение и твердость ПТФЭ и ПКМ проводили на машине трения UMT-3 (CETR, США), где определяли скорость массового изнашивания, коэффициент трения (ГОСТ 11629–2017) и твердость методом вдавливания шарика (ГОСТ 4670–2015).

Рентгеновский порошковый дифрактометр ARL X'TRA «Thermo Scientific» (Швейцария), с рентгеновской трубкой с медным анодом ($\lambda\text{CuK}_\alpha = 0,154 \text{ нм}$) использовали для исследования структурных параметров исходного ПТФЭ и композитов на его основе. С помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-7800F (Jeol, Япония) исследовали надмолекулярную структуру ПТФЭ и ПКМ. Исследовали поверхность трения ПТФЭ и ПКМ на оптическом микроскопе Olympus BX-41 (Япония). Плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 15139–69.

Таблица 1

Механические и триботехнические свойства ПТФЭ и ПКМ

Table 1

Mechanical and tribological properties of PTFE and PCM

Образец Sample	σ_{PM} , МПа σ_{TS} , МПа	ε_{PP} , % ε_{EB} , %	I, мг/ч I, mg/h	f
Исходный ПТФЭ	$21 \pm 1,5$	358 ± 31	110,0	0,21
ПТФЭ/ MoS_2	$16 \pm 1,2$	361 ± 29	23,4	0,25
ПТФЭ/ MoS_2 (УЗ)	$19 \pm 1,4$	366 ± 27	16,7	0,22
ПТФЭ/ MoS_2 (МА)	$13 \pm 1,1$	260 ± 22	51,2	0,20

Примечание. УЗ – ультразвуковая обработка; МА – механоактивация; σ_{PM} – прочность при растяжении; ε_{PP} – относительное удлинение при разрыве; I – скорость массового изнашивания; f – коэффициент трения.

Note. UT – ultrasound treatment; MA – mechanical activation; σ_{TS} – tensile strength; ε_{EB} – elongation at break; I – mass wear rate; f – coefficient of friction.

Результаты и обсуждение

С целью определения эффективного способа активации дисперсного наполнителя были изготовлены составы композитов ПТФЭ+1 мас.% MoS_2 с механоактивацией и УЗ-обработкой, проводили испытания на растяжение и трение (табл. 1).

Как видно из табл. 1, значение прочности при растяжении ПКМ с исходным MoS_2 снизилось на 23 %. Относительное удлинение при разрыве композита остается на значениях исходного полимера. Наблюдается снижение прочности при растяжении на 38 % и относительного удлинения на 27 % у композита ПТФЭ/ MoS_2 (МА) по сравнению с ненаполненным полимером. В случае ПТФЭ/ MoS_2 (УЗ) механические свойства сохраняются на уровне полимерной матрицы. Наименьшее значение скорости массового изна-

шивания зафиксировано у композита с ультразвуковой обработкой наполнителя, что в 6,5 раза ниже исходного ПТФЭ. Значение коэффициента трения композитов ПТФЭ/MoS₂ (УЗ) и ПТФЭ/MoS₂ (МА) сохраняется на уровне ненаполненного полимера. В случае ПТФЭ/MoS₂ без активации коэффициент трения выше на ~19 % относительно других композитов и исходного ПТФЭ.

Подобное изменение механических свойств ПКМ можно объяснить тем, что при ультразвуковом воздействии MoS₂ происходит разрушение агломератов частиц, благодаря этому наполнитель равномерно распределяется в полимерной матрице. В случае композита без предварительной обработки наполнителя ПТФЭ/MoS₂ и ПТФЭ/MoS₂

(МА) возможно присутствие агломератов наполнителя при введении в полимер, что в дальнейшем отрицательно влияет на деформационно-прочностные и антифрикционные свойства ПКМ.

Исходя из полученных результатов, для дальнейших исследований был выбран состав композита ПТФЭ+1 мас.% MoS₂ с УЗ-обработкой, к которому добавили углеродные волокна в количестве от 1 до 10 мас.%, результаты исследования физико-механических свойств представлены на рис. 1.

Из рис. 1, а видно, что независимо от содержания УВ+MoS₂ значение прочности при растяжении ПКМ не изменяется по сравнению с исходным ПТФЭ. Однако, показатель относитель-

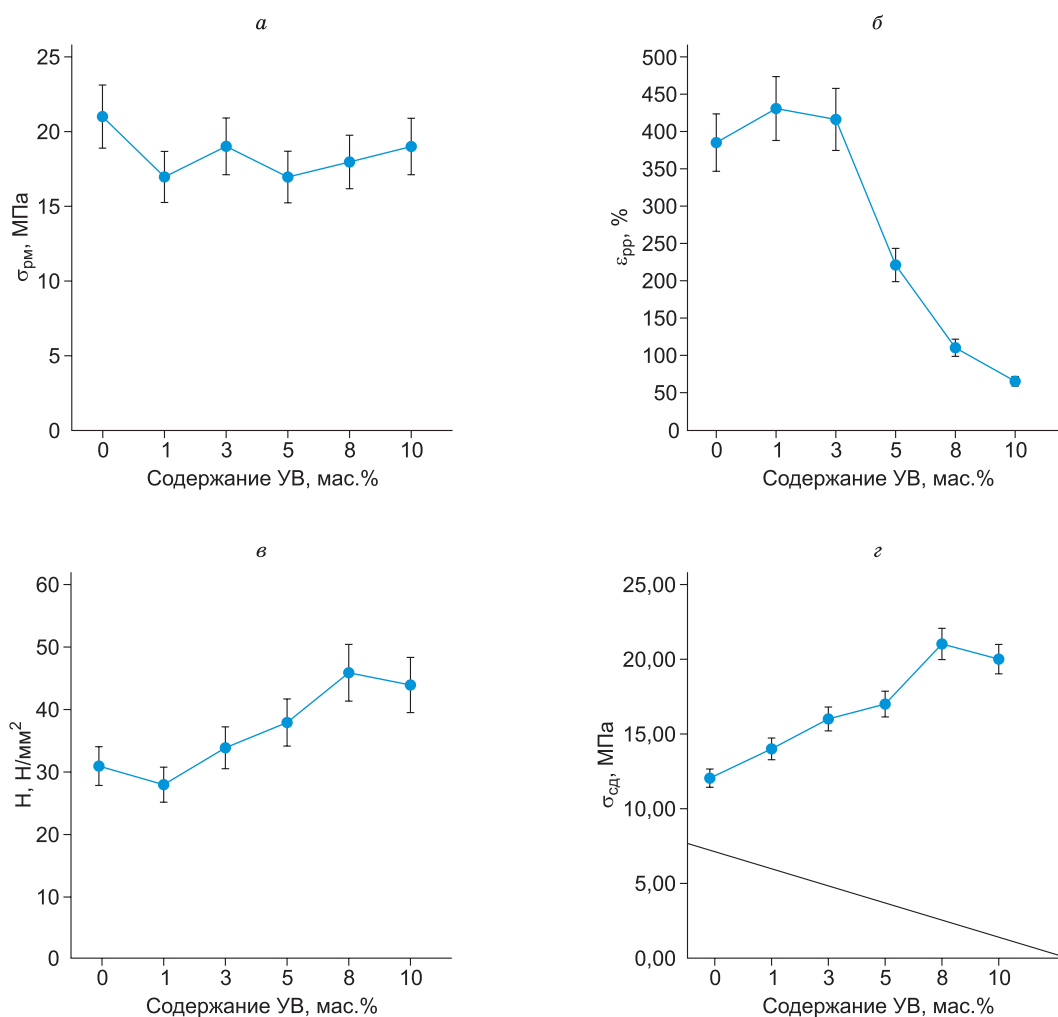


Рис. 1. Зависимость физико-механических свойств ПТФЭ и ПКМ от содержания наполнителей (УВ+1 мас.% MoS₂): а – прочность при растяжении; б – относительное удлинение при разрыве; в – твердость при вдавливании индентора; г – напряжение при сжатии при установленной относительной деформации (10, %).

Fig. 1. Dependence of the mechanical properties of PTFE and PCM on the content of fillers (CF+1 wt.%MoS₂): (а) tensile strength; (б) elongation at break; (в) hardness; (г) compressive stress at a specified relative strain (10, %).

ного удлинения при разрыве ПКМ снижается при содержании 5–10 мас.% УВ. Резкое уменьшение относительного удлинения при разрыве с увеличением содержания наполнителя свидетельствует об образовании дефектов в полимере, что снижает способность к пластической деформации [5]. С повышением содержания УВ увеличивается прочность при сжатии ПКМ. Наибольшее значение прочности при сжатии зафиксировано в ПТФЭ+8 мас.% УВ+MoS₂, что на 75 % выше ненаполненного ПТФЭ. Показатель твердости ПКМ повысился на 35–48 % по сравнению с исходным ПТФЭ при содержании 8–10 мас.% УВ. Повышение твердости при вдавливании индентора и напряжения при сжатии разработанных материалов можно объяснить армирующим действием модифицированных УВ [16].

Для объяснения подобных изменений свойств были проведены исследования влияния наполнителей (УВ+MoS₂) на надмолекулярную структуру исходного ПТФЭ и композитов в зависимости от содержания волокон методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 2).

Надмолекулярная структура исходного ПТФЭ (рис. 2, а) имеет характерную ламеллярную структуру, типичную для полимерной матрицы [17]. В ПКМ с содержанием наполнителей УВ+MoS₂ происходит изменение надмолекулярной структуры от ламеллярной до сферолитоподобной. Видно, что УВ достаточно равномерно распределены в объеме композита (рис. 2, б–е). С увеличением массового содержания УВ в объеме ПКМ их становится больше, что коррелирует с повышением твердости и прочности при сжатии.

Твердый смазочный наполнитель MoS₂ также распределен достаточно равномерно в объеме материала; видимых признаков агломерации частиц в композитах не выявлено. Адгезионное взаимодействие УВ с плазмохимической модификацией поверхности к полимерной матрице достаточно сильная, в структуре граничной области не зарегистрированы дефекты [18].

Рентгеноструктурный анализ (РСА) применяется для изучения параметров кристаллической структуры в аморфно-кристаллических полимерах. Дифракционные кривые всех композиционных материалов, полученных методом РСА, приведены на рис. 3. На дифракционных кривых большой пик при угле дифракции ~18,0° и три небольших пика дифракции при 31,7°, 36,9°

и 41,4° относятся к ПТФЭ [19]. Кроме того, в композитах выявлен новый пик в области 2θ ~ 14°, который относится к дисульфиду молибдена [20].

На рис. 4 приведены результаты исследования плотности композитов, полученных методом гидростатического взвешивания, степени кристалличности композитов методом РСА и средних размеров кристаллитов, рассчитанных по методу Шеррера, ПТФЭ и ПКМ в зависимости от содержания УВ+1 мас.% MoS₂.

Из рис. 4, а видно, что плотность ПКМ монотонно снижается с увеличением содержания волокон от 1 до 10 мас.%. Наименьшее значение плотности зафиксировано у ПТФЭ+10 мас.% УВ+1 мас.% MoS₂ – на 6 % ниже плотности полимерной матрицы. Изменение значений плотности ПКМ в зависимости от содержания волокон связано с низкой плотностью УВ (~1,45 г/см³) и разрыхлением надмолекулярной структуры композита (см. рис. 2), похожие результаты ранее обсуждались в [21].

Как видно из рис. 4, б, степень кристалличности всех композитов повысилась на 9–11 % относительно ненаполненного полимера. В ранее проведенной работе [21] было показано, что степень кристалличности ПКМ зависит от содержания волокон и возрастает с увеличением их содержания, чего не наблюдается в данной работе. Поэтому для объяснения подобного изменения степени кристалличности был исследован композит ПТФЭ/MoS₂ (УЗ), где α составляет 56 %, что на 5 % ниже исходного ПТФЭ. В то же время средние размеры кристаллитов уменьшаются с увеличением содержания волокон. Возможно, частицы MoS₂ подавляют процессы кристаллизации, из-за этого степень кристалличности композитов сохраняется на одном уровне и не зависит от содержания волокон, а повышение физико-механических характеристик связано, по видимому, с эффектом упрочнения матрицы модифицированными волокнами.

На рис. 5 приведены результаты исследования скорости массового изнашивания и величин коэффициента трения исходного ПТФЭ и композитов в зависимости от содержания наполнителей (УВ+MoS₂).

Как видно из рис. 5, а, износостойкость композитов резко увеличивается по сравнению с исходным полимером. С увеличением содержания УВ наблюдается монотонное снижение скорости

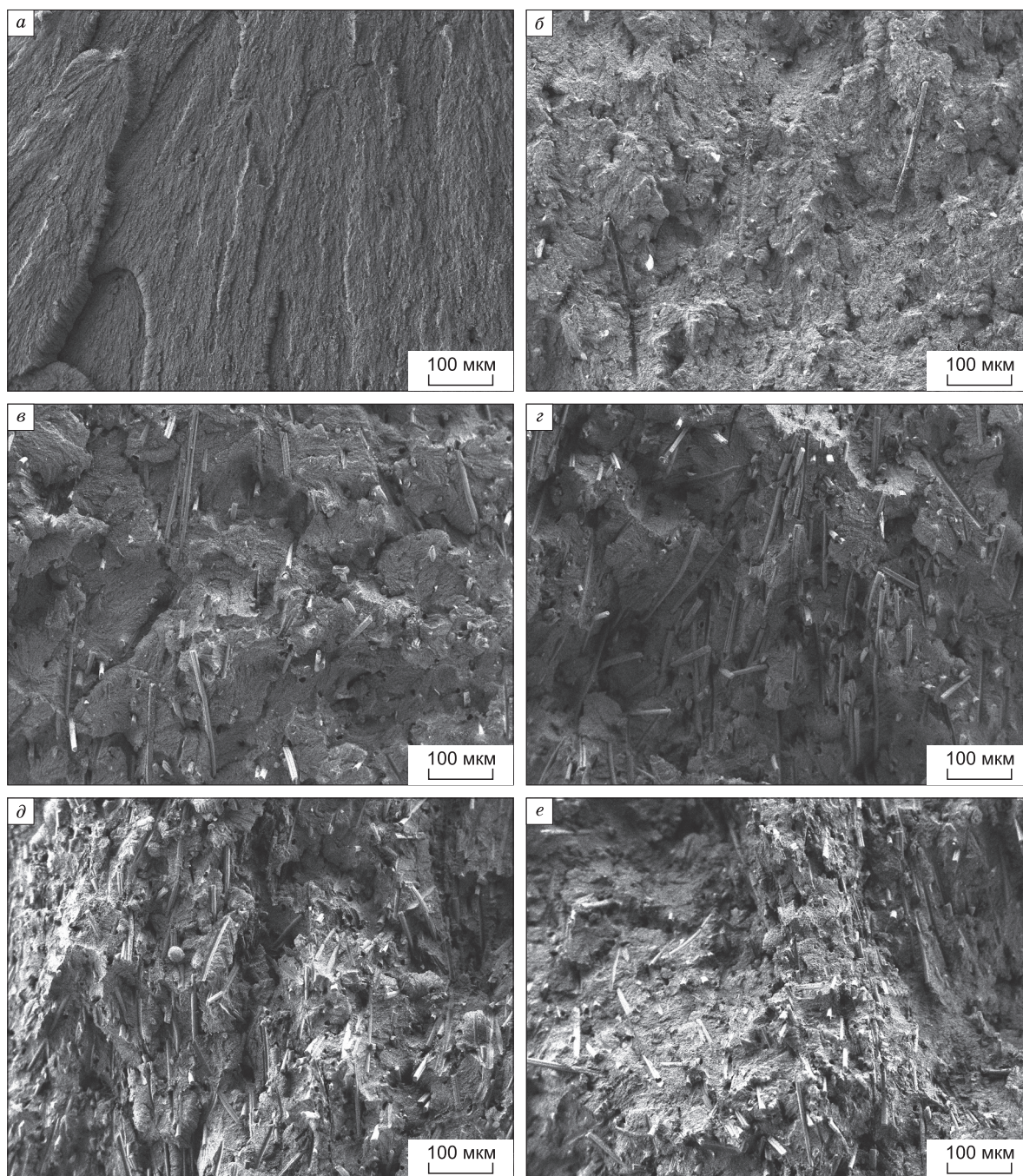


Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов ПТФЭ и ПКМ: а – исходный ПТФЭ; б – 1 мас.% УВ+MoS₂; в – 3 мас.% УВ+MoS₂; г – 5 мас.% УВ+MoS₂; д – 8 мас.% УВ+MoS₂; е – 10 мас.% УВ+MoS₂.

Fig. 2. SEM-micrographs of PTFE and PCM samples: а) initial PTFE; б) 1 wt% CF+MoS₂; в) 3 wt.% CF+MoS₂; г) 5 wt.% CF+MoS₂; д) 8 wt% CF+MoS₂; е) 10 wt% CF+MoS₂.

массового изнашивания от 1 до 8 мас.%. Скорость массового изнашивания ПКМ снижается в 189–380 раз по сравнению с исходным ПТФЭ. Композит ПТФЭ+10 мас.% УВ+1 мас.% MoS₂ характеризуется максимальным снижением скорости массового изнашивания, что в 1100 раз

ниже исходного ПТФЭ и в 167 раз ниже по сравнению с композитом, содержащим только дисульфид молибдена с ультразвуковой обработкой (см. табл. 1).

В композитах с 1–3 мас.% УВ+1 мас.% MoS₂ значение коэффициента трения снизилось на

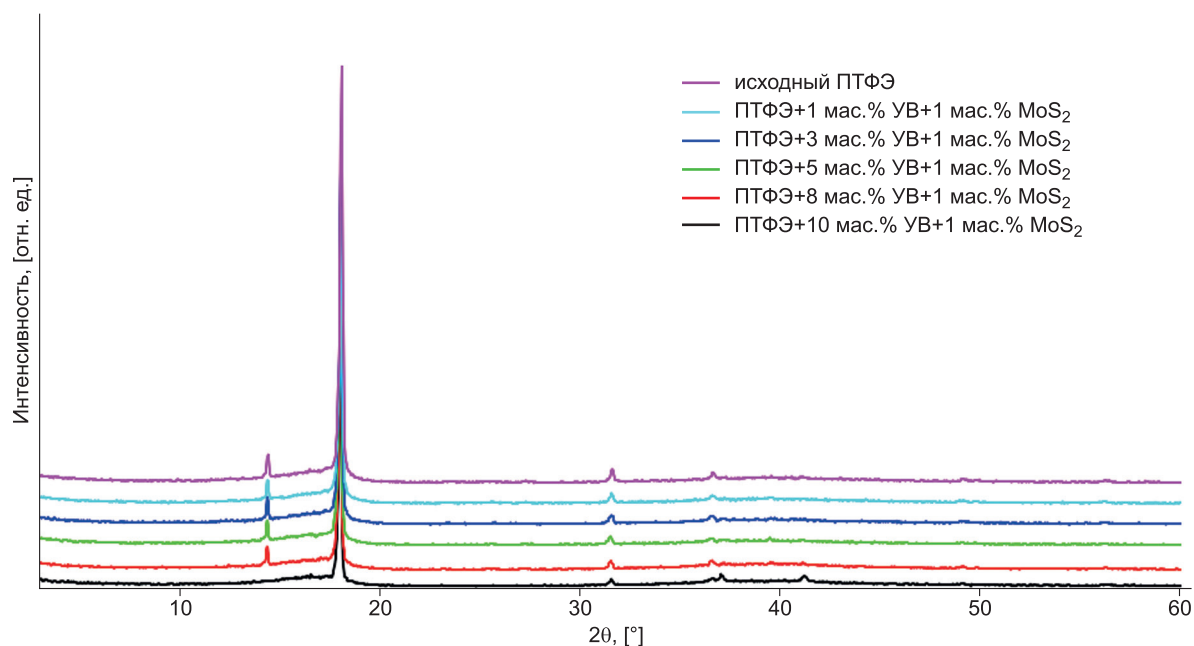


Рис. 3. Рентгеновские дифракционные кривые ПТФЭ и ПКМ.

Fig. 3. X-ray diffraction curves of PTFE and PCM.

14–24 % по сравнению с полимерной матрицей. В композитах при повышении волокнистого наполнителя от 5 до 10 мас.% приводит к повышению коэффициента трения до значений исходного ПТФЭ. Таким образом, разработанные материалы можно отнести к материалам антифрикционного назначения из-за высокой износостойкости и низкого коэффициента трения. Такие материалы можно предложить в качестве подшипников скольжения, втулок, направляющих лент и уплотнений в узлах трения, где ограничено или недопустимо применение смазочных масел.

На рис. 6 представлены результаты исследования поверхности трения ПТФЭ и композитов в зависимости от содержания наполнителей на оптическом микроскопе.

Как видно из рис. 6, а, на поверхности трения исходного ПТФЭ можно наблюдать следы царапин и пластического течения, это говорит о том, что доминирующим фактором изнашивания является процесс пластического течения в поверхностных слоях [22]. Такой механизм изнашивания исходного ПТФЭ согласуется с известными данными: поскольку полимер является достаточно мягким материалом, наличие неровностей на контртеле приводит к образованию и движению дислокаций, плотность которых увеличивается [23]. Соответственно, в процессе трения

в поверхностном слое полимера происходит зарождение и рост подповерхностных трещин, приводящих к образованию крупных пластинчатых продуктов износа. Таким образом, износостойкость исходного ПТФЭ очень низкая. На поверхности трения всех ПКМ наблюдаются углеродные волокна, которые хаотично ориентированы, как и в объеме композита (см. рис. 2), а частицы MoS_2 достаточно равномерно распределены между этими волокнами. Видно, что с увеличением концентрации волокон в ПТФЭ их на поверхности трения становится больше, что согласуется с результатами исследования скорости массового изнашивания. Следовательно, волокна и частицы MoS_2 , локализованные на поверхности трения, защищают материал от изнашивания. Так, твердые частицы наполнителя сдерживают зарождение и рост подповерхностных трещин, что приводит к повышению износостойкости композитов и уменьшению размеров продуктов износа. Кроме того, есть основания полагать, что частицы MoS_2 , имеющие чешуйчатую форму частиц и равномерно распределенные, препятствуют прямому контакту волокон с контртелом, что вносит вклад в улучшение антифрикционных свойств композитов [3]. Таким образом, выявленные на поверхности трения ПКМ частицы MoS_2 способствуют сохранению

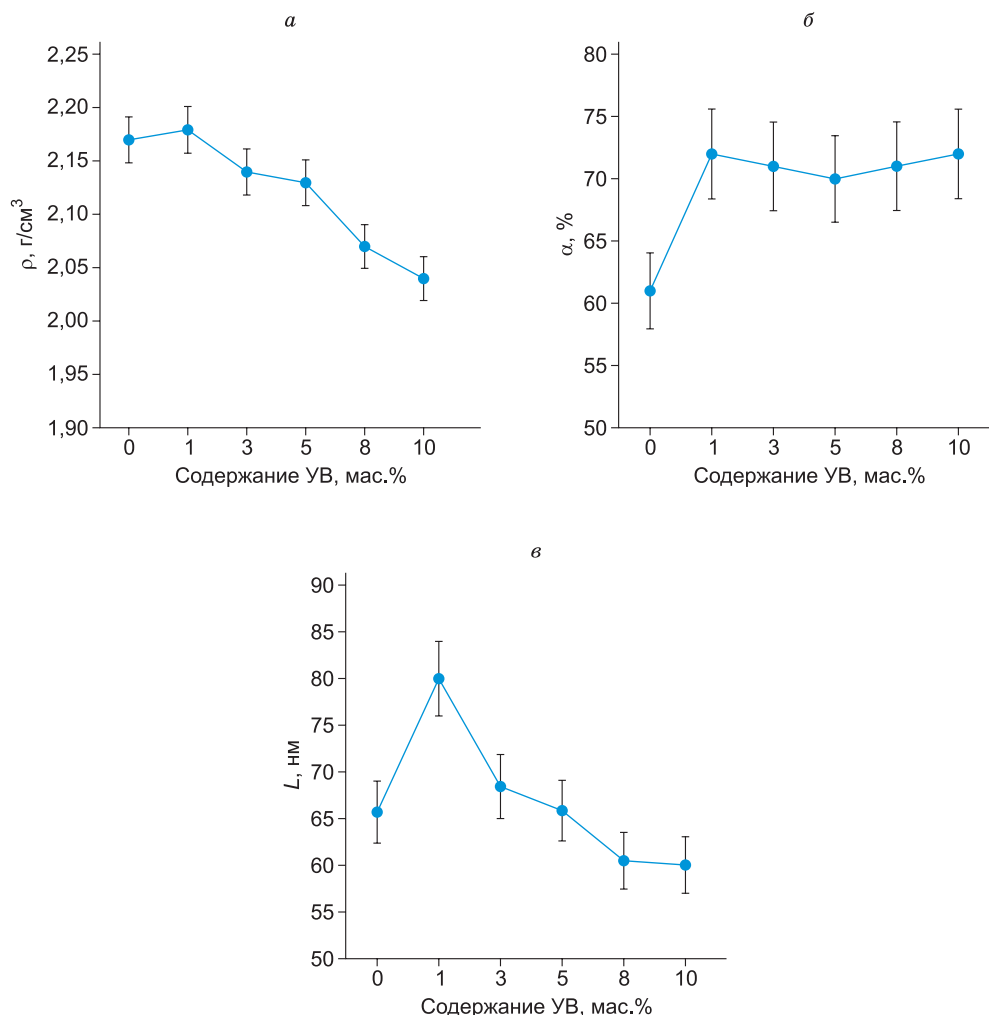


Рис. 4. Зависимость плотности (а), степени кристалличности (б) и средних размеров кристаллитов (в) ПТФЭ и ПКМ от содержания наполнителей (УВ+1 мас.% MoS₂).

Fig. 4. Dependence of density (а), degree of crystallinity (б) and average sizes of crystallites (в) of PTFE and PCM on content fillers (CF+1 wt.% MoS₂).

низкого коэффициента трения на уровне исходного ПТФЭ.

Сравнение триботехнических характеристик является сложной задачей из-за использования различных схем трения, режимов нагрузок и скоростей скольжения. Тем не менее можно провести сравнение, используя показатель – интенсивность изнашивания, показывающее отношение значения объемного износа к пути, на котором происходило это изнашивание.

В табл. 2 приведены результаты триботехнических свойств ПТФЭ, наполненного бинарными и многокомпонентными наполнителями, включая сравнение с результатами, полученными ранее. Для сравнения скорость массового изнаши-

вания переведена в интенсивность изнашивания по следующей 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/см³, – плотность образцов.

Из табл. 2 видно, что разработанный материал состава ПТФЭ+10 мас.% УВ+1 мас.% MoS₂ не уступает по износостойкости и коэффициенту трения зарубежным аналогам со стекловолокном и УВ. По сравнению с ПТФЭ+10 мас.% УВ износостойкость разработанного материала выше в 3,3 раза, а по сравнению с ПТФЭ+10 мас.% УВ+1 мас.% WS₂ – в 2 раза при сохранении

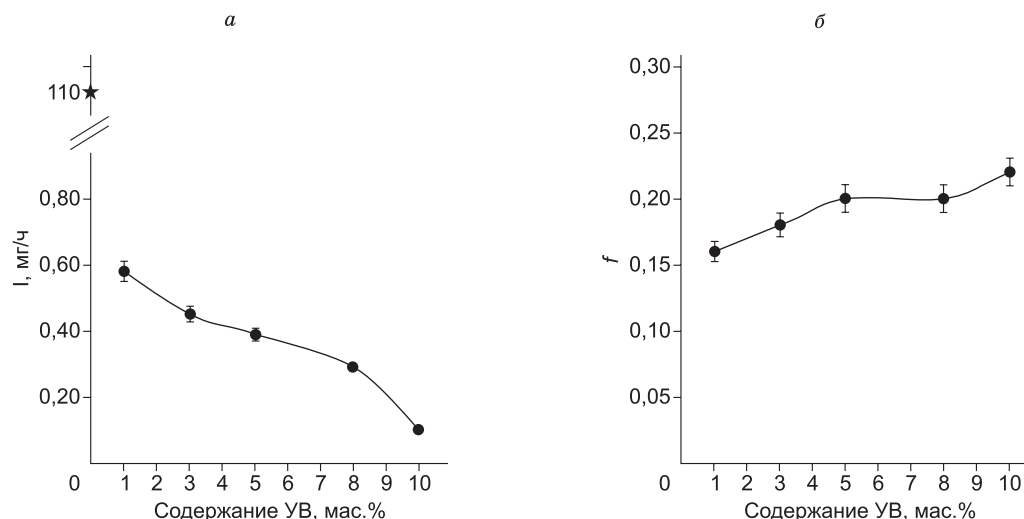


Рис. 5. Зависимость скорости массового изнашивания (*a*) и коэффициента трения (*б*) образцов ПТФЭ и композитов от содержания наполнителей (УВ+1 мас.% MoS₂)

Fig. 5. Dependence of the mass wear rate (*a*) and friction coefficient (*б*) of samples of PTFE and polymer composites on the content of fillers (CF + 1 wt.% MoS₂)

низкого коэффициента трения. Кроме того, разработанный материал по интенсивности изнашивания показывает лучшие результаты по сравнению с высоконаполненными материала-

ми. Таким образом, разработанные композиционные материалы могут быть использованы в узлах трения без использования смазочных материалов.

Таблица 2

Интенсивность изнашивания и коэффициент трения композитов на основе ПТФЭ

Table 2

Wear rate and friction coefficient of PTFE-based composites

Образец Sample	Схема трения Contact Type	$k, \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ $k, \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$	f	Источник References
ПТФЭ+10 мас.% УВ+1 мас.% MoS ₂	Палец-диск Pin-On-Disk	0,36	0,22	Данная работа Present work
ПТФЭ+СВ+MoS ₂ +талк	Вал – частичный вкладыш Block-On-Ring	5,0	0,18	[24]
ПТФЭ+12 мас.% УВ+3 мас.% MoS ₂	Вал – частичный вкладыш Block-On-Ring	–	~0,13	[25]
ПТФЭ+10 мас.% УВ+1 мас.% WS ₂	Палец-диск Pin-On-Disk	0,74	0,19	[26]
ПТФЭ+10 мас.% УВ	Палец-диск Pin-On-Disk	1,19	0,39	[26]
ПТФЭ+20 об.% УВ+5 об.% MoS ₂	Вал – частичный вкладыш Block-On-Ring	1,58	0,11	[27]
5 мас.% MoS ₂ +20 мас.% СВ ПТФЭ	Палец-диск Pin-On-Disk	~0,7	0,21	[28]

Примечание. *k* – интенсивность изнашивания; СВ – стекловолокно.

Note. *k* – wear rate; GF – glass fiber.

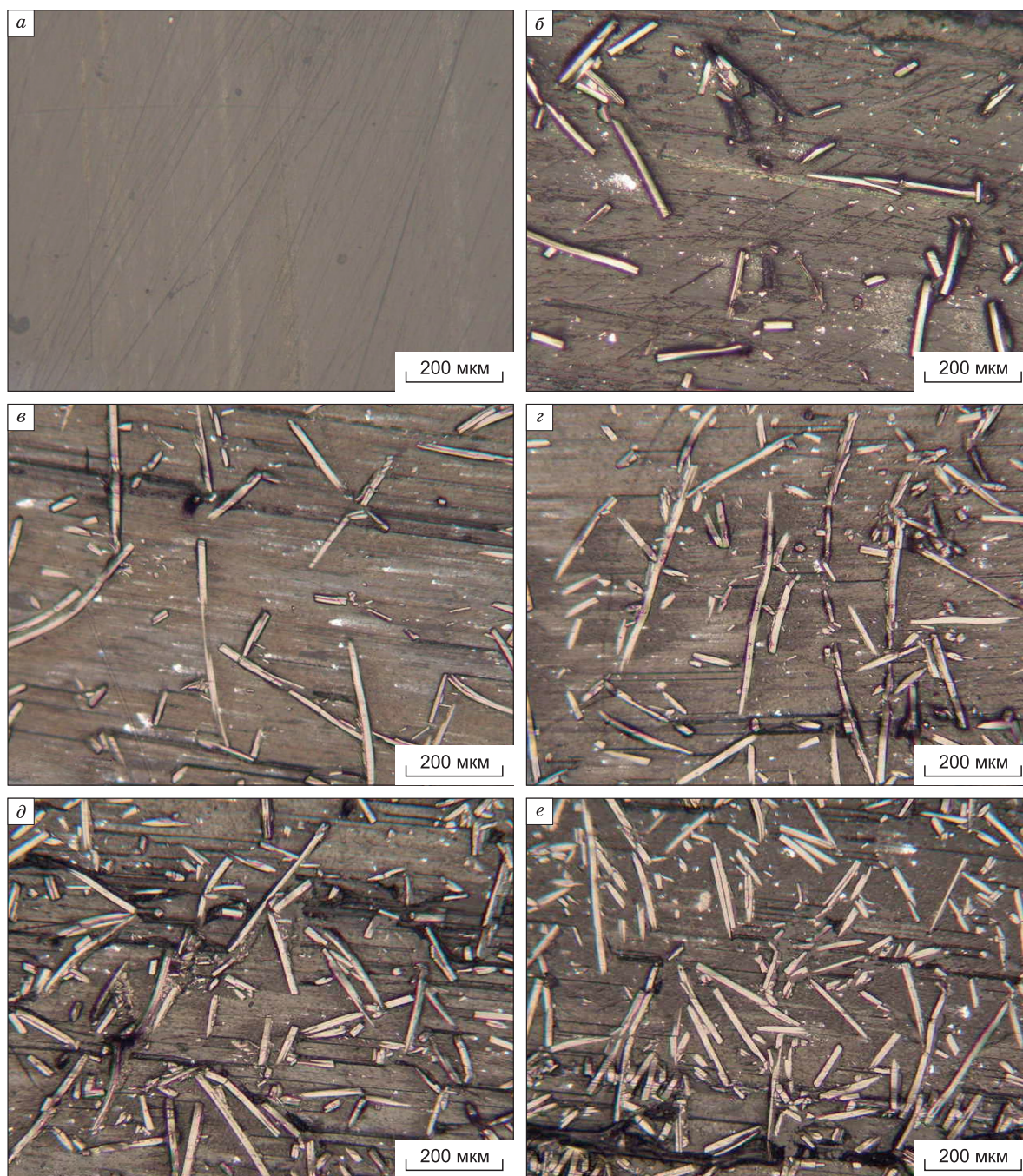


Рис. 6. Оптические изображения поверхностей трения образцов: а – исходный ПТФЭ; б – 1 мас.% УВ+MoS₂; в – 3 мас.% УВ+MoS₂; г – 5 мас.% УВ+MoS₂; д – 8 мас.% УВ+MoS₂; е – 10 мас.% УВ+MoS₂.

Fig. 6. Optical micrographs of the friction surface of samples: а) initial PTFE; б) 1 wt% CF+MoS₂; в) 3 wt.% CF+MoS₂; г) 5 wt.% CF+MoS₂; д) 8 wt% CF+MoS₂; е) 10 wt% CF+MoS₂.

Заклучение

В работе исследовано совместное влияние углеродных волокон с дисульфидом молибдена с ультразвуковой обработкой на свойства и структуру политетрафторэтилена. Введение УВ (1–

10 мас.%) с MoS₂ (1 мас.%) с УЗ-обработкой в ПТФЭ приводит к сохранению прочности при растяжении на значениях исходного полимера, при этом относительное удлинение при разрыве существенно снижается. Прочность при сжатии

повысилась на 75 %, а твердость – на 48 % по сравнению с ненаполненным ПТФЭ. Улучшение физико-механических свойств ПКМ обусловлено достаточно равномерным распределением введенных наполнителей в объеме матрицы и сильной адгезией между модифицированным волокном и полимерной матрицей. Структурные исследования ПКМ показали повышение степени кристалличности методом РСА на 9–11 %. Введение наполнителей в ПТФЭ приводит к снижению плотности и средних размеров кристаллитов с увеличением содержания наполнителей. Испытания на трение показали повышение износостойкости ПКМ в 189–1100 раз относительно исходного ПТФЭ при сохранении низкого коэффициента трения. Повышение износостойкости ПКМ обусловлено тем, что твердые частицы наполнителя сдерживают зарождение и рост подповерхностных трещин, и это приводит к повышению износостойкости композитов. Зарегистрированные на поверхности трения ПКМ частицы MoS_2 способствуют сохранению низкого коэффициента трения.

Разработанные материалы по своим триботехническим характеристикам не уступают, а в ряде случаев превосходят зарубежные аналоги и благодаря низкой скорости массового изнашивания и коэффициента трения могут быть применены в узлах трения с ограниченным использованием смазочных масел или при их отсутствии.

Список литературы / References

1. Theiler G., Hübner W., Gradt T., Klein P., Friedrich K. Friction and wear of PTFE composites at cryogenic temperatures. *Tribology International*. 2002;35(7):449–458. [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(02\)00035-X](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(02)00035-X)
2. Tanaka K., Kawakami S. Effect of various fillers on the friction and wear of polytetrafluoroethylene-based composites. *Wear*. 1982;79(2):221–234. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(82\)90170-3](https://doi.org/10.1016/0043-1648(82)90170-3)
3. Khedkar J., Negulescu I., Meletis E.I. Sliding wear behavior of PTFE composites. *Wear*. 2002;(252)5–6:361–369. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00859-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00859-6)
4. Zhang F., Zhang J., Zhu Y., Wang X., Jin Y. Microstructure and properties of polytetrafluoroethylene composites modified by carbon materials and aramid fibers. *Coatings*. 2020;10(11):1103. <https://doi.org/10.3390/coatings10111103>
5. Mazur K., Gądek-Moszczak A., Liber-Kneć A., Kuciel S. Mechanical behavior and morphological study of polytetrafluoroethylene (PTFE) composites under static and cyclic loading condition. *Materials*. 2021;14(7):1712. <https://doi.org/10.3390/ma14071712>
6. Bijwe J., Neje S., Indumathi J., Fahim M. Friction and wear performance evaluation of carbon fibre reinforced PTFE composite. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2002;21(13):1221–1240. <https://doi.org/10.1177/073168402128987743>
7. Friedrich K., Chang L., Hauptert F. *Current and future applications of polymer composites in the field of tribology*. London: Springer. 2011:129–167. https://doi.org/10.1007/978-0-85729-166-0_6
8. Shelestova V.A., Grakovich P.N., Zhandarov S.F. A fluoropolymer coating on carbon fibers improves their adhesive interaction with PTFE matrix. *Composite Interfaces*. 2011;18(5):419–440. <https://doi.org/10.1163/156855411X595834>
9. Grakovich P.N., Shelestova V.A., Shumskaja V.J., Shylko I.S., Gucev D.M., Bashlakova A.L., Celuev M. J. Influence of the type of carbon fiber filler on the physical-mechanical and tribological properties of PTFE composites. *Journal of Friction and Wear*. 2019;40(1):11–16. <https://doi.org/10.3103/S1068366619010069>
10. Shelestova V.A., Grakovich P.N., Shilko I.S., Brundukov A.S., Stratanovich V.A., Gutsev D.M., Ivanov L.F. The Tribotechnical properties of composites based on different grades of fluoroplastic-4 and carbon fibers. *Journal of Friction and Wear*. 2021;42(2):75–79. <https://doi.org/10.3103/S1068366621020094>
11. Song I., Park C., Choi H. C. Synthesis and properties of molybdenum disulphide: from bulk to atomic layers. *RSC Advances*. 2015;5(10):7495–7514. <https://doi.org/10.1039/C4RA11852A>
12. John M., Menezes P. L. Self-lubricating materials for extreme condition applications. *Materials*. 2021;14(19):5588. <https://doi.org/10.3390/ma14195588>
13. Yan F., Xue Q., Yang S. Debris formation process of PTFE and its composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 1996;61(7):1223–1229. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960815\)61:7<1223::AID-APP19>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960815)61:7<1223::AID-APP19>3.0.CO;2-Y)
14. Suzuki M., Prat P. Synergism of an MoS_2 sputtered film and a transfer film of a PTFE composite. *Wear*. 1999;225–229:995–1003. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00073-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00073-3)
15. Aderikha V.N., Krasnov A.P., Shapovalov V.A., Golub A.S. Peculiarities of tribological behavior of low-filled composites based on polytetrafluoroethylene (PTFE) and molybdenum disulfide. *Wear*. 2014;320:135–142. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.09.004>
16. Lv M., Wang L., Liu J., Kong F., Ling A., Wang T., Wang Q. Surface energy, hardness, and tribological properties of carbon-fiber/polytetrafluoroethylene composites modified by proton irradiation. *Tribology International*. 2019;132:237–243. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.12.028>
17. Люкшин Б.А. [и др.] *Дисперсно-наполненные полимерные композиты технического и медицинского назначения*. Новосибирск: Изд-во СО РАН; 2017. 311 с.

[Lyukshin B.A. *Dispersed-filled polymer composites for technical and medical purposes*. Novosibirsk: Publishing House SB RAS; 2017. 311p. (In Russ.)]

18. Shelestova V.A., Zhandarov S.F., Danchenko S.G., Grakovich P.N. Surface modification of carbon fiber by fluoropolymer in a low-temperature plasma. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2015;6(3):219–224. <https://doi.org/10.1134/S2075113315030107>

19. Zhang Y., Kou K., Pan C., Li Z., Ji T. Effect of tensile rates on thermal and mechanical properties of porous PTFE composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2019;136(44):48175. <https://doi.org/10.1002/app.48175>

20. Štengl V., Henych J., Slušná M., Ecorchard P. Ultrasound exfoliation of inorganic analogues of graphene. *Nanoscale Research Letters*. 2014;9(1):167. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-167>

21. Vasilev A.P., Struchkova T.S., Nikiforov L.A., Okhlopova A.A., Grakovich P.N., Shim E.L., Cho J.H. Mechanical and tribological properties of polytetrafluoroethylene composites with carbon fiber and layered silicate fillers. *Molecules*. 2019;24(2):224. <https://doi.org/10.3390/molecules24020224>

22. Zhao Y., Qi X., Ma J., Dong Y., Yang Y. Effects of polyimide/silica and polyimide/pores fillers on the morphology, thermal, mechanical, and tribological properties of polytetrafluoroethylene composites. *Polymer Composites*. 2019;40(9):3438–3452. <https://doi.org/10.1002/pc.25205>

23. Машков Ю.К. Трибофизика металлов и полимеров: монография. Омск: Изд-во ОмГТУ; 2013. 240 с.

[Mashkov Ju.K. *Tribophysics of metals and polymers: monograph*. Omsk: Izd-vo OmGTU; 2013. 240 p. (In Russ.)]

24. Jiang B., Zhu A., Zhang C., Li Y. Interface enhancement between polytetrafluoroethylene and glass fibers modified with a titanate coupler. *Journal of Applied Polymer Science*. 2017;134(14). <https://doi.org/10.1002/app.44668>

25. Zhang K., Ji X., Mi Y., Gao L., Wang T. Effects of carbon fibers with different particle sizes on the physical properties of MoS₂-filled PTFE composites. *Philosophical Magazine Letters*. 2021;101(7):277–286. <https://doi.org/10.1080/09500839.2021.1917780>

26. Охлопкова А.А., Васильев А.П., Стручкова Т.С., Алексеев А.Г., Гракович П.Н. Влияние углеродных волокон и дисульфида вольфрама на свойства и структуру политетрафторэтилена. *Полимерные материалы и технологии*. 2018;4(3):26–34.

[Okhlopova A.A., Vasilev A.P., Struchkova T.S., Alekseev A.G., Grakovich P.N. Influence of carbon fibers and tungsten disulfide on the properties and structure of polytetrafluoroethylene. *Polymer Materials and Technologies*. 2018;4(3):26–34. (In Russ.)]

27. Song F., Wang Q., Wang T. Effects of glass fiber and molybdenum disulfide on tribological behaviors and PV limit of chopped carbon fiber reinforced Polytetrafluoroethylene composites. *Tribology International*. 2016(104):392–401. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.01.015>

28. Homayoun M.-R., Golchin A., Emami N. Effect of hygrothermal ageing on tribological behaviour of PTFE-based composites. *Lubricants*. 2018;6(4):103. <https://doi.org/10.3390/lubricants6040103>

Об авторах

ВАСИЛЬЕВ Андрей Петрович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Researcher ID: R-8924-2016, <https://orcid.org/0000-0001-7699-533X>, e-mail: gtvap@mail.ru

СТРУЧКОВА Татьяна Семеновна, кандидат технических наук, доцент, Researcher ID: E-5047-2014, <https://orcid.org/0000-0002-6469-1491>, e-mail: sts_23@mail.ru

ЛАЗАРЕВА Надежда Николаевна, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, зав. лаб. Researcher ID: E-5063-2014, <https://orcid.org/0000-0001-5090-0793>, e-mail: lazareva-nadia92@mail.ru

НИКИТИНА Айгылаана Васильевна, студент, e-mail: nikitina.aigylaana@mail.ru

АЛЕКСЕЕВ Алексей Гаврильевич, старший преподаватель, Researcher ID: E-8150-2014, <http://orcid.org/0000-0001-5148-2837>, e-mail: alexalekseev.z@gmail.com

Аффилиация

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Институт естественных наук, 677000, г. Якутск, ул. Белинского, 58, Российская Федерация

About the authors

VASILEV, Andrey Petrovich, Cand. Sci. (Engineering), Senior Researcher, Researcher ID: R-8924-2016, <https://orcid.org/0000-0001-7699-533X>, e-mail: gtvap@mail.ru

STRUCHKOVA, Tatyana Semenovna, Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor, Researcher ID: E-5047-2014, <https://orcid.org/0000-0002-6469-1491>, e-mail: sts_23@mail.ru

А. П. Васильев и др. ♦ Влияние дисульфида молибдена и углеродных волокон на свойства и структуру...

LAZAREVA, Nadezhda Nikolaevna, Cand. Sci. (Engineering), Leading Researcher, Head of the Laboratory, Researcher ID: E-5063-2014, <https://orcid.org/0000-0001-5090-0793>, e-mail: lazareva-nadia92@mail.ru

NIKITINA, Aigylaana Vasilievna, Student, e-mail: nikitina.aigylaana@mail.ru

ALEKSEEV, Alexsey Gavrilievich, Senior Lecturer, Researcher ID: E-8150-2014, <https://orcid.org/0000-0001-5148-2837>, e-mail: alexalekseev.z@gmail.com

Affiliation

Ammosov North-Eastern Federal University, Institute of Natural Science, 58 Belinsky st., Yakutsk 677000, Russian Federation

Поступила в редакцию / Submitted 23.07.2022

Поступила после рецензирования / Revised 15.09.2022

Принята к публикации / Accepted 12.10.2022